

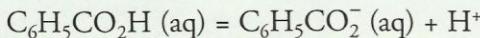
## **Chimie 5 : L'équilibre chimique**

### **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.

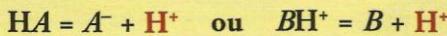
Les espèces, acide benzoïque et ion benzoate, sont reliées par la demi-équation acido-basique :



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

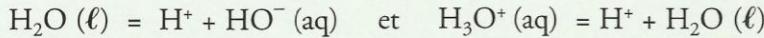
- Toute espèce chimique, ionique ou moléculaire, susceptible de céder au moins un proton est un acide au sens de BRÖNSTED.
- Toute espèce chimique, ionique ou moléculaire, susceptible de capter au moins un proton est une base au sens de BRÖNSTED.
- Un couple acide/base,  $HA / A^-$  ou  $BH^+ / B$ ,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

$$\text{Acide} = \text{Base} + H^+$$



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 **ampholyte** ou une espèce **amphotère**.

Les demi-équations correspondantes s'écrivent :



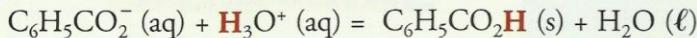
#### **1.2 Réaction acido-basique**

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  $25^\circ\text{C}$ ).

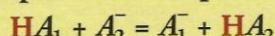
En revanche, la limpidité du tube  $T_2$  indique que le benzoate de sodium est très soluble dans l'eau ( $s = 650 \text{ g} \cdot L^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ).

- 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 :



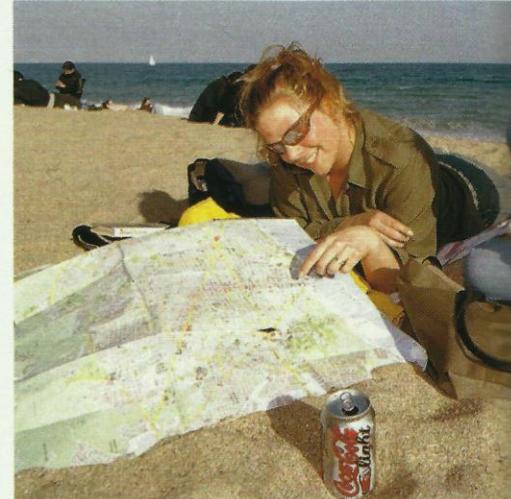
Au cours de cette réaction, appelée réaction acido-basique, il y a transfert d'un proton de l'acide du couple  $H_3O^+ (aq) / H_2O (\ell)$  vers la base du couple  $C_6H_5CO_2H$  (aq) /  $C_6H_5CO_2^-$  (aq). Ce résultat est général :

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  $HA_2 / A_2^-$  :



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.**

► Pour s'entraîner : Ex. 2

## 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 mol. L<sup>-1</sup> à 10<sup>-14</sup> ou 10<sup>-15</sup> mol. L<sup>-1</sup>.

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.

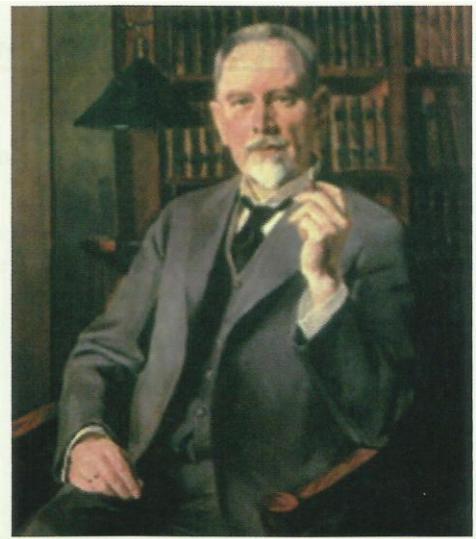
Pour des solutions diluées telles que :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \leqslant 5,0 \times 10^{-2}$  mol. L<sup>-1</sup>  
le pH est défini par la relation :

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

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

Cette relation est équivalente à :

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



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 $\text{H}_3\text{O}^+$ d'une solution aqueuse ?

On dispose de quatre solutions aqueuses A, B, C et D. Les concentrations en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans les solutions A et B valent respectivement :

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

Les pH des deux solutions C et D valent respectivement :

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

- Quels sont les pH des solutions A et B ?
- Quelles sont les concentrations en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  des solutions C et D ?
- 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<sup>x</sup> de la calculatrice [Doc. 4]. On obtient ainsi :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_C = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+]_D = 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol. L}^{-1}.$$

- D'après les résultats précédents, on constate que [Doc. 5] :

La concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  diminue lorsque le pH augmente et inversement.

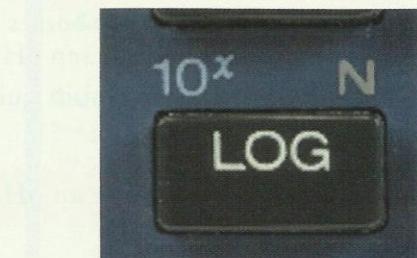
Cela est dû au fait que la fonction log est une fonction croissante.

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

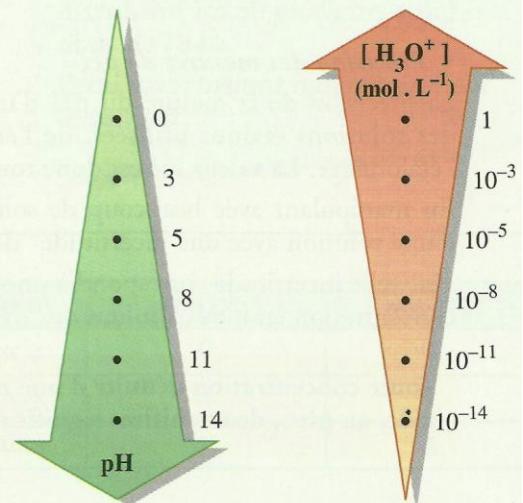
$$\log[\text{H}_3\text{O}^+]_A > \log[\text{H}_3\text{O}^+]_B$$

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<sup>x</sup> 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 mol. L<sup>-1</sup> :

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

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

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

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

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

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

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

## 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'établir 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'établir.

### • 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.

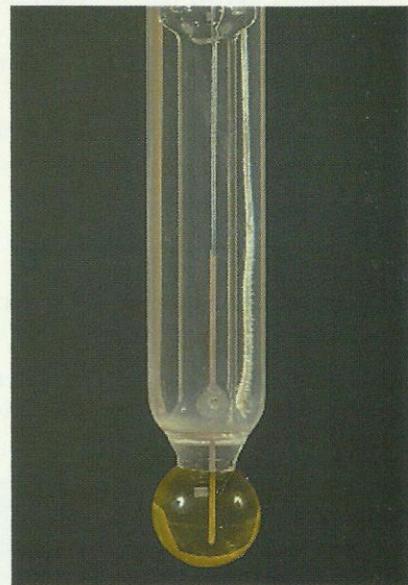
### • Précision des mesures de pH

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'établissement. La valeur lue est donc toujours entachée d'erreur.

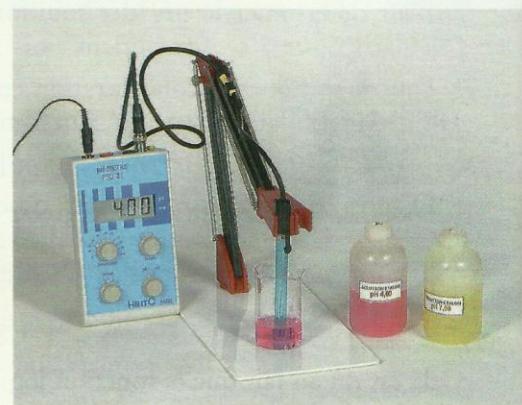
En manipulant avec beaucoup de soin, il est possible de mesurer le pH d'une solution avec une incertitude\* de 0,05.

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 ?

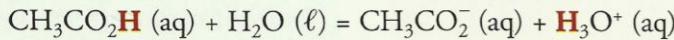
Dans une fiole jaugée de volume  $V_0 = 500,0 \text{ mL}$ , partiellement remplie d'eau distillée, verser avec précaution un volume  $V = 1,00 \text{ mL}$  d'acide éthanoïque (ou acétique) pur  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  noté  $\text{HA}$ , puis compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser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

Mesurer son pH [Doc. 8].

1. Écrire l'équation de la réaction acido-basique qui se produit entre l'acide éthanoïque et l'eau.
2. Déterminer, à l'aide des données figurant au document 9, la quantité initiale d'acide éthanoïque.
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  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  (aq) /  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  (aq) vers la base du couple  $\text{H}_3\text{O}^+$  (aq) /  $\text{H}_2\text{O}$  (l). L'équation de la réaction s'écrit donc :



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

En utilisant la masse volumique\*  $\mu$  et la densité\*  $d$  de l'acide éthanoïque, ainsi que la masse volumique  $\mu_0$  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  $\mu_0 = 1,00 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  :

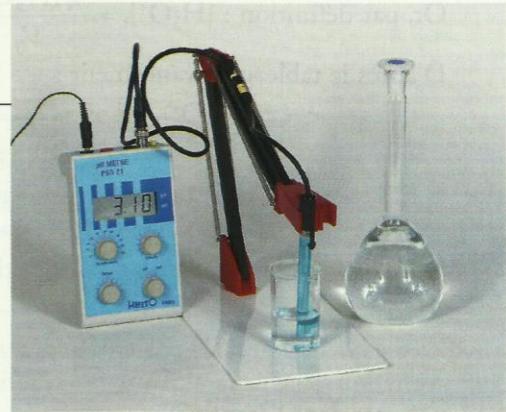
$$n_i = \frac{1,05 \times 1,00 \times 10^3 \times 1,00 \times 10^{-3}}{60,05} = 0,0175 \text{ mol}$$

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

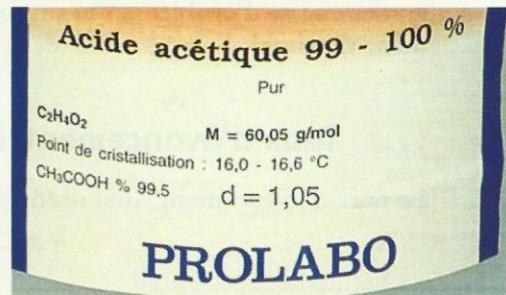
Équation de la réaction		$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$
État	Avancement				
initial	0	$n_i$	excès	0	0
en cours de transformation	$x$	$n_i - x$	excès	$x$	$x$
final	$x_f$	$n_i - x_f$	excès	$x_f$	$x_f$

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

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



Doc. 8 Mesure du pH de la solution.



Doc. 9 Flacon d'acide éthanoïque 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  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$  mol.L<sup>-1</sup> permet de calculer la concentration finale en ions  $H_3O^+$ :  $[H_3O^+]_f = 10^{-3,16} = 7,9 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>

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

D'après le tableau d'avancement :

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

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

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

$$x_f < x_{\max}$$

Dans l'état final, la quantité d'acide éthanoïque 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  $\tau$ , vaut :

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

$\tau$  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 éthanoïque 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.**

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

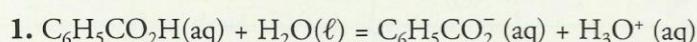
**$\tau$ , prononcé tau, est la 19<sup>e</sup> lettre de l'alphabet grec.**

## 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\*  $C = 1,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>, 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.



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

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

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 :

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

$$\tau = 0,25 \quad \text{soit : } 25 \%$$

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 ?

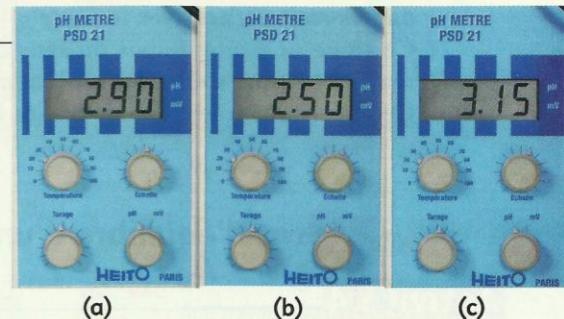
### 4.1 Sens d'évolution d'un système chimique

#### Activité 3

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

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

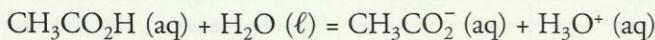
- Écrire l'équation de la réaction acido-basique qui a eu lieu lors de la préparation de la solution  $S$ .*
- Dans quel sens le système chimique contenu dans le bêcher  $A$  a-t-il évolué ?*
- Dans quel sens le système chimique contenu dans le bêcher  $B$  a-t-il évolué ?*
- Comparer les deux sens d'évolution.*



Doc. 10 pH des solutions.

#### > Exploitation

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



- En ajoutant deux gouttes d'acide éthanoïque, 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.

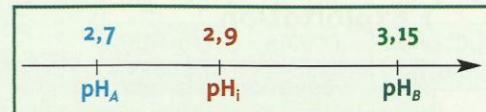
Le volume de la solution n'ayant pratiquement pas varié, l'augmentation de la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  est due à une augmentation de la quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Des ions oxonium se sont formés dans le milieu.

Le système a donc évolué dans le sens de la formation d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , c'est-à-dire dans le **sens direct de l'équation de la réaction** [Doc. 12a].

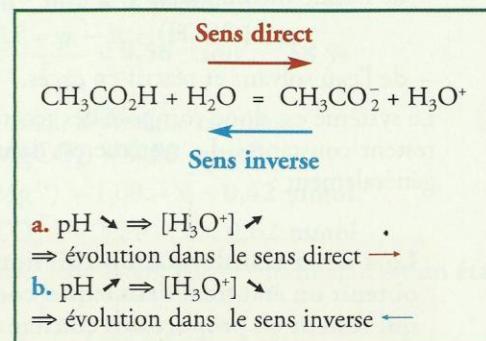
- En ajoutant  $0,5 \text{ g}$  d'éthanoate de sodium, on observe une augmentation du pH [Doc. 11] et donc une diminution de la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Le volume de la solution n'ayant pas varié, la diminution de la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$ , c'est-à-dire dans le **sens inverse de l'équation de la réaction** [Doc. 12b].

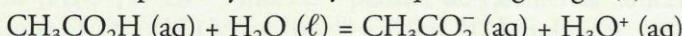


Doc. 11 Évolution des pH des solutions.



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 → par un symbole symétrique : le signe égal (=) a été choisi.

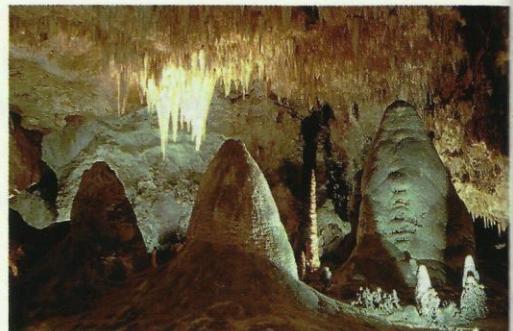


Ce résultat, établi pour une réaction acido-basique, est général [Doc. 13] :

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 :

$\text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O} \text{ (l)} = \text{HCO}_3^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$  peut s'effectuer dans les deux sens.

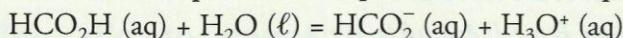
Son évolution dans le sens direct explique la formation des grottes dans les roches calcaires, alors que l'évolution dans le sens inverse explique la formation des stalactites et stalagmites, concrétions calcaires.

## 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  $\text{HCO}_2\text{H}$  [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 ?

#### ➤ Exploitation

Équation de la réaction		$\text{HCO}_2\text{H}$ (aq)	+	$\text{H}_2\text{O}$ (l)	=	$\text{HCO}_2^-$ (aq)	+	$\text{H}_3\text{O}^+$ (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**.



**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.

**• 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.

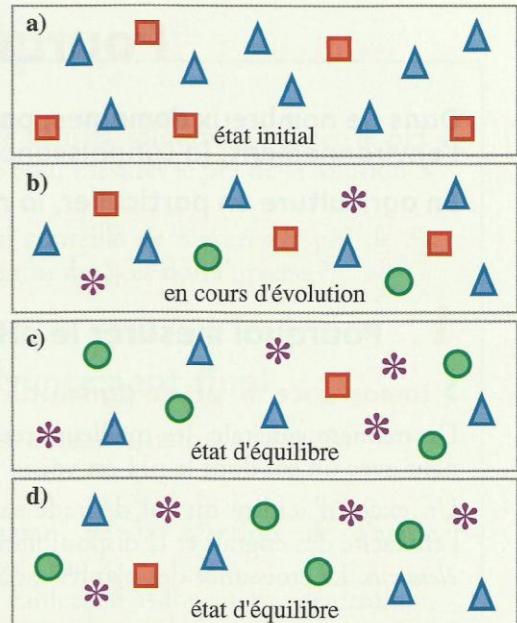
À l'échelle **macroscopique**, le système ne semble plus évoluer.

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 :

$$\Delta + \square = * + \circ$$

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.

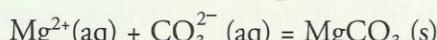
On filtre le mélange obtenu, le précipité est séché puis pesé. On trouve  $m(MgCO_3) = 49$  mg.

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  $Mg^{2+}$  :  $x_{\max} = 1,00$  mmol

Équation de la réaction		$Mg^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) = MgCO_3(s)$	$n(Mg^{2+})$ (mmol)	$n(CO_3^{2-})$ (mmol)	$n(MgCO_3)$ (mmol)
État	Avancement				
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.

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

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

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

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] :

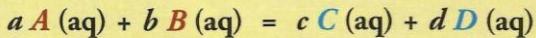


toutes les espèces chimiques sont dissoutes dans le solvant eau. Le quotient  $Q_r$  de cette réaction, pour un état quelconque du système, s'exprime à l'aide des concentrations effectives des espèces en solution par la relation :

$$Q_r = \frac{[S_4O_6^{2-}] \cdot [I^-]^2}{[I_2] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2}$$

- 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 :

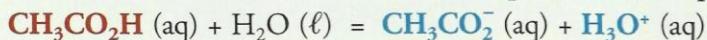
$$Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Dans cette expression,  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  et  $[D]$  représentent **les nombres qui mesurent**, dans l'état considéré du système, **les concentrations molaires effectives des espèces chimiques exprimées en mol.L<sup>-1</sup>**.

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 éthanoïque et l'eau, d'équation :

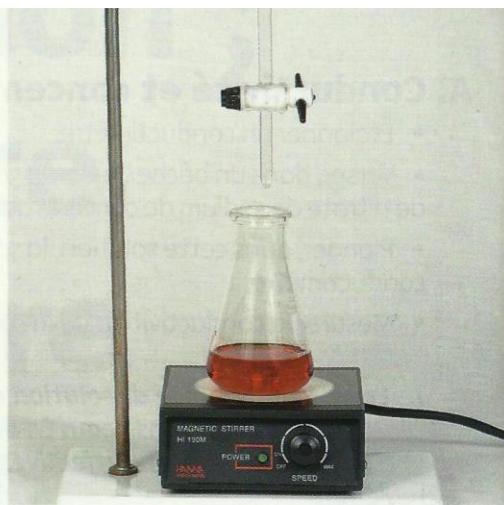


l'eau, à la fois réactif et solvant, n'apparaît pas dans l'expression du quotient de réaction qui s'écrit pour un état donné du système :

$$Q_r = \frac{[CH_3CO_2^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]}$$

De façon générale [Doc. 2] :

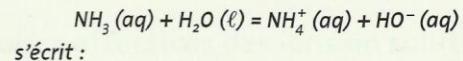
**Par convention, l'eau, lorsqu'elle constitue le solvant, n'intervient pas dans l'écriture d'un quotient de réaction, même si elle figure dans l'équation de la réaction.**



**Doc. 1 Dispositif de titrage iodométrique.**



**Doc. 2 Lors d'une coloration capillaire, le coiffeur utilise des produits contenant de l'ammoniac NH<sub>3</sub> (aq) en solution aqueuse. Le quotient de la réaction avec l'eau, d'équation :**

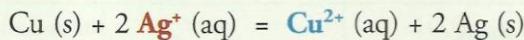


s'écrit :

$$Q_r = \frac{[NH_4^+] \cdot [HO^-]}{[NH_3]}$$

## 1.2. Systèmes comportant des solides

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



le système, dans un état donné, comporte les espèces dissoutes, Ag<sup>+</sup> et Cu<sup>2+</sup>, 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.

*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 bleut 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 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sont peu solubles dans l'eau. Les ions correspondants donnent lieu à des réactions de précipitations [Doc. 4].

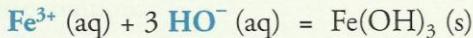
- Écrire l'équation de précipitation de l'hydroxyde de fer (III).
- Donner l'expression de son quotient de réaction.
- Écrire le quotient de réaction de la précipitation du phosphate de calcium.



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

#### ➤ Exploitation

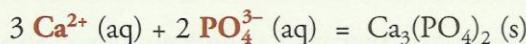
- La précipitation\* de l'hydroxyde de fer (III) a pour équation :



- Dans l'expression du quotient de réaction, les concentrations des espèces solides n'apparaissent pas. Le quotient Q<sub>r</sub> 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 Ca<sup>2+</sup> et phosphate PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, selon l'équation :



le quotient de réaction s'écrit :

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

## 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 éthanoïque et des ions éthanoate.

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

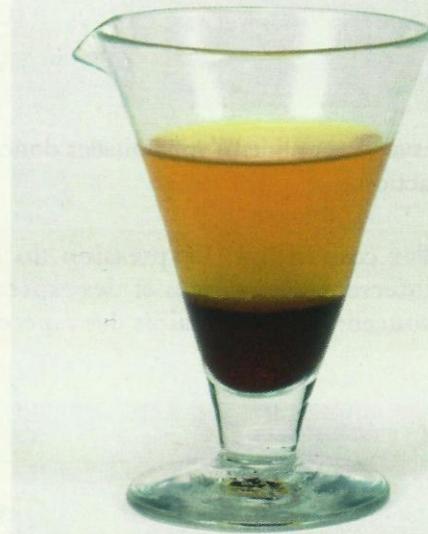
- Par définition, pour l'équation (1),  $Q_{r_1}$  s'écrit :

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

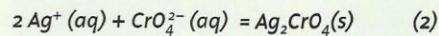
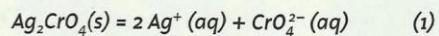
De même, pour l'équation (2) :

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

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



**Doc. 5** La dissolution\* (1) et la précipitation (2) du chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  sont deux réactions inverses d'équations :



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

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

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

### 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'éthanoate de sodium.

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

Équation de la réaction		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ (aq)	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ (aq)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ (aq)	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (aq)
État	Avancement (mmol)	$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H})$ (mmol)	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$ (mmol)	$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-)$ (mmol)	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$ (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

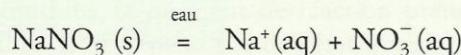
La conductivité  $\sigma$  [Doc. 7 et 8] d'une solution ionique caractérise le pouvoir conducteur de cette solution.

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

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

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

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 :



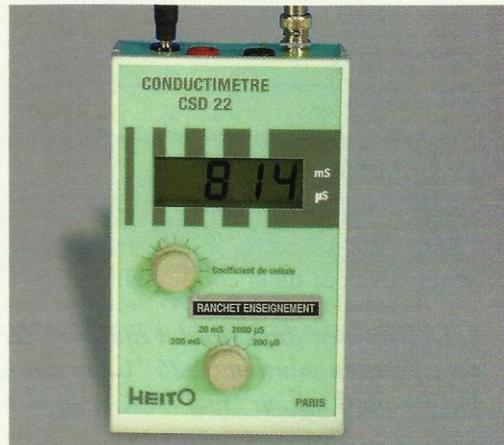
- Pour  $x = 2,0$  mmol :

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

- 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  $\sigma$  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.

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

(Voir aussi prérequis, page 96.)

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

### Activité 4

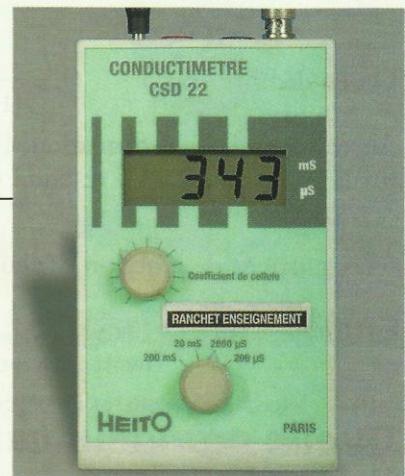
**Comment déterminer la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre ?**

Plonger une cellule conductimétrique dans un volume  $V$  d'une solution  $S$  d'acide éthanoïque 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 :

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

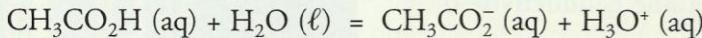
2. En déduire la valeur  $Q_{\text{éq}}$  du quotient de réaction dans l'état d'équilibre.



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

### ➤ Exploitation

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



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

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  $\sigma$  de ces solutions s'exprime en fonction des concentrations en ions éthanoate et oxonium dans l'état d'équilibre.

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

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

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

Soit :  $[CH_3CO_2]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{CH_3CO_2} + \lambda_{H_3O^+}}$

$$[CH_3CO_2]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{343 \times 10^{-6} \times 10^2}{(4,09 + 35,0) \times 10^{-3}}$$

$$[CH_3CO_2]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = 0,877 \text{ mol. m}^{-3} = 8,77 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

D'après l'équation de la réaction :

$$n_{\text{éq}}(CH_3CO_2H) = n_i(CH_3CO_2H) - x_{\text{éq}} = C \cdot V - n_{\text{éq}}(CH_3CO_2)$$

Soit, après division par le volume  $V$ :

$$[CH_3CO_2H]_{\text{éq}} = C - [CH_3CO_2]_{\text{éq}} = 4,9 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

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

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[CH_3CO_2]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[CH_3CO_2H]_{\text{éq}}} = \frac{(8,77 \times 10^{-4})^2}{4,9 \times 10^{-2}} = 1,6 \times 10^{-5}$$

## 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 éthanoïque de concentration molaire apportée  $C' = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ .

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

1. En utilisant la même méthode qu'à l'activité précédente, déterminer le quotient  $Q'_{r,\text{éq}}$  de réaction dans l'état d'équilibre.

2. Comparer à la valeur obtenue à l'activité 4.

#### > Exploitation

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

$$Q'_{r,\text{éq}} = \frac{[CH_3CO_2]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[CH_3CO_2H]_{\text{éq}}}$$

Or, comme à l'activité 4 :

$$[CH_3CO_2]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{CH_3CO_2} + \lambda_{H_3O^+}}$$

$$\text{D'où : } [CH_3CO_2]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{0,107 \times 10^{-3} \times 10^2}{(4,09 + 35,0) \times 10^{-3}}$$

$$[CH_3CO_2]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = 0,274 \text{ mol. m}^{-3} = 2,74 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

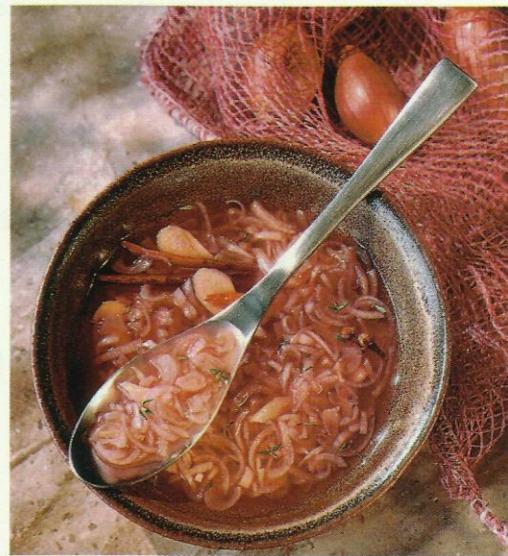
$$[CH_3CO_2H]_{\text{éq}} = C' - [CH_3CO_2]_{\text{éq}} = 4,7 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

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

- 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 mol. m<sup>-3</sup>.**

**Dans l'expression du quotient de réaction, elles doivent être exprimées en mol. L<sup>-1</sup>.**



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

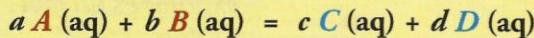


**Doc. 11** Louis PASTEUR (1822-1895) étudia la formation de vinaigre et la transformation de l'alcool en acide acétique. Celle-ci s'effectue grâce à un micro-organisme, le *Mycoderma aceti*.

Les résultats précédents peuvent être généralisés :

Dans l'état d'équilibre d'un système, le quotient de réaction  $Q_{r,\text{éq}}$  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  $Q_{r,\text{éq}}$  et ne dépend que de la température.

Pour une réaction en solution aqueuse d'équation :

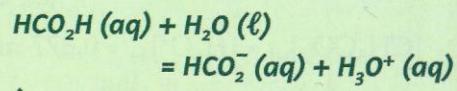


$$\text{la constante d'équilibre } K \text{ s'écrit : } K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\mathbf{C}]^c \cdot [\mathbf{D}]^d}{[\mathbf{A}]^a \cdot [\mathbf{B}]^b}$$

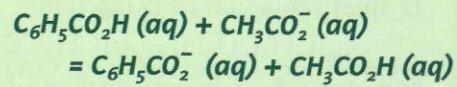
La constante d'équilibre, comme le quotient de réaction, n'est pas dimensionnée. Sa valeur s'exprime sans unité.

> Pour s'entraîner : Ex. 8 et 10

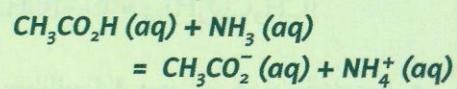
**Les constantes d'équilibre associées à des réactions peuvent prendre des valeurs très diverses :**



$$\text{À } 25^\circ\text{C}, \quad K = 1,6 \times 10^{-4}$$



$$\text{À } 25^\circ\text{C}, \quad K = 4,0$$



$$\text{À } 25^\circ\text{C}, \quad K = 2,5 \times 10^4$$

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

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

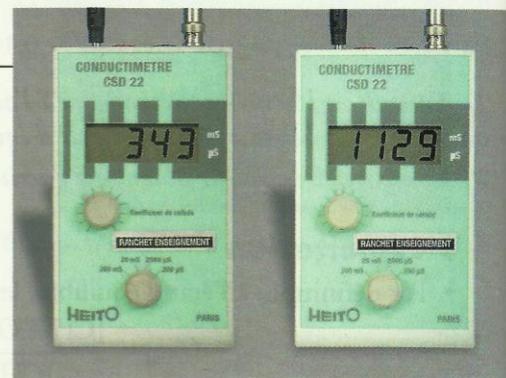
#### Activité 6

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

- Mesurer les conductivités  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  de deux solutions : l'une,  $S_1$ , d'acide éthanoïque, 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 :  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{HCO}_2^-} = 5,46 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

2. Quelle est, dans chaque cas, la valeur du taux d'avancement final de la réaction entre l'acide et l'eau ? Conclure.

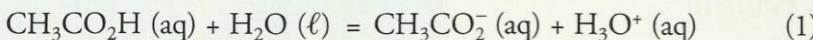


Doc. 12 Résultats des mesures à 25 °C :

$$\sigma_1 = 343 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}; \sigma_2 = 1129 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

#### > Exploitation

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



Dans  $S_1$  :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$  et dans  $S_2$  :  $[\text{HCO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

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 :

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

Dans  $S_2$  :  $[HCO_3^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma_2}{\lambda_{HCO_3^-} + \lambda_{H_3O^+}} = \frac{1129 \times 10^{-6} \times 10^2}{(5,46 + 35,0) \times 10^{-3}}$

$$[HCO_3^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = 2,79 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 2,79 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Le taux d'avancement final est défini par :  $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{n_{\text{éq}}(H_3O^+)}{n_i(\text{acide})}$

Or :  $n_{\text{éq}}(H_3O^+) = [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot V$  et  $n_i(\text{acide}) = C \cdot V$  donc :  $\tau = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{C}$

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 éthanoïque 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.

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

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

$C$ (mol · L <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (mS · cm <sup>-1</sup> )
$5,0 \times 10^{-2}$	0,343
$1,0 \times 10^{-2}$	0,153
$5,0 \times 10^{-3}$	0,107

**Doc. 14** Conductivités de solutions d'acide éthanoïque.

#### > Exploitation

Le taux d'avancement final  $\tau$  se détermine dans ces solutions, comme à

l'activité précédente, par :  $\tau = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{C}$

avec :  $[H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{CH_3CO_2^-} + \lambda_{H_3O^+}}$

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.

$C$ (mol · L <sup>-1</sup> )	$[H_3O^+]_{\text{éq}}$ (mol · L <sup>-1</sup> )	$\tau$
$5,0 \times 10^{-2}$	$0,88 \times 10^{-3}$	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  $\tau$  dépend de la concentration initiale : elle augmente lorsque la concentration diminue.

> Pour s'entraîner : Ex. 13