

1 Quotient de réaction.

1.1 Définition.

Le quotient de la réaction est une grandeur qui caractérise un système chimique dans un état donné. Sa valeur nous renseigne sur l'évolution du système étudié.

- On considère la transformation chimique modélisée par la réaction suivante :



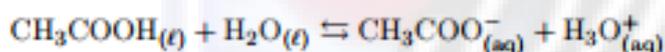
On définit le quotient de réaction Q_r qui correspond à un état donné du système chimique par la relation suivante :

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

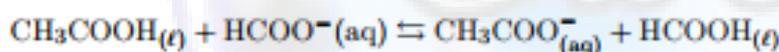
Remarques :

- Q_r est une grandeur sans unité.
- $[A]$, $[B]$, $[C]$ et $[D]$: concentrations molaires des espèces chimiques exprimées en $mol.L^{-1}$.
- Dans l'expression de Q_r , il ne figure que les concentrations molaires des espèces dissoutes (le solvant "eau" ou les solides n'interviennent pas).
- La valeur de Q_r varie au cours de la transformation du système chimique.

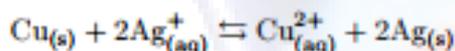
1.2 Exemples .



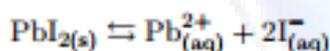
$$Q_r = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$



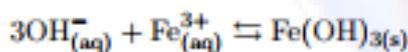
$$Q_r = \frac{[HCOOH] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH] \cdot [HCOO^-]}$$



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



$$Q_r = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$$



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

2 État d'équilibre d'un système chimique

2.1 Définition.

Le quotient de réaction à l'état d'équilibre noté ($Q_{r,eq}$) est la valeur que prend le quotient de réaction lorsque l'état d'équilibre du système chimique est atteint. À l'état d'équilibre, les concentrations des espèces en solution ne varient plus. Elles peuvent être déterminées par des méthodes chimiques ou physiques comme le dosage, la pH-métrie ou la conductimétrie.

2.2 Conductance d'une solution électrolytique.

On exprime la conductance d'une solution électrolytique par la relation : $G = \frac{S}{L} \sigma$ C-à-d que l'expression de la

conductivité est : $\sigma = \frac{L}{S} G = k.G$; avec k est la constante de la cellule en (m^{-1}).

La conductivité d'une solution dépend de la nature des ions X_i présents dans la solution et de leur concentration $[X_i]$.

$$\sigma = \sum \lambda_{X_i} \cdot [X_i]$$

Avec :

• λ_{X_i} conductivité molaire ionique des ions ($S.mol^{-1}.m^2$); • $[X_i]$ la concentration en ($mol.m^{-3}$); • σ en ($S.m^{-1}$).

2.3 Quotient de la réaction à l'équilibre (Activité).

On considère une solution aqueuse de volume V de l'acide éthanóique $CH_3COOH_{(l)}$ de concentration molaire $C_i = 50mmol.L^{-1}$.

On mesure la conductivité de cette solution à $25^\circ C$, et on trouve $\sigma_{eq} = 37,2mS.m^{-1}$.

* Données :

• Les conductivités molaires ioniques : • $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09mS.m^2.mol^{-1}$; • $\lambda_{H_3O^+} = 35mS.m^2.mol^{-1}$.

• On néglige l'effet des ions OH^- sur la conductivité de la solution.

• On mesure la conductivité σ des solutions aqueuses d'acide éthanóique à la même température ($25^\circ C$), et on regroupe les résultats dans le tableau suivant.

$C_i(mol.L^{-1})$	$5,0.10^{-2}$	$5,0.10^{-3}$	$1,0.10^{-3}$
$\sigma_{eq}(mS.m^{-1})$	37,2	11,4	5,2

1. Tracer le tableau d'avancement en y indiquant l'état d'équilibre.
2. En utilisant le tableau d'avancement montrer que l'expression des concentrations à l'équilibre est :

$$[H_3O^+]_{eq} = [CH_3COO^-]_{eq} = \frac{\sigma_{eq}}{\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{H_3O^+}} \quad ; \quad [CH_3COOH]_{eq} = C_i - \frac{\sigma_{eq}}{\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{H_3O^+}}$$
3. Exprimer le quotient de la réaction à l'équilibre $Q_{r,eq}$ en fonction de la concentration des ions d'oxonium à l'équilibre $[H_3O^+]_{eq}$ et C_i .
4. Compléter le tableau en calculant $[H_3O^+]_{eq}$ et $Q_{r,eq}$.

$C_i(mol.L^{-1})$	$5,0.10^{-2}$	$5,0.10^{-3}$	$1,0.10^{-3}$
$\sigma_{eq}(mS.m^{-1})$	37,2	11,4	5,2
$[H_3O^+]_{eq}(mol.L^{-1})$			
$Q_{r,eq}$			

5. Quelle est la valeur de la constante d'équilibre K ? tel que K est la valeur que prend le quotient de réaction dans l'état d'équilibre $Q_{r,eq}$.

2.4 Constante d'équilibre K.

Dans un 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 par exemple :



On a

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

K n'a pas de dimension.

Exemple

La solution	acide éthanoïque	acide méthanoïque	acide benzoïque
La constante d'équilibre K à 25 °C	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$

3 Les paramètres influençant le tau d'avancement final τ .

3.1 influence de la constante d'équilibre K .

• L'état final pour une transformation incomplète à l'équilibre c-à-d : $x_f = x_{eq}$ et $\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}}$

Pour une réaction d'un acide AH avec l'eau : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

D'après le tableau d'avancement, on trouve $x_{max} = CV$ tel que l'acide est le réactif limitant, on peut calculer x_{eq} et τ en utilisant la relation :

$$\tau = \frac{[H_3O^+]_{eq}V}{C.V} = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{\sigma_{eq}}{(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}) \cdot C} \quad \text{et} \quad x_{eq} = [H_3O^+]_{eq} \cdot V = \frac{\sigma_{eq} \cdot V}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}}$$

La solution	acide éthanoïque	acide méthanoïque	acide benzoïque
La constante d'équilibre K à 25 °C	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
Taux d'avancement final τ	2%	6%	3%

• Lors d'une réaction d'un acide AH avec l'eau H_2O , On montre que la constante d'équilibre K de cette transformation peut s'écrire sous la forme : $K = \frac{C \cdot \tau^2}{1 - \tau}$

• Cette expression montre que le taux d'avancement τ de la réaction dépend de la constante d'équilibre K . Plus la constante d'équilibre K est grande plus le taux d'avancement de la réaction est élevé.

3.2 l'effet de l'état initial du système chimique

L'acide éthanoïque sa concentration initiale $C_i(mol.L^{-1})$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Taux d'avancement final τ	2%	6%	17%

• le taux d'avancement de la réaction dépend de l'état initial du système. Plus la solution d'acide est diluée, plus le taux d'avancement à l'équilibre est grand.

