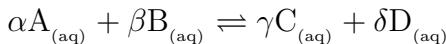


## État d'équilibre d'un système chimique :

### Quotient de la réaction :

On considère le système chimique suivant susceptible d'être modélisée par l'équation chimique suivante :



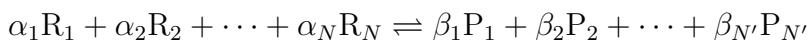
Les réactifs et les produits sont en solution aqueuse.

Dans un état donné de l'évolution du système, le quotient de réaction  $Q_r$  est donné par :

$$Q_r = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$$

$Q_r$  est une grandeur sans dimension. Et  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  et  $[D]$  les concentrations molaires des espèces chimiques exprimées en  $\text{mol.L}^{-1}$

Généralement pour une équation chimique :



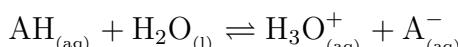
Le quotient de réaction est donnée par :

$$Q_r = \frac{\prod_{i=1}^{N'} [P_i]^{\beta_i}}{\prod_{j=1}^N [R_j]^{\alpha_j}}$$

**Remarque :** Par convention, dans l'expression de  $Q_r$  il ne figure que les concentrations molaires des espèces chimiques aqueuses, l'eau et les solides sont représentés par 1 dans l'expression de  $Q_r$ .

**Exemples :**

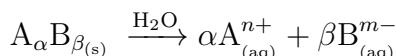
*Cas du solvant* : Réaction entre un acide et l'eau :



Le quotient de cette réaction est :

$$Q_r = \frac{[H_3O^+]. [A^-]}{[AH]}$$

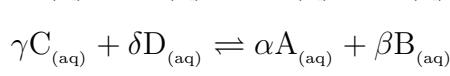
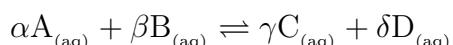
*Cas des systèmes hétérogènes* : Réaction de dissolution d'un composé ionique :



Le quotient de cette réaction est :

$$Q_r = \frac{[A^{n+}]^\alpha \cdot [B^{m-}]^\beta}{1} = [A^{n+}]^\alpha \cdot [B^{m-}]^\beta$$

**Propriété** : Le quotient de la réaction est associée à l'équation d'une réaction dans un sens do



$$Q_r$$

$$Q'_r = \frac{1}{Q_r}$$

## Constante d'équilibre associée à une équation :

On envisage une réaction et l'équation chimique associée, à cette réaction on associe une grandeur, la constante d'équilibre notée  $K$ .

$K$  est une grandeur sans dimension, caractéristique de la réaction, elle ne dépend que de la réaction considérée et la température.

À l'équilibre on a :

$$Q_{r,\text{éq}} = K$$

En dehors de l'équilibre on a :

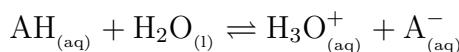
$$Q_{r,\text{éq}} \neq K$$

**Remarque :** On considère qu'une transformation est totale lorsque la constante d'équilibre associée à l'équation a une valeur élevée.

Les chimistes considèrent les transformations totales ceux dont  $K$  est supérieure à  $1.10^4$ .

### Détermination de $K$ :

Soit la transformation suivante :



	$\text{AH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$	+	$\text{A}_{(\text{aq})}^-$
État initial	$CV$		Excès		0		0
État en cours	$CV - x$		Excès		$x$		$x$
État final	$CV - x_f$		Excès		$x_f$		$x_f$

On a :

$$K = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

### $K$ en fonction de pH et $C$ :

On a :

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x_f}{V} = 10^{-\text{pH}}$$

Et :

$$[\text{AH}] = \frac{CV - x_f}{V} = C - 10^{-\text{pH}}$$

Donc :

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \\ &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{AH}]} \\ &= \frac{(10^{-\text{pH}})^2}{C - 10^{-\text{pH}}} \\ &= \frac{10^{-2\text{pH}}}{C - 10^{-\text{pH}}} \end{aligned}$$

Par suite :

$$K = \frac{10^{-2\text{pH}}}{C - 10^{-\text{pH}}}$$

$K$  en fonction de  $\tau$  et  $C$  :

On sait que :

$$\tau = \frac{x_f}{x_m} \quad \text{et} \quad x_m = CV$$

Donc :

$$\tau = \frac{x_f}{CV} \iff x_f = \tau CV$$

On a :

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x_f}{V}$$

Et :

$$[\text{AH}] = \frac{CV - x_f}{V} = C - \tau \cdot C = C(1 - \tau)$$

D'où :

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \\ &= \frac{(\tau \cdot C)^2}{C(1 - \tau)} \\ &= \frac{C\tau^2}{1 - \tau} \end{aligned}$$

Par suite :

$$K = \frac{C\tau^2}{1 - \tau}$$

## La dilution :

Supposons qu'on a dilué une solution  $n$  fois, presque tous les caractéristiques de la solution changent ( $C$ , pH,  $\tau$ ), sauf  $K$  car comme on avait cité elle dépend que de la température.

On sait que :

$$n = \frac{C_i}{C'} = \frac{V_f}{V'}$$

Donc la concentration devient :

$$C' = \frac{C_i}{n}$$

On a d'après les relations qui précède :

$$K = \frac{C'\tau'^2}{1 - \tau'}$$

Donc :

$$K(1 - \tau') = C'\tau'^2 \iff C'\tau'^2 + K\tau' - K = 0$$

On obtient une équation de second degré dont l'inconnu est  $\tau'$  :

$$\tau' = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4C'K}}{2C'}$$

On prend la valeur cohérente, de telle façon qu'elle soit supérieure à 0 et inférieure à 1.

Pour le pH on a :

$$\begin{aligned} \text{pH}' &= -\log[\text{H}_3\text{O}] \\ &= -\log(\tau' C') \end{aligned}$$

D'où :

$$\text{pH}' = -\log(\tau) - \log(C')$$