

ETATS D'EQUILIBRE D'UN SYSTEME

1. CE QU'IL FAUT RETENIR DE L'ANNEE DERNIERE.

1.1. CONDUCTIVITE, CONDUCTIVITE IONIQUE.

De toutes ces formules vues l'année dernière, une seule est réellement rencontrée dans les sujets du bac:

La conductivité σ d'une solution contenant des ions X_i s'écrit:

$$\sigma = \sum \lambda_i \times [X_{i(aq)}] \quad \text{avec} \quad \lambda_i \text{ la conductivité molaire ionique de l'ion } X_i \text{ en } S.m^2.mol^{-1}$$

$[X_{i(aq)}]$ la concentration en $mol.m^{-3}$

1.2. EXERCICE D'APPLICATION.

Ex1. Soit une solution de bromure de sodium NaBr de concentration $c = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Ecrire la réaction de dissolution dans l'eau.
2. Calculer les concentrations molaires des ions solvatés en solution.
3. Calculer la conductivité de la solution.

Donnée: $\lambda_{Na^+} = 5,0 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$ - $\lambda_{Br^-} = 7,8 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$.

Ex2. On prépare une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 en dissolvant 3,55 g de ce composé dans l'eau pour obtenir 250 mL de solution.

1. Ecrire l'équation de dissolution.
2. Calculer la concentration molaire de la solution obtenue.
3. En déduire la concentration molaire des ions solvatés en solution.
4. Calculer la conductivité de la solution.

Donnée: $\lambda_{Na^+} = 5,0 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$ - $\lambda_{SO_4^{2-}} = 7,7 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$ $M(Na) = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(S) = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Ex3. L'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ est un solide ionique.

On prépare une solution d'hydroxyde de calcium en dissolvant 50 mg de ce composé solide dans un volume de 100 mL d'eau.

1. Quelle est la concentration molaire des ions solvatés en solution.
2. Calculer la conductivité de la solution.

Donnée: $\lambda_{Ca^{2+}} = 3,9 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$ - $\lambda_{HO^-} = 2,0 \times 10^{-2} S.m^2.mol^{-1}$ $M(Ca) = 40,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

2. SYSTEMES CHIMIQUES EN EQUILIBRE.

2.1. REACTIONS S'EFFECTUANT DANS LES DEUX SENS. SYMBOLISME D'ECRITURE.

Nous avons vu dans le Tp de chimie qu'une réaction chimique n'est pas toujours totale.

Lorsqu'une transformation chimique n'est pas totale, la réaction associée peut alors s'effectuer dans les deux sens. Une telle réaction porte alors le nom de réaction réversible.

Par exemple, la réaction entre l'acide acétique et l'eau est une réaction qui aboutit à la formation d'ions acétate et oxonium. Mais cette réaction peut se faire dans le sens inverse.

Depuis la classe de seconde, nous avons appris à modéliser une transformation chimique par une réaction représentée par une équation chimique utilisant le symbole \rightarrow

Définition.

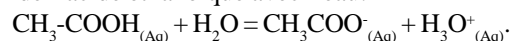
A partir de maintenant, toute réaction chimique pour laquelle l'avancement final est différent de l'avancement maximal, c'est-à-dire, toute réaction chimique pouvant se dérouler dans les deux sens, sera représentée par une équation chimique dont le symbole \rightarrow est remplacé par le signe =.

Remarque.

Le signe = a déjà été utilisé pour les demi-équations d'oxydoréduction et acido-basiques. La signification de ce symbole est ici la même.

Exemple.

Nous écrivons alors l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau:



Le signe = placé entre les deux membres signifie:

- que les nombres stoechiométriques sont correctement ajustés pour que soit réalisée la conservation des éléments et de la charge;
- que, lorsqu'on met en présence les constituants du système, la transformation peut s'effectuer spontanément dans un sens ou dans l'autre.

mais ne préjuge pas du sens dans lequel peut se dérouler la réaction.

Le sens de la réaction dépend des conditions initiales imposées au système chimique.

2.2. DEFINITIONS

Un système chimique, siège d'une transformation possible, est en équilibre si les concentrations de ses constituants restent constantes au cours du temps.

Pour une transformation non totale aboutissant à un état d'équilibre, on calcule:

- l'avancement final x_f (correspondant à l'état d'équilibre obtenu);
 - l'avancement maximale x_{max} égal à l'avancement que l'on obtiendrait si la transformation était totale (ce qui correspondrait à la disparition du réactif limitant);
 - le taux d'avancement final τ tel que $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$ où τ est un nombre sans unité compris entre 0 et 1.
- On exprime en général ce taux en %. Il indique quelle fraction du réactif limitant a réagi effectivement lors de la transformation.

- Si τ est:
- proche de 1, la transformation chimique est pratiquement totale;
 - proche de 0, il n'y a pratiquement pas de modification de l'état initial.

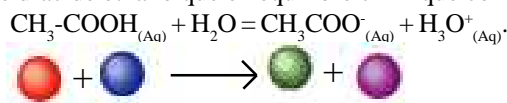
Remarque importante.

Pour la réaction d'un acide avec l'eau, nous avons vu en Tp, que le taux d'avancement final dépend:

- d'une part de la nature de l'acide (différence de comportement entre l'acide chlorhydrique et l'acide acétique);
- d'autre part de la concentration de l'acide (différence de comportement entre l'acide acétique de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

2.3. INTERPRETATION EN TERMES CINÉTIQUES.

Raisonnons sur la solution aqueuse d'acide éthanóïque en équilibre chimique correspond à la réaction:



Dans ce système où les concentrations ne varient pas, les réactions (dans un sens ou dans l'autre) sont-elles arrêtées ?

On a établi qu'il n'en est rien. Les molécules $\text{CH}_3\text{-COOH}_{(Aq)}$ et H_2O réagissent en même temps que les ions $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(Aq)}$ et $\text{H}_3\text{O}^+_{(Aq)}$ réagissent également. L'équilibre chimique résulte de l'égalité des vitesses de réaction de gauche à droite et de droite à gauche de sorte que, par exemple, en une durée donnée, il se forme autant d'ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(Aq)}$ par la première réaction qu'il s'en détruit par la deuxième. On peut dire également, que, pendant cette durée, les chocs efficaces entre entités réactives compensent exactement les chocs efficaces entre entités produites.

Lorsque l'équilibre chimique est atteint, il peut sembler que plus rien ne se passe. Or, au niveau microscopique, l'activité est intense....

3. LE QUOTIENT DE REACTION.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que lorsqu'une transformation chimique entre deux réactifs n'est pas totale, elle conduit à un état final appelé état d'équilibre.

Par exemple, si l'on fait réagir de l'acide acétique sur l'eau, l'état final du système comporte deux espèces chimiques supplémentaires, les ions acétate et les ions oxonium.

L'équation de la réaction correspondante s'écrit: $\text{CH}_3\text{-COOH}_{(Aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(Aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(Aq)}$.

Plusieurs questions se posent:

- peut-on prévoir les quantités de matière dans l'état final, connaissant les quantités de matière introduites dans l'état initial ?
- on considère un mélange constitué initialement d'acide acétique, d'ions acétate et d'ions oxonium en solution dans l'eau:
 - ce mélange est-il dans un état d'équilibre ?
 - sinon, dans quel sens va-t-il évoluer pour atteindre un état d'équilibre ?

Pour répondre à ces questions, nous utiliserons un «outil de calcul» appelé quotient de réaction.

Lorsqu'une réaction chimique peut se faire dans les deux sens, il lui correspond une grandeur, appelée quotient de réaction et notée Q_r , définie à partir des concentrations des espèces chimiques.

On considère la transformation chimique limitée mettant en jeu les espèces chimiques A, B, C et D susceptibles de conduire à l'équilibre chimique: $a A + b B = c C + d D$

Le quotient de réaction Q_r associé à l'équation de cette réaction est défini, pour un état quelconque du système, qu'il soit en équilibre ou hors d'équilibre, par la relation suivante:

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

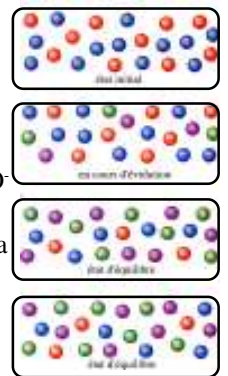
Pour des solutions diluées, [A], [B], [C] et [D] sont égales aux concentrations molaires en mol.L^{-1} .

Le quotient de réaction Q_r s'exprime sans unité.

Remarques:

Le quotient de réaction est attaché à une équation de réaction écrite dans un sens donné. Ce sont, en effet, les concentrations des corps situés dans le second membre de l'équation qui figurent au numérateur de Q_r , tandis que les concentrations des corps situés dans le premier membre de l'équation interviennent au dénominateur.

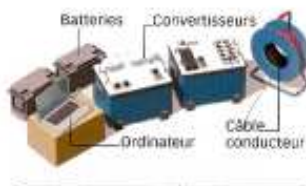
Par suite, si l'on inverse les deux membres de l'équation de la réaction considérée, l'expression du quotient de réaction Q_r est remplacée par son inverse.



LA CONDUCTIVITE REMPLACEE PAR L'IRM POUR TROUVER DE L'EAU.

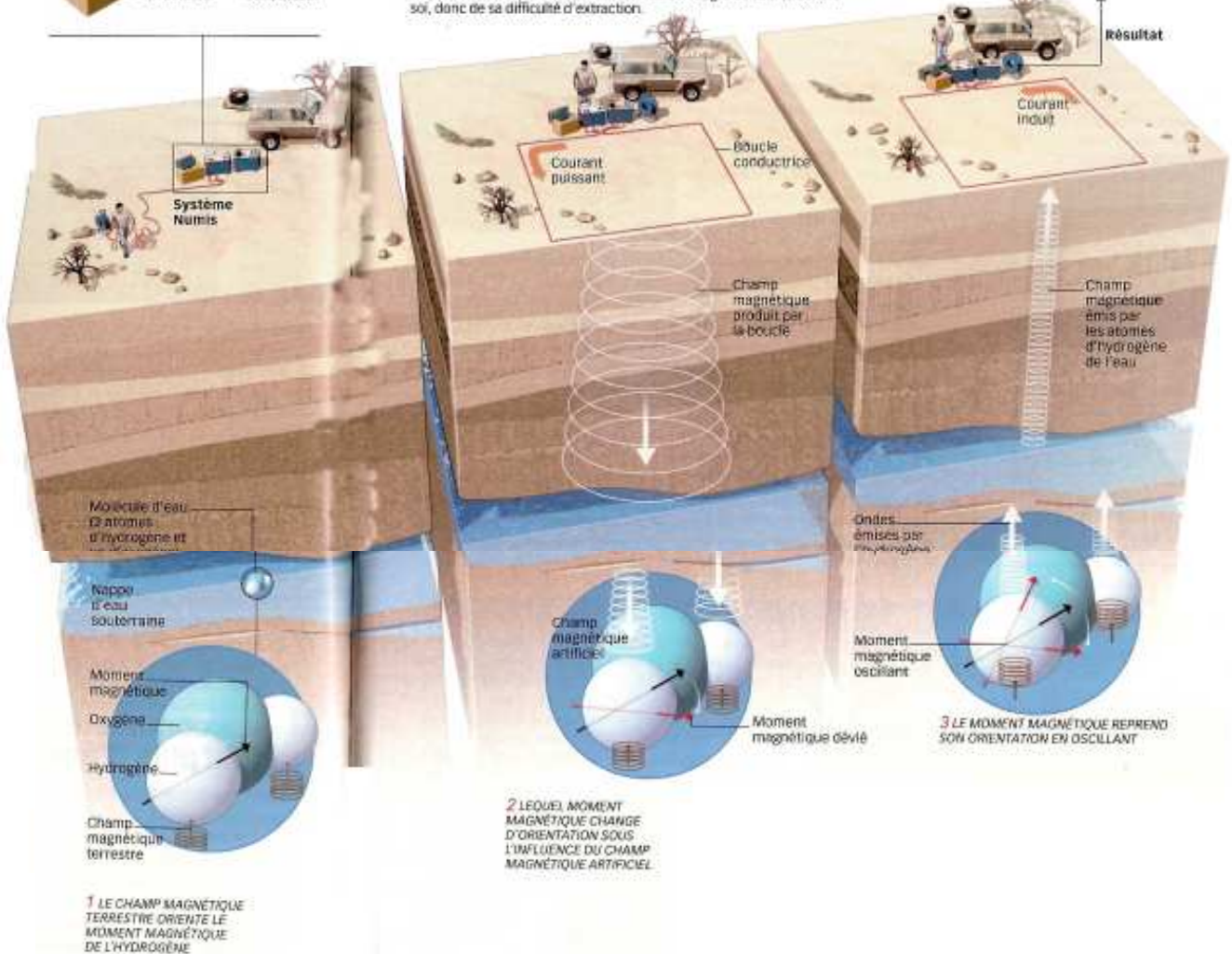
Pour trouver de l'eau, les hydrologues devaient soit forer en aveugle, soit jouer les détectives en étudiant les paramètres géologiques et géophysiques du terrain, tel **la conductivité du sol**: si un sol conduit l'électricité, c'est grâce aux sels dissous dans l'eau qu'il contient. Pourtant, même si la mesure de la conductivité reste la technique la plus utilisée par les hydrogéologues, elle n'est pas entièrement fiable puisque les paramètres mesurés ne concernent pas directement l'eau souterraine, mais tout le milieu poreux.

Voilà bien l'avantage de la résonance magnétique, car si l'on reçoit un signal, c'est obligatoirement parce qu'il y a de l'eau. Le principe repose sur les propriétés physiques des protons qui forment les noyaux d'hydrogène, composant essentiel de l'eau. Les protons des molécules d'eau souterraine sont excités par un signal électromagnétique. La coupure du courant provoque le retour à l'équilibre des protons, qui renvoient à leur tour un signal électromagnétique. Lequel est capté et traité par un ordinateur pour créer une image du sous-sol. Ceci dit, le procédé n'est pas parfait, car le signal émis par les protons est souvent très faible, il est donc souvent parasité par d'autres sources de champ électromagnétique. Ce procédé ne peut donc pas être utilisé là où s'exercent des champs électromagnétiques ou magnétiques importants: zones industrielles ou proches de lignes à haute tension, ou sols contenant des roches magnétiques (basaltes, magnétites, etc ...). Or, malheureusement, ce type de sol est courant en Afrique, justement là où les besoins en eau sont importants. On travaille en ce moment sur l'amélioration du rapport signal / bruit, afin de pouvoir enfin utiliser la résonance magnétique partout.



UN SONDAGE MAGNETIQUE DU SOUS-SOL

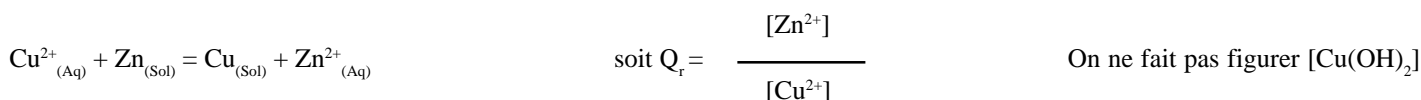
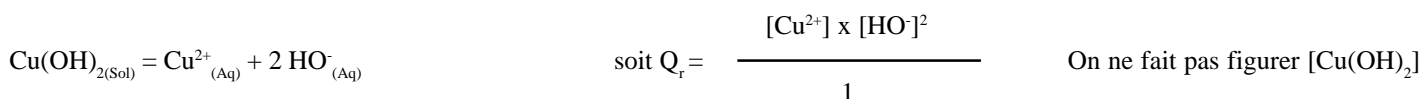
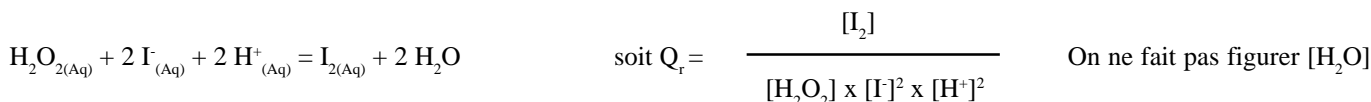
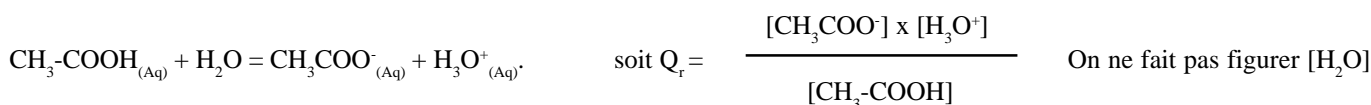
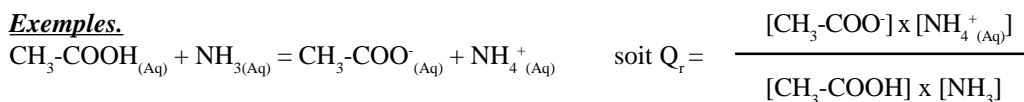
Le système Numis envoie un courant électrique dans une boucle posée sur le sol. Ceci produit un champ magnétique, qui va atteindre l'eau souterraine et réorienter le moment magnétique de ses atomes d'hydrogène. L'impulsion terminée, les noyaux d'hydrogène retrouvent leur orientation en renvoyant à leur tour des ondes. Ce signal, analysé par Numis, témoigne de la quantité d'eau présente, mais aussi de son degré de liberté dans le sol, donc de sa difficulté d'extraction.



Conventions.

- Les espèces A, B, C et D qui figurent dans la réaction considérée sont des molécules ou des ions en solution aqueuse.
- Si l'une des espèces est l'eau, c'est-à-dire le solvant, ou un solide, on convient de ne pas faire figurer $[H_2O]$ dans l'expression de Q_r , ni la concentration de ce soluté; elle est remplacée par le nombre 1 dans Q_r .

Exemples.



4. CONSTANTE D'EQUILIBRE ASSOCIEE A UNE EQUATION.

Définition:

On note $Q_{r Eq}$ la valeur que prend le quotient de réaction lorsque l'état d'équilibre du système chimique considéré est atteint.

Dans cet état d'équilibre, les concentrations molaires des différentes espèces ne varient plus; elles prennent des valeurs $[X]_{Eq}$ bien définies que l'on peut déterminer par diverses méthodes comme la conductimétrie.

Le quotient de réaction dans l'état d'équilibre est une valeur particulière que l'on note K. On a la relation:

$$K = Q_{r Eq} = \frac{[C]_{Eq}^c \times [D]_{Eq}^d}{[A]_{Eq}^a \times [B]_{Eq}^b}$$

Propriétés:

- La constante d'équilibre K est associée à l'équation d'une réaction donnée. Elle est spécifique de la réaction étudiée et se réfère à une équation écrite dans un sens donné.

Si on considère la transformation chimique entre les espèces C et D donnant les produits A et B: $c C + d D = a A + b B$

alors on aura la constante d'équilibre K' associée à cette équation:

$$K' = Q'_{r Eq} = \frac{[A]_{Eq}^a \times [B]_{Eq}^b}{[C]_{Eq}^c \times [D]_{Eq}^d} = \frac{1}{K}$$

Par conséquent, si la transformation associée à l'équation (1) est quasi totale, alors la transformation inverse est très limitée. La constante K est très grande et la valeur de K' est donc très faible.

- La constante d'équilibre ne dépend que de la température.
- La constante d'équilibre ne dépend pas de la composition initiale du système, ni de la façon dont l'équilibre est atteint (que l'on parte des espèces situées à droite ou à gauche du signe = dans l'équation de la réaction), ni des proportions dans lesquelles les réactifs sont mélangés.

5. LE TAUX D'AVANCEMENT FINAL DANS L'ETAT D'EQUILIBRE. (Voir Tp)

Le taux d'avancement final d'une réaction dépend:

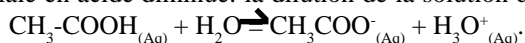
- de la constante d'équilibre de cette réaction.

Le taux d'avancement est d'autant plus élevé que la constante d'équilibre K est plus grande.

Pour une constante $K > 10^4$, on obtient $\tau > 99\%$; on considère alors que la transformation est quasi totale.

- de l'état initial du système.

On retrouve notamment l'observation faite dans le chapitre précédent, à savoir que le taux d'avancement final augmente lorsque la concentration initiale en acide diminue: la dilution de la solution d'acide éthanoïque favorise donc la réaction dans le sens direct.



Par conséquent, un acide faible d'autant plus dilué se comporte comme un acide fort...

Remarque importante: ce résultat n'est pas généralisable à toutes les réactions chimiques.