

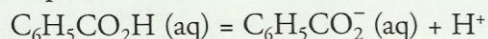
Chimie 5 : L'équilibre chimique

1. Qu'est-ce qu'une réaction acido-basique ?

1.1 Couples acide/base

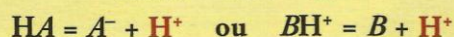
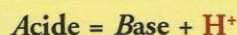
L'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$ (aq) étudié à l'activité préparatoire A, page 99 est susceptible de céder un proton H^+ . C'est un acide au sens de BRÖNSTED. L'ion benzoate $C_6H_5CO_2^-$ (aq) est susceptible de capter un proton H^+ . C'est une base au sens de BRÖNSTED.

Les espèces, acide benzoïque et ion benzoate, sont reliées par la demi-équation acido-basique :



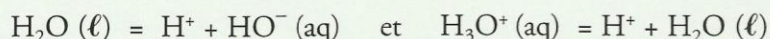
Elles sont conjuguées et constituent un couple acide/base [Doc. 1] :

- Toute espèce chimique, ionique ou moléculaire, susceptible de céder au moins un proton est un acide au sens de BRÖNSTED.
- Toute espèce chimique, ionique ou moléculaire, susceptible de capter au moins un proton est une base au sens de BRÖNSTED.
- Un couple acide/base, HA / A^- ou BH^+ / B , est défini par la demi-équation acido-basique :



L'eau est l'acide conjugué de l'ion hydroxyde HO^- dans le couple $H_2O (\ell) / HO^- (aq)$, et la base conjuguée de l'ion oxonium H_3O^+ dans le couple $H_3O^+ (aq) / H_2O (\ell)$. C'est un **amphotyle** ou une espèce **amphotère**.

Les demi-équations correspondantes s'écrivent :



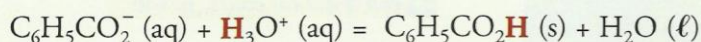
1.2 Réaction acido-basique

Interprétons les expériences de l'activité préparatoire A, page 99.

- Le dépôt blanc qui subsiste dans le tube T_1 montre que l'acide benzoïque est peu soluble* dans l'eau ($s = 2,4 \text{ g} \cdot L^{-1}$ à $25^\circ C$).

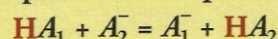
En revanche, la limpidité du tube T_2 indique que le benzoate de sodium est très soluble dans l'eau ($s = 650 \text{ g} \cdot L^{-1}$ à $25^\circ C$).

- Le solide blanc apparu lors de l'ajout de la solution d'acide chlorhydrique dans le tube T_2 est de l'acide benzoïque. Il se forme lors de la réaction entre l'ion benzoate et l'ion oxonium, selon l'équation :



Au cours de cette réaction, appelée réaction acido-basique, il y a transfert d'un proton de l'acide du couple $H_3O^+ (aq) / H_2O (\ell)$ vers la base du couple $C_6H_5CO_2H (aq) / C_6H_5CO_2^- (aq)$. Ce résultat est général :

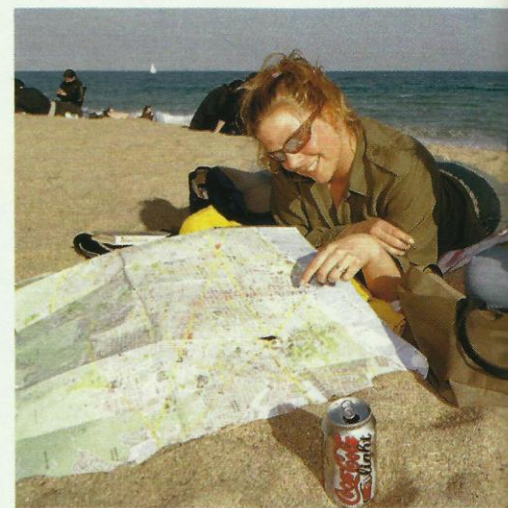
Toute réaction acido-basique met en jeu un transfert de protons H^+ de l'acide noté HA_1 du couple acido-basique HA_1 / A_1^- vers la base notée A_2^- d'un autre couple acido-basique HA_2 / A_2^- :



> Pour s'entraîner : Ex. 2

Acide	Base conjuguée
CH_3CO_2H acide acétique ou éthanoïque	$CH_3CO_2^-$ ion acétate ou éthanoate
HCO_2H acide formique ou méthanoïque	HCO_2^- ion formiate ou méthanoate
$C_6H_5CO_2H$ acide benzoïque	$C_6H_5CO_2^-$ ion benzoate
CO_2, H_2O dioxyde de carbone dissous	HCO_3^- ion hydrogénocarbonate
NH_4^+ ion ammonium	NH_3 ammoniac
$CH_3NH_3^+$ ion méthylammonium	CH_3NH_2 méthylamine

Doc. 1 Exemples de couples acide/base.



Doc. 2 L'acide benzoïque et l'ion benzoate contenus dans certaines boissons light jouent le rôle de conservateurs (codes E 210 et E 211).

L'expérience montre que les réactions acido-basiques sont instantanées.

2. Comment définir et mesurer le pH ?

2.1 Définition du pH

Les propriétés acide ou basique d'une solution aqueuse dépendent de la concentration en ion oxonium qui peut varier de quelques $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 10^{-14} ou $10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'utilisation de valeurs si différentes, et parfois très petites, n'est pas sans poser quelques problèmes. Aussi, en 1909, le chimiste danois S. SØRENSEN [Doc. 3] introduit, en utilisant la fonction mathématique logarithme décimal* (notée log), une nouvelle grandeur plus pratique : le pH.

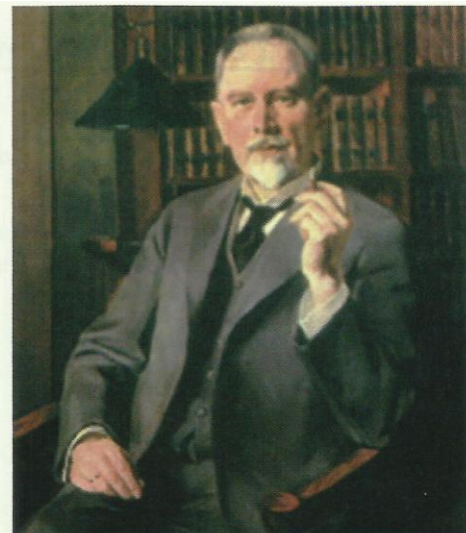
Pour des solutions diluées telles que : $[\text{H}_3\text{O}^+] \leq 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ le pH est défini par la relation :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Dans cette relation, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ représente le nombre qui mesure la concentration molaire en ions H_3O^+ exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Cette relation est équivalente à :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



Doc. 3 Søren SØRENSEN (1868-1939), chimiste danois, proposa l'utilisation d'une échelle logarithmique et définit ainsi le pH.

Activité 1

Comment utiliser une calculatrice pour calculer le pH ou la concentration en ions H_3O^+ d'une solution aqueuse ?

On dispose de quatre solutions aqueuses A, B, C et D. Les concentrations en ions H_3O^+ dans les solutions A et B valent respectivement :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_A = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+]_B = 4,8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Les pH des deux solutions C et D valent respectivement :

$$\text{pH}_C = 3,4 \text{ et } \text{pH}_D = 9,8$$

1. Quels sont les pH des solutions A et B ?
2. Quelles sont les concentrations en ions H_3O^+ des solutions C et D ?
3. Comment varie la concentration en ions oxonium lorsque le pH augmente ? Justifier la réponse.

> Exploitation

- Pour déterminer le pH des solutions, on utilise la touche **LOG** de la calculatrice [Doc. 4]. On obtient alors : $\text{pH}_A = 3,0$ et $\text{pH}_B = 4,3$.
- Pour déterminer la concentration en ions oxonium, on utilise la touche **10^x** de la calculatrice [Doc. 4]. On obtient ainsi : $[\text{H}_3\text{O}^+]_C = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_D = 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- D'après les résultats précédents, on constate que [Doc. 5] :

La concentration en ions H_3O^+ diminue lorsque le pH augmente et inversement.

Cela est dû au fait que la fonction log est une fonction croissante.

Soit deux solutions A et B telles que $[\text{H}_3\text{O}^+]_A > [\text{H}_3\text{O}^+]_B$; alors :

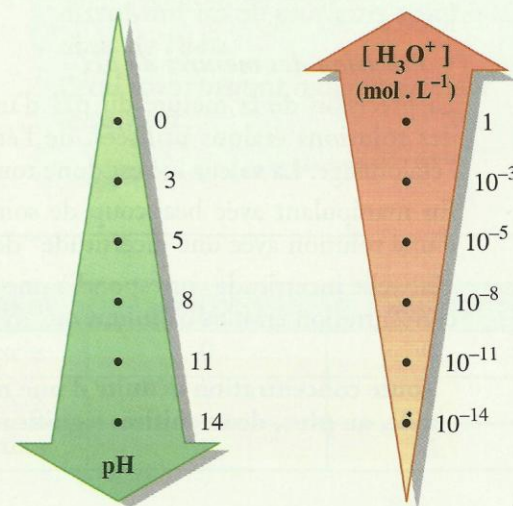
$$\log[\text{H}_3\text{O}^+]_A > \log[\text{H}_3\text{O}^+]_B$$

En prenant l'opposé, il vient :

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+]_A < -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_B \text{ soit : } \text{pH}_A < \text{pH}_B$$



Doc. 4 Les touches LOG et 10^x permettent respectivement le calcul du pH et de la concentration en ions oxonium.



Doc. 5 Échelle de pH et échelle de concentration en ions oxonium.

Exercice d'entraînement 1

pH et $[H_3O^+]$

On considère trois solutions A, B, et C de pH respectifs $pH_A = 3,2$; $pH_B = 5,6$; $pH_C = 8,3$.

Sans utiliser de calculatrice, attribuer à chaque solution la valeur correcte de la concentration en ions oxonium exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$5,0 \times 10^{-9}$; $6,3 \times 10^{-4}$; $2,5 \times 10^{-6}$.

On constate que : $pH_A < pH_B < pH_C$.

Or, lorsque le pH augmente, la concentration en ions oxonium diminue. On en déduit :

$$[H_3O^+]_A > [H_3O^+]_B > [H_3O^+]_C$$

En conséquence : $[H_3O^+]_A = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[H_3O^+]_B = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H_3O^+]_C = 5,0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.2 Mesure du pH

Une détermination approchée du pH peut être obtenue à l'aide d'un papier pH. Pour effectuer une mesure plus précise, on utilise un pH-mètre.

• Description du pH-mètre

Un pH-mètre se compose d'une sonde de mesure reliée à un voltmètre électronique gradué en unité de pH. La sonde de mesure est constituée d'une électrode de verre et d'une électrode de référence combinées [Doc. 6]. La tension U qui apparaît aux bornes de la sonde plongée dans une solution est une fonction affine de son pH : $U = a - b \text{ pH}$.

a et b sont des coefficients positifs qui dépendent de la température et de l'état des électrodes.

Il est nécessaire d'étalonner un pH-mètre avant toute mesure.

• Étalonnage du pH-mètre

Il nécessite la connaissance de la température des solutions étudiées et l'utilisation d'une (ou deux) solution(s) étalon*, de pH connu [Doc. 7].

La fiche technique fournie avec le pH-mètre précise comment l'étalonner.

• Mesure du pH

La sonde doit être rincée à l'eau distillée, puis plongée dans la solution étudiée. Après agitation et stabilisation de la mesure, la valeur du pH est relevée.

• Précision des mesures de pH

La précision de la mesure du pH d'une solution dépend de la fraîcheur des solutions étalons utilisées, de l'état de la sonde et de la qualité de l'étalonnage. La valeur lue est donc toujours entachée d'erreur.

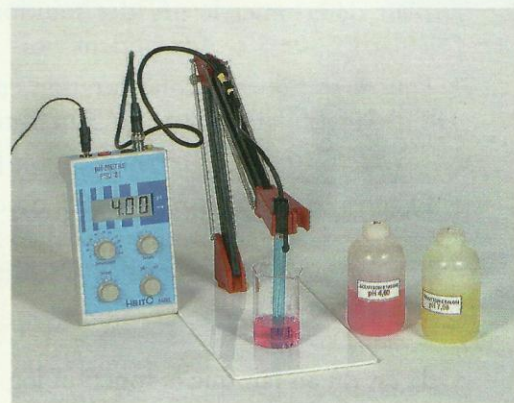
En manipulant avec beaucoup de soin, il est possible de mesurer le pH d'une solution avec une incertitude* de 0,05.

Une telle incertitude correspond à une précision* de l'ordre de 10 % sur la concentration en ions oxonium qui en est déduite.

Toute concentration déduite d'une mesure de pH devra être exprimée avec, au plus, deux chiffres significatifs.



Doc. 6 Sonde de mesure du pH.



Doc. 7 pH-mètre et solutions étalons.

> Pour s'entraîner : Ex. 6

3. Une transformation chimique est-elle toujours totale ?

3.1 Avancement final et avancement maximal

Activité 2

L'avancement final est-il toujours maximal ?

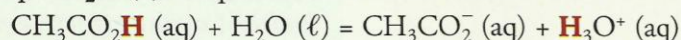
Dans une fiole jaugée de volume $V_0 = 500,0 \text{ mL}$, partiellement remplie d'eau distillée, verser avec précaution un volume $V = 1,00 \text{ mL}$ d'acide éthanóïque (ou acétique) pur $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ noté HA , puis compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser la solution obtenue.

Mesurer son pH [Doc. 8].

1. Écrire l'équation de la réaction acido-basique qui se produit entre l'acide éthanóïque et l'eau.
2. Déterminer, à l'aide des données figurant au document 9, la quantité initiale d'acide éthanóïque.
3. En déduire l'avancement maximal de la réaction.
4. À l'aide de la valeur du pH, déterminer l'avancement final.
5. Comparer les avancements maximal et final.

> Exploitation

- Lors de la réaction acido-basique, il y a transfert de proton de l'acide du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq})$ vers la base du couple $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) / \text{H}_2\text{O} (\ell)$. L'équation de la réaction s'écrit donc :



- La quantité initiale d'acide éthanóïque vaut : $n_i = \frac{m_i}{M}$

En utilisant la masse volumique* μ et la densité* d de l'acide éthanóïque, ainsi que la masse volumique μ_0 de l'eau, on peut écrire :

$$m_i = \mu \cdot V \quad \text{et} \quad \mu = d \cdot \mu_0 \quad \text{d'où} : \quad n_i = \frac{d \cdot \mu_0 \cdot V}{M}$$

Soit, avec $\mu_0 = 1,00 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$:

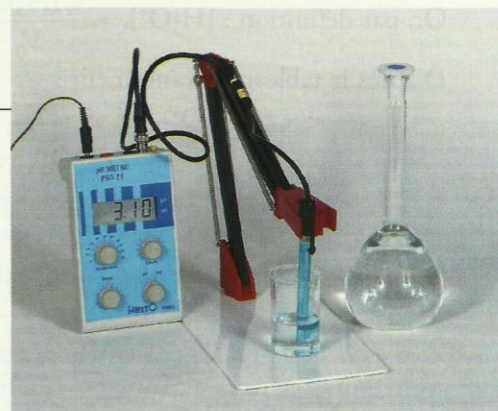
$$n_i = \frac{1,05 \times 1,00 \times 10^3 \times 1,00 \times 10^{-3}}{60,05} = 0,0175 \text{ mol}$$

- L'eau est l'un des deux réactifs mais aussi le solvant : c'est donc le réactif en excès. L'acide éthanóïque est alors le réactif limitant. Il est possible de dresser le tableau d'avancement suivant :

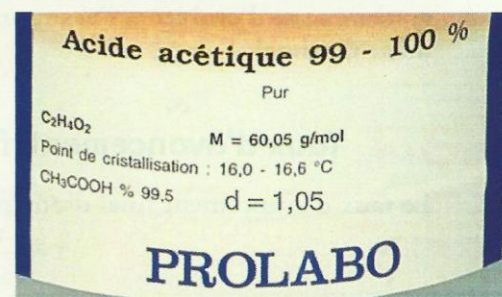
Équation de la réaction					
État	Avancement	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$
initial	0	n_i	excès	0	0
en cours de transformation	x	$n_i - x$	excès	x	x
final	x_f	$n_i - x_f$	excès	x_f	x_f

L'avancement maximal x_{max} est obtenu lorsque le réactif limitant a entièrement disparu.

Dans ce cas : $n_i - x_{\text{max}} = 0$ soit : $x_{\text{max}} = n_i = 0,0175 \text{ mol}$



Doc. 8 Mesure du pH de la solution.



Doc. 9 Flacon d'acide éthanóïque ou acétique.

Une solution aqueuse s'obtient en dissolvant un ou plusieurs solutés dans de l'eau.

L'eau, constituant majoritaire, est le solvant.

- Les réactions acido-basiques étant instantanées lorsqu'on mesure le pH de la solution, l'état final du système est déjà atteint.

La relation $[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ permet de calculer la concentration finale en ions H_3O^+ : $[H_3O^+]_f = 10^{-3,10} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Or, par définition : $[H_3O^+]_f = \frac{n_f(H_3O^+)}{V_0}$

D'après le tableau d'avancement :

$$x_f = n_f(H_3O^+) \quad \text{d'où :} \quad x_f = n_f(H_3O^+) = [H_3O^+]_f \cdot V_0$$

soit : $x_f = 7,9 \times 10^{-4} \times 0,500 = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

- L'avancement final est inférieur à l'avancement maximal :

$$x_f < x_{\max}$$

Dans l'état final, la quantité d'acide éthanóïque vaut :

$$n_f(HA) = n_i - x_f = 0,0175 - 4,0 \times 10^{-4} = 0,0171 \text{ mol}$$

Le réactif limitant n'a pas entièrement disparu. La transformation étudiée n'est donc pas totale. Tous les réactifs et produits sont simultanément présents dans l'état final.

Une transformation chimique n'est pas toujours totale.

Dans ce cas, aucun des réactifs n'a totalement disparu lorsque le système cesse d'évoluer et l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal.

Dans l'état initial, les grandeurs caractérisant le système sont affectées de l'indice *i*.

Dans l'état final, elles sont affectées de l'indice *f*.

3.2 Taux d'avancement final

Le taux d'avancement final d'une réaction, noté τ , vaut :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

τ est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1 :

si $\tau = 0$, la réaction n'a pas lieu ; si $\tau = 1$, la réaction est totale.

Dans le cas précédent, $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{4,0 \times 10^{-4}}{0,0175} = 2,3 \times 10^{-2}$ soit 2,3 %.

Cela signifie que 2,3 % d'acide éthanóïque ont réagi avec l'eau.

Ce taux d'avancement final est peu élevé : on dit que la réaction est peu avancée ou très limitée.

Le taux d'avancement final représente la fraction de réactif limitant ayant effectivement réagi.

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

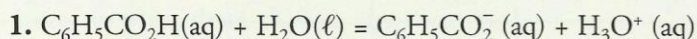
τ , prononcé tau, est la 19^e lettre de l'alphabet grec.

Exercice d'entraînement 2

Solution d'acide benzoïque

Une solution d'acide benzoïque, $C_6H_5CO_2H(aq)$, de volume V et de concentration molaire apportée* $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, a un pH égal à 3,6.

- Écrire l'équation de la réaction entre l'acide et l'eau.
- Calculer le taux d'avancement final de cette réaction. Commenter la valeur trouvée.



2. Par définition : $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$

Or : $x_f = n_f(H_3O^+) = [H_3O^+]_f \cdot V$

et, comme l'acide benzoïque constitue le réactif limitant, on a : $x_{\max} = n_i(C_6H_5CO_2H) = C \cdot V$

On en déduit :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[H_3O^+]_f \cdot V}{C \cdot V} = \frac{[H_3O^+]_f}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}$$

$\tau = 0,25$ soit : 25 %

Cela signifie que 25 % d'acide benzoïque ont réagi avec l'eau. La réaction est limitée.

Pour s'entraîner : Ex. 9

4. Comment définir l'état d'équilibre d'un système chimique ?

4.1 Sens d'évolution d'un système chimique

Activité 3

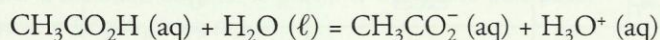
Un système chimique évolue-t-il toujours dans le même sens ?

- Préparer une solution aqueuse S d'acide éthanóïque à la concentration $C_i = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par dissolution d'acide éthanóïque dans de l'eau pure. Verser, dans deux béchers A et B , un même volume $V_i = 20 \text{ mL}$ de solution S . Mesurer le pH_i [Doc. 10 a].
- Ajouter avec précaution deux gouttes d'acide éthanóïque pur dans le bécher A . Après agitation, mesurer le pH_A de la solution obtenue [Doc. 10 b].
- Ajouter environ $0,5 \text{ g}$ d'éthanoate de sodium solide dans le bécher B . Après agitation, mesurer le pH_B de la solution obtenue [Doc. 10 c].

1. Écrire l'équation de la réaction acido-basique qui a eu lieu lors de la préparation de la solution S .
2. Dans quel sens le système chimique contenu dans le bécher A a-t-il évolué ?
3. Dans quel sens le système chimique contenu dans le bécher B a-t-il évolué ?
4. Comparer les deux sens d'évolution.

> Exploitation

- La valeur de pH_i indique que des ions oxonium sont apparus lors de la préparation de la solution S par mise en solution de l'acide éthanóïque dans l'eau. En effet, il se produit une réaction acido-basique entre l'acide éthanóïque et l'eau selon l'équation :



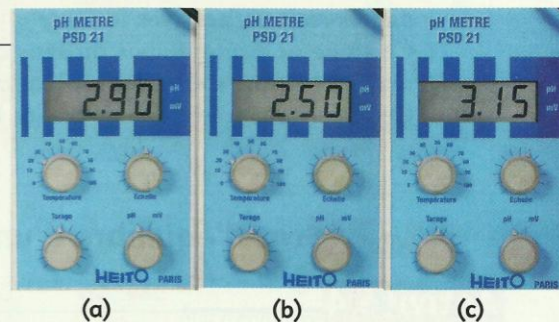
- En ajoutant deux gouttes d'acide éthanóïque, on constate une diminution du pH [Doc. 11]. Or pH et concentration en ions oxonium varient en sens inverse. La diminution du pH résulte donc d'une augmentation de la concentration en ions oxonium.

Le volume de la solution n'ayant pratiquement pas varié, l'augmentation de la concentration en ions H_3O^+ est due à une augmentation de la quantité d'ions H_3O^+ . Des ions oxonium se sont formés dans le milieu.

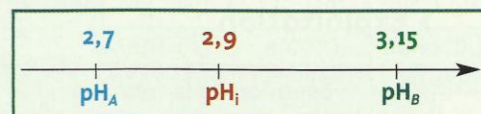
Le système a donc évolué dans le sens de la formation d'ions H_3O^+ , c'est-à-dire dans le **sens direct de l'équation de la réaction** [Doc. 12a].

- En ajoutant $0,5 \text{ g}$ d'éthanoate de sodium, on observe une augmentation du pH [Doc. 11] et donc une diminution de la concentration en ions H_3O^+ . Le volume de la solution n'ayant pas varié, la diminution de la concentration en ions H_3O^+ est due à une diminution de leur quantité. Des ions oxonium ont disparu du milieu réactionnel.

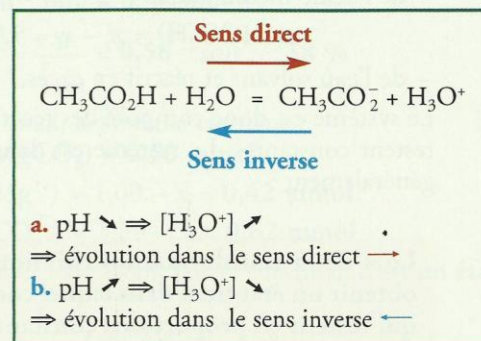
Le système a donc évolué dans le sens de la disparition d'ions H_3O^+ , c'est-à-dire dans le **sens inverse de l'équation de la réaction** [Doc. 12b].



Doc. 10 pH des solutions.

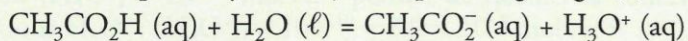


Doc. 11 Évolution des pH des solutions.



Doc. 12 Évolution du système.

• La réaction mise en jeu peut donc s'effectuer dans les deux sens. Pour cette raison, l'écriture de l'équation de la réaction est modifiée en remplaçant la flèche $\rightarrow$ par un symbole symétrique : le signe égal (=) a été choisi.



Ce résultat, établi pour une réaction acido-basique, est général [Doc. 13] :

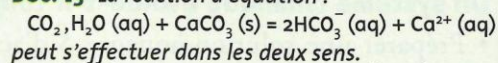
De nombreuses réactions peuvent s'effectuer, selon les conditions imposées, dans un sens ou dans l'autre. Les équations correspondantes sont écrites avec le signe = (égal).

Ce signe ne présume pas du sens dans lequel s'effectue la transformation lorsque toutes les espèces chimiques sont en présence.

Cette écriture traduit toujours les bilans de matière et de charge.



Doc. 13 La réaction d'équation :



peut s'effectuer dans les deux sens.

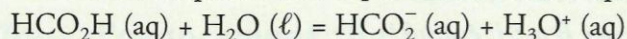
Son évolution dans le sens direct explique la formation des grottes dans les roches calcaires, alors que l'évolution dans le sens inverse explique la formation des stalactites et stalagmites, concrétions calcaires.

4.2 État d'équilibre d'un système chimique

Activité 4

Comment définir un état d'équilibre chimique ?

Une solution aqueuse S d'acide méthanoïque HCO_2H [Doc. 14] de volume $V = 1,00 \text{ L}$ est obtenue en apportant une quantité $n_i = 5,00 \text{ mmol}$ d'acide méthanoïque dans le volume d'eau nécessaire. Le système obtenu est le siège d'une transformation chimique modélisée par une réaction d'équation :



L'avancement final x_f de cette réaction est égal à $0,86 \text{ mmol}$.

Quelle est, en quantité de matière, la composition du système dans l'état final ?



Doc. 14 L'acide méthanoïque ou formique est l'un des constituants de la sève des orties. Il est également sécrété par les fourmis, d'où son nom.

> Exploitation

Équation de la réaction		$\text{HCO}_2\text{H} (\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O} (\ell)$	=	$\text{HCO}_2^- (\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
État	Avancement	$n(\text{HCO}_2\text{H})$		$n(\text{H}_2\text{O})$		$n(\text{HCO}_2^-)$		$n(\text{H}_3\text{O}^+)$
initial	0	n_i		excès		0		0
final	x_f	$n_i - x_f$		excès		x_f		x_f

D'après le tableau d'avancement, dans l'état final, le système contient :

– des ions oxonium et méthanoate :

$$n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = n_f(\text{HCO}_2^-) = x_f = 0,86 \text{ mmol}$$

– de l'acide méthanoïque :

$$n_f(\text{HCO}_2\text{H}) = n_i - x_f = 5,00 - 0,86 = 4,14 \text{ mmol}$$

– de l'eau solvant et réactif en excès.

Le système est donc composé des réactifs et des produits dont les quantités restent constantes. Le système est dans un état d'équilibre chimique. Plus généralement :

Lors de la transformation chimique de certains systèmes, on peut obtenir un état final dans lequel coexistent les réactifs et les produits qui restent en proportions constantes. Cet état final est alors appelé *état d'équilibre*.

• Un état d'équilibre peut-il être dynamique ?

À l'activité préparatoire B, page 99, les nombres de véhicules présents sur les îles Clio et Calipso sont constants. Le système correspondant est dans une situation d'équilibre.

Cependant, les véhicules se déplacent entre les deux îles. Pour traduire ce mouvement, on qualifie cette situation d'équilibre **dynamique**.

• Un état d'équilibre chimique peut-il être dynamique ?

Dans l'état d'équilibre, réactifs et produits coexistent en quantités constantes.

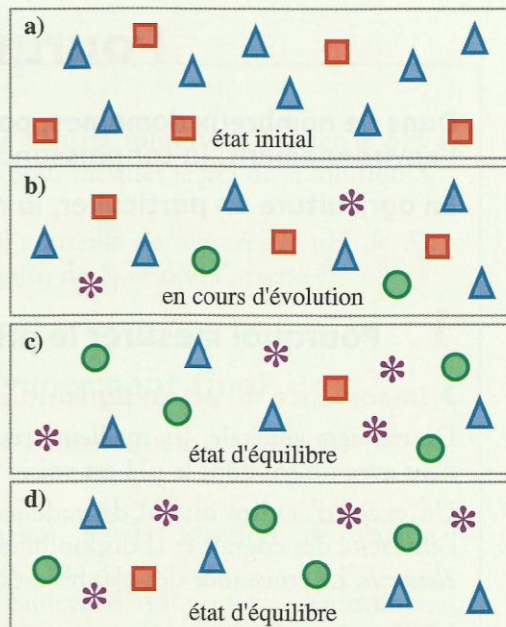
À l'échelle **macroscopique**, le système ne semble plus évoluer.

À l'échelle **microscopique**, les entités (ions, molécules ...) continuent à réagir. Des chocs efficaces ont lieu entre entités réactives d'une part et entre entités produites d'autre part.

Lorsque l'état d'équilibre est atteint, pendant la même durée, les nombres de chocs efficaces entre entités réactives d'une part et entités produites d'autre part sont égaux. Les quantités de réactifs et de produits sont donc constantes au cours du temps.

Un état d'équilibre chimique est un état d'équilibre dynamique.

Le **document 15** illustre cette situation.



Doc. 15 Les objets représentent les espèces chimiques qui participent à la transformation :



En cours d'évolution (b), des triangles bleus et des carrés rouges ont disparu, alors que des croix mauves et des ronds verts sont apparus.

Dans l'état d'équilibre (c, d), le nombre d'objets de chaque espèce ne varie plus.

Exercice d'entraînement 3

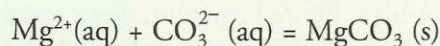
Déterminer la composition d'un état final

On mélange une solution aqueuse A contenant, entre autres, 1,00 mmol d'ions Mg^{2+} , avec une solution aqueuse B contenant, entre autres, 1,20 mmol d'ions carbonate CO_3^{2-} . Un précipité de carbonate de magnésium, $MgCO_3$, apparaît.

On filtre le mélange obtenu, le précipité est séché puis pesé. On trouve $m(MgCO_3) = 49 \text{ mg}$.

1. Écrire l'équation de la réaction de précipitation. Quel est l'avancement maximal de cette réaction ?
2. Calculer l'avancement final de la réaction ainsi que le taux d'avancement final.
3. Quelle est la composition du système dans l'état final ? Est-ce un état d'équilibre ?

1. La formation du précipité est due à la réaction entre les ions magnésium et carbonate d'équation :



On peut dresser un tableau d'avancement ci-après.

L'avancement maximal correspondrait à la disparition du réactif en défaut, ici Mg^{2+} : $x_{\max} = 1,00 \text{ mmol}$

Équation de la réaction		$Mg^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) = MgCO_3(s)$		
État	Avancement	$n(Mg^{2+})$ (mmol)	$n(CO_3^{2-})$ (mmol)	$n(MgCO_3)$ (mmol)
initial	0	1,00	1,20	0
en cours	x	$1,00 - x$	$1,20 - x$	x
final	x_f	$1,00 - x_f$	$1,20 - x_f$	x_f

2. L'avancement final, x_f , est égal à la quantité de carbonate de magnésium obtenu.

$$x_f = \frac{m(MgCO_3)}{M(MgCO_3)} = \frac{49 \times 10^{-3}}{84,3}$$

$$x_f = 0,58 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0,58 \text{ mmol}$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = 0,58 \text{ soit : } 58 \%$$

3. Dans l'état final, le système contient :

$$n_f(MgCO_3) = 0,58 \text{ mmol}$$

$$n_f(Mg^{2+}) = 1,00 - x_f = 0,42 \text{ mmol}$$

$$n_f(CO_3^{2-}) = 1,20 - x_f = 0,62 \text{ mmol}$$

Produits et réactifs coexistent dans l'état final, c'est un état d'équilibre.

> Pour s'entraîner : Ex. 14

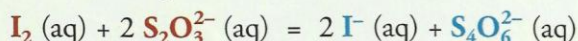
Chimie 6 : Quotient de réaction ; constante d'équilibre

1. Comment définir un quotient de réaction ?

Le quotient de réaction est une grandeur qui caractérise un système chimique dans un état donné. Sa valeur, au cours de la réaction, nous renseigne sur l'évolution du système considéré. Son expression dépend de la nature du système.

1.1 Systèmes ne comportant que des espèces dissoutes

• Dans le cas de la réaction de titrage du diiode par une solution de thiosulfate de sodium d'équation [Doc. 1] :

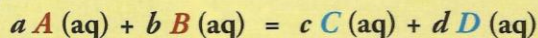


toutes les espèces chimiques sont dissoutes dans le solvant eau. Le quotient Q_r de cette réaction, pour un état quelconque du système, s'exprime à l'aide des concentrations effectives des espèces en solution par la relation :

$$Q_r = \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] \cdot [\text{I}^-]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

• Plus généralement, par définition :

Le quotient de réaction Q_r pour une réaction en solution aqueuse d'équation :



s'écrit dans un état donné du système :

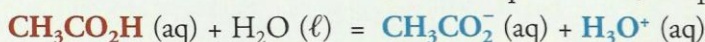
$$Q_r = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}$$

Dans cette expression, $[\text{A}]$, $[\text{B}]$, $[\text{C}]$ et $[\text{D}]$ représentent les nombres qui mesurent, dans l'état considéré du système, les concentrations molaires effectives des espèces chimiques exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ainsi :

Le quotient de réaction n'est pas dimensionné. Sa valeur s'exprime par un nombre sans unité.

• Dans le cas de la réaction entre l'acide éthanóïque et l'eau, d'équation :

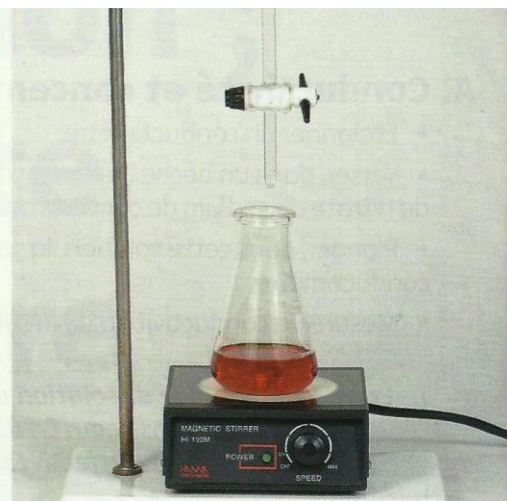


l'eau, à la fois réactif et solvant, n'apparaît pas dans l'expression du quotient de réaction qui s'écrit pour un état donné du système :

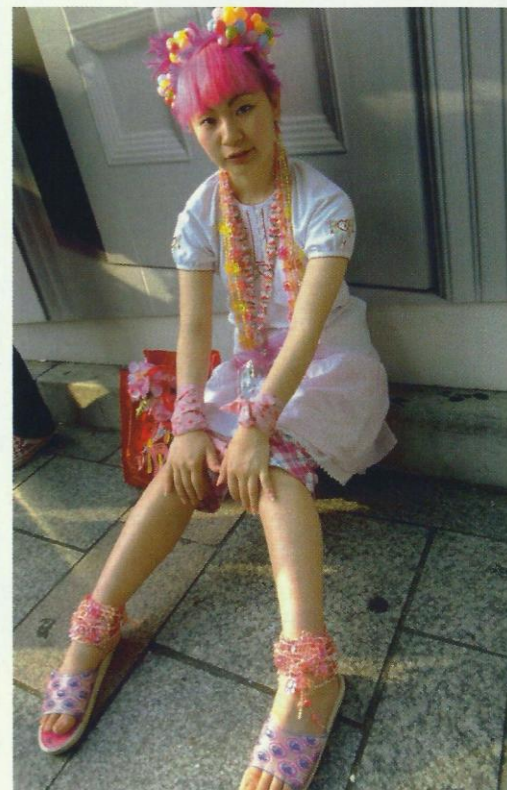
$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

De façon générale [Doc. 2] :

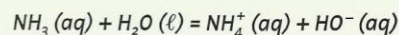
Par convention, l'eau, lorsqu'elle constitue le solvant, n'intervient pas dans l'écriture d'un quotient de réaction, même si elle figure dans l'équation de la réaction.



Doc. 1 Dispositif de titrage iodométrique.



Doc. 2 Lors d'une coloration capillaire, le coiffeur utilise des produits contenant de l'ammoniac $\text{NH}_3 (\text{aq})$ en solution aqueuse. Le quotient de la réaction avec l'eau, d'équation :

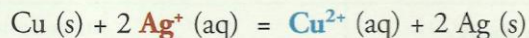


s'écrit :

$$Q_r = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

1.2. Systèmes comportant des solides

- Dans le cas de l'oxydation du cuivre métal, Cu, par les ions argent (I), Ag⁺ [Doc. 3] selon l'équation :



le système, dans un état donné, comporte les espèces dissoutes, Ag⁺ et Cu²⁺, mais aussi des solides, Cu et Ag. La concentration d'un solide n'est pas définie, elle est remplacée par 1 dans l'expression du quotient de réaction qui s'écrit :

$$Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

Les espèces solides n'apparaissent donc pas dans l'expression du quotient de réaction.

Par convention, l'expression du quotient d'une réaction faisant intervenir des solides et des espèces dissoutes ne comporte que les concentrations molaires des espèces dissoutes.

Pour des réactions dans lesquelles interviennent des espèces gazeuses, l'expression du quotient de réaction est plus complexe et ne figure pas au programme de la classe de Terminale S.



Doc. 3 Réaction entre le cuivre et les ions argent (I). Des aiguilles d'argent apparaissent alors que la solution bleuit progressivement.

Activité 1

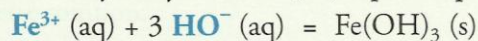
Comment écrire le quotient de réaction d'une précipitation ?

Certains solides ioniques, tels que l'hydroxyde de fer (III), le phosphate de calcium Ca₃(PO₄)₂ sont peu solubles dans l'eau. Les ions correspondants donnent lieu à des réactions de précipitations [Doc. 4].

- Écrire l'équation de précipitation de l'hydroxyde de fer (III).
- Donner l'expression de son quotient de réaction.
- Écrire le quotient de réaction de la précipitation du phosphate de calcium.

> Exploitation

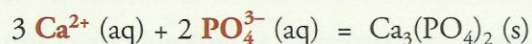
- La précipitation* de l'hydroxyde de fer (III) a pour équation :



- Dans l'expression du quotient de réaction, les concentrations des espèces solides n'apparaissent pas. Le quotient Q_r de la réaction de précipitation s'écrit :

$$Q_r = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^3}$$

- Pour la précipitation du phosphate de calcium, à partir des ions Ca²⁺ et phosphate PO₄³⁻, selon l'équation :



le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2}$$



Doc. 4 La précipitation de l'hydroxyde de fer (III) permet la mise en évidence des ions fer (III).

1.3. Propriétés du quotient de réaction

Activité 2

L'expression du quotient de réaction dépend-elle du sens de l'écriture de l'équation de la réaction ?

On considère un système comportant en solution de l'acide méthanoïque, des ions méthanoate, de l'acide éthanóïque et des ions éthanóate.

Ce système peut évoluer soit dans le sens de la formation d'acide méthanoïque, soit dans celui de la formation d'ions méthanoate. Deux équations de réaction sont envisageables :



1. Quelles sont les expressions Q_{r_1} et Q_{r_2} des quotients de réaction associés à ces deux équations ?

2. Quelle relation existe-t-il entre Q_{r_1} et Q_{r_2} ?

> Exploitation

• Par définition, pour l'équation (1), Q_{r_1} s'écrit :

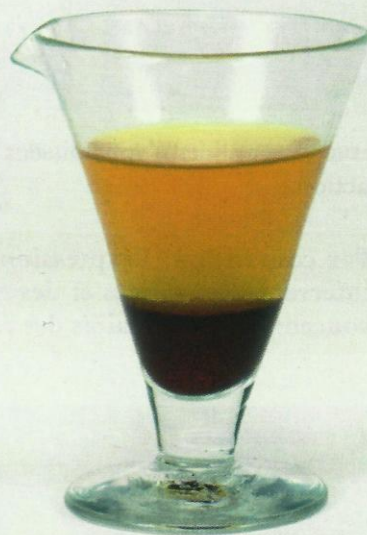
$$Q_{r_1} = \frac{[\text{HCO}_2\text{H}] \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{HCO}_2^-] \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

De même, pour l'équation (2) :

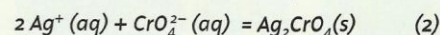
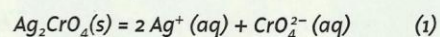
$$Q_{r_2} = \frac{[\text{HCO}_2^-] \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{HCO}_2\text{H}] \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}$$

• On remarque aisément que $Q_{r_2} = \frac{1}{Q_{r_1}}$; ce résultat est général [Doc. 5] :

L'expression du quotient de réaction dépend du sens de l'écriture de l'équation de la réaction : les quotients de réaction de deux réactions inverses sont inverses l'un de l'autre.



Doc. 5 La dissolution* (1) et la précipitation (2) du chromate d'argent Ag_2CrO_4 sont deux réactions inverses d'équations :



Les quotients de réaction correspondants sont inverses l'un de l'autre :

$$Q_{r_1} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$Q_{r_2} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]}$$

Activité 3

Le quotient de réaction dépend-il de l'avancement ?

Une solution aqueuse, de volume V , est obtenue en introduisant dans l'eau 10,0 mmol d'acide benzoïque et 20,0 mmol d'éthanóate de sodium.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} (\text{aq})$ et les ions éthanóate $\text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq})$, puis établir un tableau d'avancement.

2. Donner l'expression du quotient de cette réaction pour un état donné et l'exprimer en fonction de l'avancement. Conclure.

> Exploitation

• Il s'agit d'une réaction acido-basique entre l'acide, acide benzoïque, et la base, ion éthanóate, d'où le tableau d'avancement ci-après :

Équation de la réaction		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- (\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq})$			
État	Avancement (mmol)	$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) (\text{mmol})$	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) (\text{mmol})$	$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) (\text{mmol})$	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) (\text{mmol})$
initial	0	10,0	20,0	0	0
en cours de transformation	x	$10,0 - x$	$20,0 - x$	x	x
final	x_f	$10,0 - x_f$	$20,0 - x_f$	x_f	x_f

• Par définition, le quotient de cette réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-] \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}] \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}$$

Dans l'état d'un système pour lequel l'avancement est égal à x , les concentrations molaires des espèces dissoutes s'expriment, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en fonction du volume V et de l'avancement. Soit, d'après le tableau :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}] = \frac{(10,0 - x) \cdot 10^{-3}}{V} \quad [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{(20,0 - x) \cdot 10^{-3}}{V}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \frac{x \cdot 10^{-3}}{V}$$

On en déduit :

$$Q_r = \frac{x^2}{(10,0 - x) \cdot (20,0 - x)}$$

Au cours de la transformation, l'avancement varie de 0 jusqu'à sa valeur finale x_f . Le quotient de réaction varie également [Doc. 6].

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

➤ Pour s'entraîner : Ex. 1 et 5

2. Quelle grandeur caractérise l'état d'équilibre d'un système ?

2.1. Conductivité et concentration

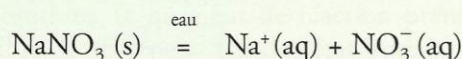
La conductivité σ [Doc. 7 et 8] d'une solution ionique caractérise le pouvoir conducteur de cette solution.

Une solution ionique diluée, contenant des ions X_i de concentration $[X_i]$ et de conductivité molaire ionique λ_{X_i} , a une conductivité σ :

$$\text{S} \cdot \text{m}^{-1} \longrightarrow \sigma = \sum_i \lambda_{X_i} \cdot [X_i] \longleftarrow \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$\uparrow$
 $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

La conductivité de la solution étudiée à l'activité préparatoire A, p. 121, vaut $\sigma = 1\,038 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Elle est obtenue par dissolution du nitrate de sodium dans l'eau, selon l'équation :



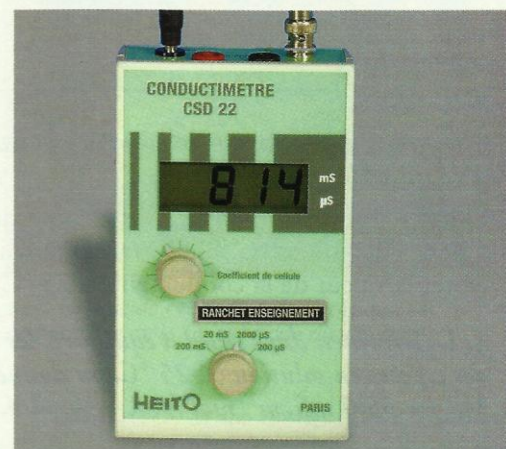
• Pour $x = 2,0$ mmol :

$$Q_r = \frac{(2,0)^2}{8,0 \times 18,0} = 0,028$$

• Pour $x = 4,0$ mmol :

$$Q_r = \frac{(4,0)^2}{6,0 \times 16,0} = 0,17$$

Doc. 6 Valeurs de Q_r pour deux avancements différents.



Doc. 7 Un conductimètre relié à une cellule conductimétrique permet de connaître la conductivité de la solution.



Doc. 8 Cellule conductimétrique.

Dans cette solution, les concentrations molaires effectives des ions en solution sont égales :

$$[\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-]$$

Or la conductivité σ de la solution est liée à ces concentrations molaires :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{NO}_3^-} \cdot [\text{NO}_3^-]$$

On en déduit : $\sigma = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-}) \cdot [\text{Na}^+]$

$$\text{D'où : } [\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-}}$$

$$\sigma = 1\,038 \, \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 1\,038 \times 10^{-6} \, \text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 1\,038 \times 10^{-6} \times 10^2 \, \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{Na}^+} = 5,01 \, \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \lambda_{\text{NO}_3^-} = 7,14 \, \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = \frac{1038 \times 10^{-6} \times 10^2}{(5,01 + 7,14) \times 10^{-3}} = 8,54 \, \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\text{d'où : } [\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = 8,54 \times 10^{-3} \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La connaissance de la conductivité permet, dans ce cas, la détermination de la concentration molaire des ions en solution.

2.2. Quotient de réaction dans l'état d'équilibre

Activité 4

Comment déterminer la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre ?

Plonger une cellule conductimétrique dans un volume V d'une solution S d'acide éthanóïque de concentration molaire apportée* $C = 5,0 \times 10^{-2} \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Noter la valeur de la conductivité à 25°C [Doc. 9].

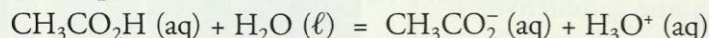
1. Déterminer, dans l'état d'équilibre, les concentrations molaires effectives des espèces en solution. À 25°C , on donne :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \, \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} ; \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = 4,09 \, \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2. En déduire la valeur $Q_{\text{réq}}$ du quotient de réaction dans l'état d'équilibre.

> Exploitation

• Lors de la préparation de la solution S , une réaction acido-basique entre l'acide éthanóïque et l'eau a lieu :



Cette réaction conduit à un état d'équilibre. Les espèces présentes en solution sont donc les ions éthanóate et oxonium et les molécules d'acide éthanóïque qui n'ont pas réagi.

$$\text{D'après l'équation de la réaction : } [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Les réactions acido-basiques étant instantanées, l'état d'équilibre est déjà atteint lorsqu'on mesure la conductivité de la solution.

La conductivité σ de ces solutions s'exprime en fonction des concentrations en ions éthanóate et oxonium dans l'état d'équilibre.

$$\sigma = \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

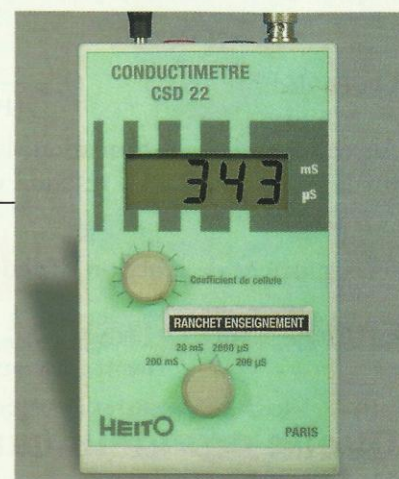
$$\text{On en déduit : } \sigma = (\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

$$\begin{aligned} \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1} &\xrightarrow{\times 10^{-3}} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \xrightarrow{\times 10^2} \text{S} \cdot \text{m}^{-1} \\ \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} &\xrightarrow{\times 10^{-6}} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \xrightarrow{\times 10^2} \text{S} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \xrightarrow{\times 10^{-3}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \xrightarrow{\times 10^3} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

(Voir aussi prérequis, page 96.)



Doc. 9 Résultat de la mesure : $\sigma = 343 \, \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

Les grandeurs caractérisant le système dans l'état d'équilibre sont affectées de l'indice éq. Elles peuvent être également affectées de l'indice f (final).

Soit :
$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{343 \times 10^{-6} \times 10^2}{(4,09 + 35,0) \times 10^{-3}}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 0,877 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 8,77 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D'après l'équation de la réaction :

$$n_{\text{eq}}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = n_i(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) - x_{\text{eq}} = C \cdot V - n_{\text{eq}}(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$$

Soit, après division par le volume V :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}} = C - [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} = 4,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Par définition, à l'état d'équilibre, le quotient de cette réaction s'écrit :

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}} = \frac{(8,77 \times 10^{-4})^2}{4,9 \times 10^{-2}} = 1,6 \times 10^{-5}$$

2.3. Constante d'équilibre

Activité 5

La valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre dépend-elle de l'état initial ?

Mesurer la conductivité d'une solution S' d'acide éthanóïque de concentration molaire apportée $C' = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La valeur de la conductivité vaut $\sigma' = 0,107 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25°C .

- En utilisant la même méthode qu'à l'activité précédente, déterminer le quotient $Q'_{r,\text{eq}}$ de réaction dans l'état d'équilibre.
- Comparer à la valeur obtenue à l'activité 4.

> Exploitation

- Par définition, à l'état d'équilibre, le quotient de cette réaction s'écrit :

$$Q'_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}}$$

Or, comme à l'activité 4 :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

$$\text{D'où : } [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{0,107 \times 10^{-3} \times 10^2}{(4,09 + 35,0) \times 10^{-3}}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 0,274 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 2,74 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

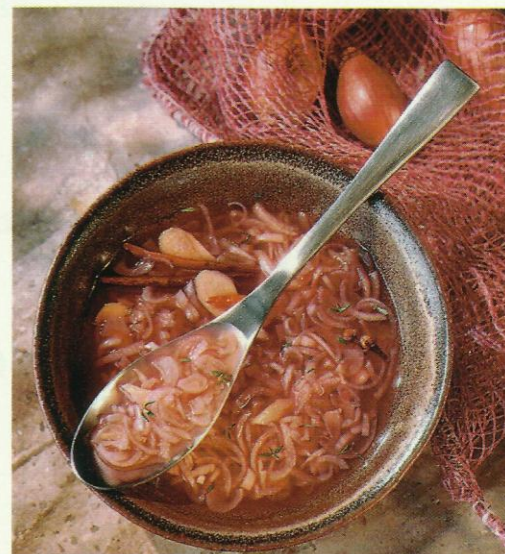
$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}} = C' - [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} = 4,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{On en déduit : } Q'_{r,\text{eq}} = \frac{(2,74 \times 10^{-4})^2}{4,7 \times 10^{-3}} = 1,6 \times 10^{-5}$$

- Pour les deux solutions, le quotient de réaction prend la même valeur dans l'état d'équilibre. Il ne dépend pas de l'état initial.

En conductimétrie, les concentrations molaires doivent être exprimées en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

Dans l'expression du quotient de réaction, elles doivent être exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Doc. 10 L'acide éthanóïque ou acétique est responsable de la saveur acide du vinaigre.

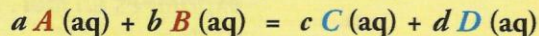


Doc. 11 Louis PASTEUR (1822-1895) étudia la formation de vinaigre et la transformation de l'alcool en acide acétique. Celle-ci s'effectue grâce à un micro-organisme, le *Mycoderma aceti*.

Les résultats précédents peuvent être généralisés :

Dans l'état d'équilibre d'un système, le quotient de réaction $Q_{r,eq}$ prend une valeur indépendante de la composition initiale du système. À chaque équation de réaction est associée une constante K appelée *constante d'équilibre*. Sa valeur est égale à $Q_{r,eq}$ et ne dépend que de la température.

Pour une réaction en solution aqueuse d'équation :

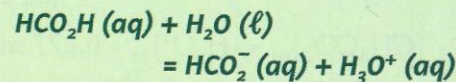


la constante d'équilibre K s'écrit : $K = Q_{r,eq} = \frac{[C]^c_{eq} \cdot [D]^d_{eq}}{[A]^a_{eq} \cdot [B]^b_{eq}}$

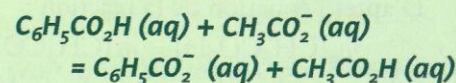
La constante d'équilibre, comme le quotient de réaction, n'est pas dimensionnée. Sa valeur s'exprime sans unité.

> Pour s'entraîner : Ex. 8 et 10

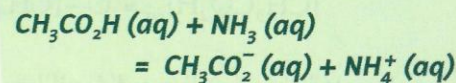
Les constantes d'équilibre associées à des réactions peuvent prendre des valeurs très diverses :



À 25 °C, $K = 1,6 \times 10^{-4}$



À 25 °C, $K = 4,0$



À 25 °C, $K = 2,5 \times 10^4$

3. De quels paramètres dépend le taux d'avancement final ?

3.1. Taux d'avancement final et constante d'équilibre

Activité 6

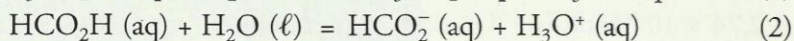
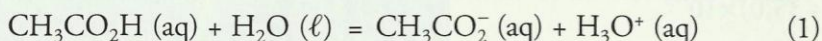
Le taux d'avancement final dépend-il de la constante d'équilibre ?

• Mesurer les conductivités σ_1 et σ_2 de deux solutions : l'une, S_1 , d'acide éthanóïque, l'autre, S_2 , d'acide méthanoïque, de même concentration apportée $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [Doc. 12].

1. Quelles sont les concentrations des espèces ioniques dans ces deux solutions ? On donne : $\lambda_{H_3O^+} = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda_{HCO_2^-} = 5,46 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.
2. Quelle est, dans chaque cas, la valeur du taux d'avancement final de la réaction entre l'acide et l'eau ? Conclure.

> Exploitation

• Les espèces ioniques présentes en solution proviennent de la réaction des acides avec l'eau :

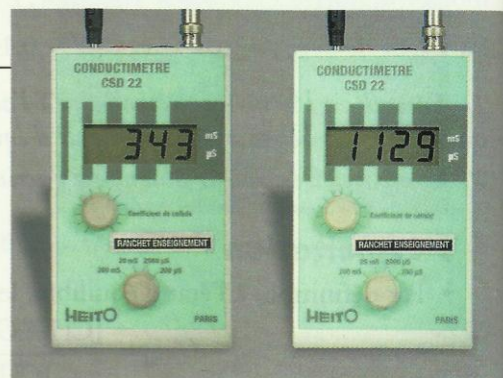


Dans S_1 : $[CH_3CO_2^-] = [H_3O^+]$ et dans S_2 : $[HCO_2^-] = [H_3O^+]$

Dans l'état d'équilibre, les concentrations molaires des espèces ioniques se calculent comme à l'activité 4.

Dans S_1 , solution déjà étudiée à l'activité 4 :

$$[CH_3CO_2^-]_{eq} = [H_3O^+]_{eq} = 8,77 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



Doc. 12 Résultats des mesures à 25 °C :
 $\sigma_1 = 343 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\sigma_2 = 1129 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

$$\text{Dans } S_2 : [\text{HCO}_2^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{\sigma_2}{\lambda_{\text{HCO}_2^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{1129 \times 10^{-6} \times 10^2}{(5,46 + 35,0) \times 10^{-3}}$$

$$[\text{HCO}_2^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 2,79 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 2,79 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

• Le taux d'avancement final est défini par : $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{n_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+)}{n_i(\text{acide})}$

Or : $n_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot V$ et $n_i(\text{acide}) = C \cdot V$ donc : $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C}$

On en déduit :
pour S_1 : $\tau_1 = \frac{8,77 \times 10^{-4}}{5,0 \times 10^{-2}} = 0,018$ et pour S_2 : $\tau_2 = \frac{2,79 \times 10^{-3}}{5,0 \times 10^{-2}} = 0,056$

Les réactions (1) et (2) étudiées ne diffèrent que par la nature des acides mis en jeu et donc par la valeur de leur constante d'équilibre [Doc. 13]. Pour une même concentration initiale, le taux d'avancement final de ces deux réactions est différent, aussi peut-on conclure :

Le taux d'avancement final d'une réaction dépend de sa constante d'équilibre.

3.2. Taux d'avancement final et état initial

Activité 7

Le taux d'avancement final dépend-il de l'état initial ?

Mesurer les conductivités de diverses solutions d'acide éthanóïque à diverses concentrations apportées C et regrouper les résultats [Doc. 14].

Que vaut le taux d'avancement final de la réaction entre l'acide et l'eau pour chacune de ces solutions ? Conclure.

> Exploitation

Le taux d'avancement final τ se détermine dans ces solutions, comme à

l'activité précédente, par : $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C}$

avec : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}}$

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-contre [Doc. 15].

Pour un même acide, caractérisé par la constante d'équilibre K associée à l'équation de sa réaction avec l'eau, le taux d'avancement final de la réaction varie lorsque la concentration apportée en acide varie.

Le taux d'avancement final d'une réaction dépend de l'état initial du système.

> Pour s'entraîner : Ex. 13

Acide	Constante d'équilibre
acide éthanóïque	$K_1 = 1,6 \times 10^{-5}$
acide méthanoïque	$K_2 = 1,6 \times 10^{-4}$

Doc. 13 Constantes d'équilibre, à 25 °C, des réactions des acides avec l'eau.

$C \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$\sigma \text{ (mS} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$
$5,0 \times 10^{-2}$	0,343
$1,0 \times 10^{-2}$	0,153
$5,0 \times 10^{-3}$	0,107

Doc. 14 Conductivités de solutions d'acide éthanóïque.

$C \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	τ
$5,0 \times 10^{-2}$	$0,88 \times 10^{-3}$	0,018
$1,0 \times 10^{-2}$	$0,39 \times 10^{-3}$	0,039
$5,0 \times 10^{-3}$	$0,27 \times 10^{-3}$	0,054

Doc. 15 La valeur de τ dépend de la concentration initiale : elle augmente lorsque la concentration diminue.