

CHAPITRE 04 : ETAT D'EQUILIBRE D'UN SYSTEME CHIMIQUE

I. DE QUOI ON PARLE

On a mis en évidence dans le chapitre précédent qu'une transformation chimique n'était pas toujours totale. On a caractérisé ces transformations limitées par le taux d'avancement final, égal à un pour une transformation totale et inférieur à un pour une transformation limitée. Comme on l'a vu au T.P.3, le taux d'avancement final de la transformation *dépend* de la composition initiale du système chimique ; ce *n'est pas* une grandeur caractéristique de la transformation chimique.

On cherchera dans ce chapitre une relation permettant de *prévoir* l'état final d'un système chimique dans lequel se déroule une transformation limitée : cette relation est liée à une quantité appelée *quotient de réaction*.

II. QUOTIENT DE REACTION

1. Définition

Soit une réaction quelconque $aA + bB = cC + dD$

Le *quotient de réaction* est un nombre *sans dimension* défini par la relation :

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

Les concentrations des espèces évoluant au cours de la transformation, le quotient de réaction évolue lui aussi. Dans l'état initial, si il n'y a pas de produits présents, le quotient de réaction est nul.

Le quotient de réaction dépend de l'avancement de la transformation.

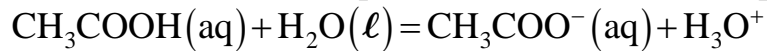
2. Cas des solutions aqueuses

L'eau étant le solvant, la quantité d'eau présente dans une solution aqueuse est toujours très supérieure à la quantité des solutés qui y sont dissous. Elle ne varie donc pas au cours d'une transformation chimique. Dans un litre, il y a :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1000}{18,0} = 55,6 \text{ mol H}_2\text{O}$$

quel que soit l'avancement du système. Par convention, **le solvant n'intervient donc pas dans le quotient de réaction**, même si il figure dans l'équation de réaction.

Exemple : Dans le cas de l'acide éthanoïque vu en TP et dans le chapitre précédent :

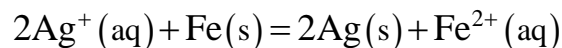
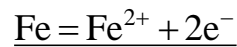
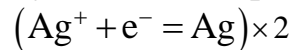


$$\text{d'où : } Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

3. Cas des systèmes comportant des solides

Les espèces solides ne sont pas en solution, leur concentration n'a donc aucune signification. **Les espèces solides ne figurent pas dans le quotient de réaction.**

Prenons l'exemple la réaction d'oxydation du fer par les ions argent :

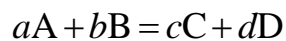


$$\text{Le quotient de réaction s'écrit alors : } Q_r = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

III. ETAT FINAL D'UN SYSTEME CHIMIQUE

1. Quotient de réaction à l'équilibre

Soit la réaction quelconque



Si les produits *C* et *D* ne sont pas présents initialement, le quotient de réaction est nul dans l'état initial :

$$Q_{r,i} = 0$$

Puis, au fur et à mesure que l'avancement augmente et donc que des réactions ont lieu dans le système, la concentration des produits augmente et la concentration des réactifs diminue : le quotient de réaction augmente.

Une fois l'état d'équilibre atteint, autant de réactions se déroulent dans le système dans les deux sens : les concentrations n'évoluent plus. Le quotient de réaction $Q_{r,\text{éq}}$ a donc atteint une valeur constante. Les chimistes Günter et Waage ont vérifié expérimentalement que la valeur dans l'état d'équilibre du quotient de réaction, pour une transformation donnée, est indépendante de la composition initiale du système. $Q_{r,\text{éq}}$ est donc la grandeur physique adéquate pour étudier les transformations limitées : sa valeur à elle seule caractérise l'état d'équilibre du système.

Dans l'état d'équilibre d'un système, le quotient de réaction $Q_{r,\text{éq}}$ prend une valeur indépendante de la composition initiale et des autres espèces chimiques en présence :

$$Q_{r,\text{éq}} = K(T)$$

K est appelée la *constante d'équilibre* de la réaction considérée, elle ne dépend que de la température. Cette loi expérimentale de Günter et Waage est parfois appelée « loi d'action de masse ».

2. Exemples

2.1. En oxydoréduction

Soit la réaction d'oxydoréduction entre le fer solide et les ions cuivre II :

	$\text{Fe(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$			
EI	exc	n	0	0
EF	exc	$n - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

La constante d'équilibre de cette réaction est $K = 2 \times 10^7$.

Immergeons un clou en fer dans $V = 50$ mL d'une solution de sulfate de cuivre de concentration $c = 1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹.

Le quotient de réaction s'écrit :
$$Q_r = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

et on sait qu'il prend dans l'état d'équilibre la valeur $Q_{r,\text{éq}} = K$. En injectant les expressions des concentrations en fonction de l'avancement :

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}} = \frac{x_{\text{éq}}/V}{(n - x_{\text{éq}})/V} = \frac{x_{\text{éq}}}{n - x_{\text{éq}}} = K$$

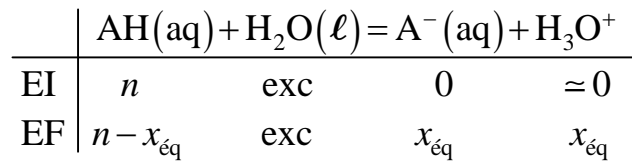
La seule inconnue de cette équation étant l'avancement final, on peut en déduire l'état final du système :

$$x_{\text{éq}} = K(n - x_{\text{éq}}) \Leftrightarrow x_{\text{éq}} = \frac{K}{K+1}n$$

Comme K est de l'ordre de 10^7 , il faudrait un calcul à 7 chiffres significatifs pour distinguer K de $K+1$: on a donc avec une très bonne approximation $x_{\text{éq}} = n = x_{\text{max}}$. La transformation peut donc être considérée comme totale dans cet exemple. Nous reviendrons là-dessus un peu plus loin dans le cours. Noter cependant que la démarche empruntée ici permet dans le cas général de prédire l'état final d'une transformation limitée lorsque la constante d'équilibre et la composition initiale du système sont connues. Passons maintenant à un autre exemple, pour lequel la transformation ne sera pas quasi-totale.

2.2. Réaction d'un acide avec l'eau

Rappelons la réaction d'un acide AH avec l'eau, déjà vue plusieurs fois :



Dans le cas de l'acide éthanoïque, la constante d'équilibre est $K = 1,6 \times 10^{-5}$. Soit un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution de concentration apportée en acide $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Nous cherchons à déterminer l'état final.

Appliquons pour cela la loi des équilibres chimiques, en remplaçant dans le quotient de réaction les concentrations par leurs expressions en fonction de l'avancement :

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} = \frac{(x_{\text{éq}}/V)^2}{(n - x_{\text{éq}})/V} = K$$

Cette relation est une équation du deuxième degré pour l'avancement à l'équilibre :

$$Q_{r,\text{éq}} = K \Leftrightarrow \frac{x_{\text{éq}}^2}{V^2} = \frac{n \cdot K}{V} - \frac{x_{\text{éq}} \cdot K}{V} \Leftrightarrow \frac{1}{V^2} x_{\text{éq}}^2 + \frac{K}{V} x_{\text{éq}} - \frac{n \cdot K}{V} = 0$$

$$\Leftrightarrow a \cdot x_{\text{éq}}^2 + b \cdot x_{\text{éq}} + c = 0$$

On résout l'équation par la méthode habituelle, en gardant la seule solution physique (on doit avoir $0 \leq x_{\text{éq}} \leq x_{\text{max}}$) :

$$\Delta = b^2 - 4a \cdot c = 6,4 \times 10^{-4} \quad \Rightarrow \quad x_{\text{éq}} = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'état final est donc connu. On a en particulier :

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{1,3 \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-2}} = 1,3\% \quad \text{et} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = -\log \left(\frac{x_{\text{éq}}}{V} \right) = 2,9$$

3. Avancement dans l'état d'équilibre

La constante d'équilibre de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau est $K = 1,6 \times 10^{-4}$.

En mesurant l'avancement final d'une solution de volume 100mL de concentration en acide apportée $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, on trouve $x_f = 3,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$ (d'où $\tau = 3,9\%$)

Comparons à l'avancement final de la solution d'acide éthanoïque de même concentration calculé dans le paragraphe précédent : $x_f = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ($\tau = 1,3\%$)

On savait déjà que l'avancement final dépend de la composition initiale du système. Généralisons aux transformations limitées :

L'avancement final dépend de la composition initiale du système ainsi que de la constante d'équilibre de la réaction.

4. Transformations limitées et transformations totales

Retournons à la réaction générale d'équation $aA + bB = cC + dD$

Son quotient de réaction lorsque le système a atteint son état d'équilibre est :

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

4.1. Cas des transformations totales

Si la transformation étudiée est totale, la concentration du réactif limitant dans l'état final est nulle : $[A]_{\text{éq}} = 0$ ou $[B]_{\text{éq}} = 0$. Le quotient de réaction diverge donc dans l'état final : la constante d'équilibre d'une transformation totale est infinie.

4.2. Cas des transformations limitées

- Pour une transformation peu limitée, si τ est proche de 1, $[A]_{\text{éq}}$ ou $[B]_{\text{éq}}$ est faible, le quotient de réaction à l'équilibre et donc la constante d'équilibre sont grands. Lorsque la constante d'équilibre est suffisamment grande, on ne peut plus faire de distinction entre l'avancement final réel et l'avancement maximal : on peut donc considérer que la transformation est totale. C'était le cas dans l'exemple du paragraphe 2.1.

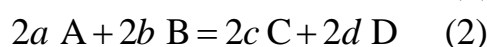
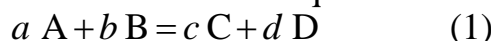
La valeur limite de K pour laquelle la transformation est totale dépend fortement des nombres stœchiométriques, mais on pourra retenir que, lorsque tous ces nombres sont égaux à un, la transformation est totale si $K \geq 10^5$.

- Pour une transformation très limitée, lorsque τ est sensiblement inférieur à 1, $[C]_{\text{éq}}$ et $[D]_{\text{éq}}$ sont faibles, le quotient de réaction à l'équilibre et donc la constante d'équilibre sont petits. Il faut alors trouver l'état final à l'aide de la constante d'équilibre, comme on l'a vu pour l'exemple du paragraphe 2.2.

5. Précautions à prendre lors de l'écriture de l'équation de réaction

5.1. Choix des nombres stœchiométriques

Les deux écritures de réaction suivantes sont équivalentes :



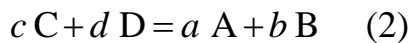
Les quotients de réaction correspondant s'écrivent :

$$Q_{r,\text{éq} 1} = \frac{[C]_{\text{éq}}^c \cdot [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b} \quad \text{et} \quad Q_{r,\text{éq} 2} = \frac{[C]_{\text{éq}}^{2c} \cdot [D]_{\text{éq}}^{2d}}{[A]_{\text{éq}}^{2a} \cdot [B]_{\text{éq}}^{2b}} = \left(\frac{[C]_{\text{éq}}^c \cdot [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b} \right)^2 = Q_{r,\text{éq} 1}^2$$

Le choix des nombres stœchiométriques influencent donc le quotient de réaction et la constante d'équilibre. On retiendra que *les constantes d'équilibre trouvées dans la littérature correspondent aux équations de réaction écrites avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.*

5.2. Choix du sens d'écriture de la réaction

La réaction pouvant se dérouler dans les deux sens pour une transformation limitée, les deux écritures suivantes sont équivalentes :



Les quotients de réaction correspondant s'écrivent :

$$Q_{r,\text{éq } 1} = \frac{[C]_{\text{éq}}^c \cdot [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b} \quad \text{et} \quad Q_{r,\text{éq } 2} = \frac{[A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b}{[C]_{\text{éq}}^c \cdot [D]_{\text{éq}}^d} = \frac{1}{Q_{r,\text{éq } 1}}$$

Ils sont donc inverses l'un de l'autre, ainsi que les constantes d'équilibre associées.

IV. EXEMPLE : SOLUBILITE DU CHLORURE D'ARGENT

1. Constante d'équilibre de la réaction de dissolution du chlorure d'argent

On donne la solubilité du chlorure d'argent $\text{AgCl}(s)$ à 25°C :

$$s = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cela veut dire qu'on peut dissoudre dans un litre d'eau une quantité $1,3 \times 10^{-5}$ mol de chlorure d'argent solide avant d'obtenir une solution saturée (l'excès de chlorure d'argent ne se dissout pas, il reste sous forme de dépôt solide).

Calculons la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de $\text{AgCl}(s)$, en prenant garde à écrire la réaction dans le sens de la dissolution :

		$\text{AgCl}(s) = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$		
E.I.	0	n_0	0	0
E.F.	x_f	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

À l'équilibre, la concentration des ions argent et chlorure est égale à s , donc : $x_f = s \cdot V$

D'où :

$$Q_{r,\text{éq}} = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = s^2 = 1,69 \times 10^{-10} = K$$

2. Solubilité du chlorure d'argent dans une solution de chlorure de sodium

Supposons maintenant qu'il y ait déjà des ions chlorures présents dans la solution lors de l'introduction du chlorure d'argent. On sait qu'à l'équilibre on aura

$$Q_{r,\text{éq}} = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = K = 1,69 \times 10^{-10}$$

Comme des ions chlorure sont présents initialement, on pourra dissoudre moins de solide avant que le produit $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}$ prenne la valeur K : la nouvelle solubilité s' du chlorure d'argent sera plus faible dans cette solution que dans l'eau pure.

À titre d'exemple, calculons la solubilité s' du chlorure d'argent dans une solution de chlorure de sodium de concentration $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$:

		AgCl(s)	$=$	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$+$	$\text{Cl}^-(\text{aq})$
E.I.	0	n_0		0		$c \cdot V$
E.F.	x_f	$n_0 - x_f$		x_f		$c \cdot V + x_f$

À l'équilibre, par définition de la solubilité : $x_f = s' \cdot V$

De plus, à l'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre de la réaction, qui ne dépend que de la température :

$$Q_{r,\text{éq}} = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = s' \cdot (c + s') = K$$

On obtient donc une équation du second degré qui nous permet de trouver l'état final en connaissant la constante d'équilibre :

$$s'^2 + c \cdot s' - c \cdot K = 0 \Rightarrow \Delta = c^2 + 4c \cdot K \Rightarrow \boxed{s' = 1,69 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}} \ll c$$

en gardant la solution positive pour s' .