Chapitre 3 : État d'équilibre d'un système chimique

1. Quotient de réaction

1.1. Définition

Considérons la réaction chimique en solution aqueuse :

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D.$$

Définition

Le quotient de réaction associé à cette équation est défini par :

$$\boxed{Q_r = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}}$$

Remarque

- Le quotient de réaction Q_r est sans unité.
- Les concentrations molaires sont exprimées en $\mathrm{mol\,L^{-1}}$.
- Seules les espèces dissoutes interviennent dans l'expression de Q_r.
- Le solvant eau, les solides purs et les gaz non dissous n'interviennent pas dans l'expression.

1.2. Exemples

1.2.1. Autoprotolyse de l'eau

$$2\,H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HO^-(aq)$$

$$\boxed{Q_r = [H_3O^+][HO^-]}$$

1.2.2. Réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau

$$CH_3COOH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

$$\boxed{Q_r = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}}$$

1.2.3. Précipitation de l'iodure de plomb

$$Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq) \rightleftharpoons PbI_2(s)$$

$$\boxed{Q_r = \frac{1}{[Pb^{2+}][I^-]^2}}$$

2. Constante d'équilibre

2.1. Quotient initial

À l'état initial, le quotient de réaction vaut :

$$\boxed{Q_{r,i} = \frac{[C]_i^c[D]_i^d}{[A]_i^a[B]_i^b}}$$

Sa valeur dépend de la composition initiale du système chimique.

2.2. Définition de la constante d'équilibre

Définition

À l'équilibre chimique, le quotient de réaction prend une valeur constante appelée **constante d'équilibre**, notée K :

$$\boxed{K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[C]_\text{e}^c[D]_\text{e}^d}{[A]_\text{e}^a[B]_\text{e}^b}}$$

Propriété

- Pour une équation chimique donnée, K ne dépend que de la température.
- K ne dépend pas de la composition initiale du système.
- La valeur de K dépend de l'écriture de l'équation chimique.
- Si $K > 10^4$, la transformation est considérée comme pratiquement totale dans le sens direct.
- Si $K < 10^{-4}$, la transformation est considérée comme pratiquement totale dans le sens inverse.

3. Critère d'évolution spontanée

Lorsqu'un système chimique n'est pas à l'équilibre, il évolue spontanément vers l'état d'équilibre.

Méthode

Pour prévoir le sens d'évolution spontanée :

1. calculer le quotient initial $Q_{r,i}$;
2. comparer $Q_{r,i}$ à la constante d'équilibre K.

Propriété

$$\begin{aligned} Q_{r,i} < K &\implies \text{évolution dans le sens direct,} \\ Q_{r,i} = K &\implies \text{système à l'équilibre,} \\ Q_{r,i} > K &\implies \text{évolution dans le sens inverse.} \end{aligned}$$

Remarque

À l'équilibre, la composition macroscopique ne varie plus, mais les réactions directe et inverse continuent à la même vitesse. L'équilibre chimique est donc **dynamique**.

4. Application : acide éthanoïque et eau

Application – Détermination de K et du taux d'avancement final

On considère, à 25 °C, une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration : $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$ et de volume : $V = 1{,}0\,\text{L}$..
La conductivité de la solution vaut : $\sigma = 1{,}6 \times 10^{-2}\,\text{S}\,\text{m}^{-1}$.
Les conductivités molaires ioniques sont : $\lambda(H_3O^+) = 35 \times 10^{-3}\,\text{S}\,\text{m}^2\,\text{mol}^{-1}$ et $\lambda(CH_3COO^-) = 4{,}1 \times 10^{-3}\,\text{S}\,\text{m}^2\,\text{mol}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau.
2. Dresser le tableau d'avancement.
3. Établir l'expression de K en fonction de C et de $[H_3O^+]_e$.
4. Établir l'expression de K en fonction de C et du taux d'avancement final τ.
5. Exploiter la conductivité pour déterminer K et τ.

Exemple

Correction

La réaction est : $CH_3COOH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$

Le tableau d'avancement s'écrit :

	H_3COOH + H_2O		⇄	H_3O^+ +	CH_3COO^-
Etat initial	$C.V$	en excès		0	0
Etat intermédiaire	$C.V - x$	en excès		x	x
Etat final	$C.V - x_f$	en excès		x_f	x_f
	$C.V(1-\tau)$			$\tau.C.V$	$\tau.C.V$

Comme : $x_{\max} = CV$ et $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$,

On obtient : $x_f = \tau CV$.

À l'équilibre : $[H_3O^+]_e = [CH_3COO^-]_e = \dfrac{x_f}{V}$ et $[CH_3COOH]_e = C - \dfrac{x_f}{V}$.

Ainsi : $K = \dfrac{[H_3O^+]_e^2}{C - [H_3O^+]_e}$

Or : $[H_3O^+]_e = \tau C$.

Donc : $K = \dfrac{C\tau^2}{1-\tau}$

La conductivité de la solution vaut : $\sigma = \lambda(H_3O^+)[H_3O^+]_e + \lambda(CH_3COO^-)[CH_3COO^-]_e$.

Comme les deux concentrations sont égales : $\sigma = [H_3O^+]_e \left[\lambda(H_3O^+) + \lambda(CH_3COO^-)\right]$.

D'où : $[H_3O^+]_e = \dfrac{\sigma}{\lambda(H_3O^+) + \lambda(CH_3COO^-)}$.

Application numérique :

$[H_3O^+]_e = \dfrac{1,6 \times 10^{-2}}{(35 + 4,1) \times 10^{-3}} = 4,1 \times 10^{-1}\ \text{mol m}^{-3}$.

Ainsi : $[H_3O^+]_e = 4,1 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$.

La constante d'équilibre vaut alors : $K = \dfrac{(4,1 \times 10^{-4})^2}{1,0 \times 10^{-2} - 4,1 \times 10^{-4}}$

soit : $K \simeq 1,75 \times 10^{-5}$

Le taux d'avancement final est : $\tau = \dfrac{[H_3O^+]_e}{C} = \dfrac{4,1 \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-2}} = 4,1 \times 10^{-2}$.

Donc : $\tau \simeq 4,1\%$

La transformation n'est donc pas totale.

À retenir

Notion	Résultat essentiel
Quotient de réaction	$Q_r = \dfrac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$
Constante d'équilibre	$K = Q_{r,\text{éq}}$
Sens direct	$Q_{r,i} < K$
Équilibre	$Q_{r,i} = K$
Sens inverse	$Q_{r,i} > K$
Acide éthanoïque	$K = \dfrac{[\text{H}_3\text{O}^+]_\text{e}^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]_\text{e}}$
Lien avec τ	$K = \dfrac{C\tau^2}{1-\tau}$