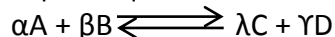


## Leçon-4 Etat d'équilibre d'un système chimique

### I- Quotient de réaction

#### 1- Définition :

Soit une transformation chimique d'équation :



Le quotient de réaction associé à cette équation est donné par la relation :

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

-  $Q_r$  : grandeur sans dimension

-  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$  : concentrations effectives en  $\text{mol.L}^{-1}$

-  $[X_i] = 1$  si  $X_i$  est à l'état solide

-  $[\text{H}_2\text{O}] = 1$  dans le cas d'une solution aqueuse

#### 2- Exemples

Equation de la réaction	Expression de $Q_r$
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+$	$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$
$\text{Cu}_{(\text{s})} + 2\text{Ag}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Ag}_{(\text{s})}$	$Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$	$Q_r = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3}$

#### Exercice

On prépare un mélange de volume  $V=20,0\text{mL}$ , constitué au début de  $n_1=2,0 \cdot 10^{-4}\text{mol}$  d'ions iodure et  $n_2=5,0 \cdot 10^{-5}\text{mol}$  d'ions peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , elle se produit la réaction d'équation :



a) Etablir l'expression du quotient de réaction  $Q_r$  à l'instant  $t$ , en fonction de  $n_1$ ,  $n_2$  et l'avancement  $x$ .

b) Calculer la valeur de  $Q_r$  à l'instant initial  $t=0$  puis à l'instant  $t_{1/2}$  (temps de demi-réaction)

Rep :

$$\text{a) } Q_r = \frac{4x^3}{(n_1 - 2x)^2 (n_2 - x)}$$

$$\text{b) } Q_{r_i} = 0 ; Q_{r_{1/2}} = \left(\frac{n_2}{n_1 - n_2}\right)^2 = 0,11$$

### II- Quotient de réaction à l'équilibre

#### 1- Définition

Le quotient de réaction à l'équilibre, noté  $Q_{r,e}$ , est la valeur que prend le quotient de réaction lorsque l'état est atteint. Son expression est :

$$Q_{r,e} = \frac{[C]_e^\lambda [D]_e^\gamma}{[A]_e^\alpha [B]_e^\beta}$$

#### 2- Détermination de $Q_{r,e}$ par conductimétrie

A  $25^\circ\text{C}$ , on mesure la conductivité d'une solution d'acide éthanique  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , de concentration molaire volumique  $C=5,0 \cdot 10^{-2}\text{mol.l}^{-1}$ , on trouve  $\sigma=34,3 \cdot 10^{-3}\text{S.m}^{-1}$  à l'équilibre.

a) Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanique et l'eau.

b) dresser le tableau d'avancement de cette réaction.

c) Calculer la valeur de  $Q_{r,e}$ , quotient de réaction à l'équilibre.

On donne : conductivité molaire des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  :  $\lambda_1=35 \cdot 10^{-3}\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

conductivité molaire des ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  :  $\lambda_2=4,09 \cdot 10^{-3}\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Rep :  $Q_{r,e}=1,57 \cdot 10^{-5}$

**Remarque :** Pour une transformation chimique donnée, la valeur de  $Q_{r,e}$  est constante, elle ne dépend pas de la composition initiale du système chimique.

### III- Constante d'équilibre

#### Définition

On associe à chaque réaction d'équation :  $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \lambda C + \gamma D$ , une constante  $K$  appelée **constante d'équilibre** telle que :

$$K = Q_{r,e} = \frac{[C]_e^\lambda [D]_e^\gamma}{[A]_e^\alpha [B]_e^\beta}$$

- La valeur de  $K$  ne dépend pas de l'état initial du système, elle dépend uniquement de la température

- A chaque équation de réaction on associe une constante d'équilibre.

#### **IV- Facteurs agissants sur le taux d'avancement final**

##### **1- Influence de l'état initial du système sur le taux d'avancement final**

On détermine le taux d'avancement final pour deux solutions d'acide propanoïque de concentrations différents on trouve :

- Pour une solution de concentration  $C_1=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$  on a  $\tau_1=0,037$

- Pour une solution de concentration  $C_2=10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$  on a  $\tau_2=0,11$

**Remarque :**  $C_2 < C_1$  mais  $\tau_2 > \tau_1$ , la valeur de  $\tau$  dépend de l'état initial du système, elle augmente avec la dilution.

##### **2- Influence de la constante d'équilibre sur $\tau$**

On détermine  $\tau$  pour trois solutions d'acides différents de même concentration initiale.

Les résultats ont donné le tableau suivant

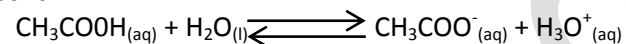
Solution	a.éthanique	a.benzoïque	a.méthanoïque
K	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
$\tau$	2%	3%	6%

**Remarque :** La valeur de  $\tau$  augmente lorsque la valeur de K augmente.

## EXERCICE-1

### 1- La transformation étudiée

L'acide éthanique (acétique)  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  réagit de façon limitée avec l'eau, l'équation de la réaction s'écrit :



- 1-1- Donner la définition d'un acide selon Bronsted.
- 1-2- Dans l'équation ci-dessus, identifier les deux couples acides/base mis en jeu.
- 1-3- Exprimer la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de cet équilibre chimique.

### 2- Etude pH-métrique

Une solution d'acide éthanique, de concentration molaire initiale  $C_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et de volume  $V_1 = 100 \text{ mL}$  a un pH de 3,7 à  $25^\circ\text{C}$ .

- 2-1- Déterminer la quantité de matière initiale de l'acide éthanique  $n_1$ .
- 2-2- Compléter le tableau d'avancement suivant, puis calculer l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$

Etat	avancement	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Etat initial	0		excès	
Etat final théorique	$x_{\text{max}}$		excès	
Etat final	$x_f$		excès	

2-3- Dédurre, de la mesure du pH, la concentration molaire finale des ions oxonium.  
Calculer l'avancement final  $x_f$ .

2-4- Donner l'expression du taux d'avancement final  $\tau_1$ , montrer qu'il a pour valeur  $\tau_1 = 7,4 \cdot 10^{-2}$ . La transformation est-elle totale ?

2-5-1- Calculer la concentration molaire finale en ions éthanoate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

2-5-2- Calculer la valeur de la concentration molaire finale effective de l'acide éthanique  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f$ .

2-5- Montrer que la constante d'équilibre  $K_1$  associée à cette réaction vaut  $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$ .

### 3- Etude conductimétrique

On mesure, à  $25^\circ\text{C}$ , la conductivité d'une solution d'acide éthanique de concentration  $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on obtient  $\sigma = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

3-1- On néglige toute réaction chimique autre que la réaction entre l'acide éthanique et l'eau. Citer les espèces ioniques majoritaires présentes dans cette solution.

Donner la relation liant leur concentrations molaires.

3-2- Donner l'expression littérale de la conductivité  $\sigma$  de la solution en fonction des concentrations molaires finales en ions oxonium et en ions éthanoates.

3-3- Déterminer la valeur de la concentration molaire finale en ions oxonium et éthanoate en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ , puis en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On donne  $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,9 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

3-4- L'expérimentateur affirme que dans le cas présent, la solution d'acide éthanique est suffisamment concentrée pour pouvoir faire les approximations suivantes :

1<sup>ère</sup> approximation : la concentration finale en ions éthanoate est négligeable devant la concentration initiale en acide éthanique  $\rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f < C_2/50$

2<sup>ème</sup> approximation : la concentration finale en acide éthanique est quasiment égale à sa concentration initiale  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{finale}} = C_2$

3-4-1- Comparer les valeurs de  $C_2$  et  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{final}}$  (calculée à la question 3-3).

L'approximation 1 est-elle justifiée ?

3-4-2- En supposant que l'approximation 2 soit vérifiée, que peut-on dire de la dissociation de l'acide ? En déduire si la transformation est totale, limitée ou très limitée.

3-4-3- En admettant que l'approximation 2 soit vérifiée, vérifier que la valeur de la constante d'équilibre  $K_2$  associée à cet équilibre est  $K_2=1,56.10^{-5}$ .

3-4-4- Montrer que la valeur du taux d'avancement final de la réaction est  $\tau_2=1,25.10^{-2}$

#### 4- Conclusion : comparaison des résultats obtenus

On vient d'étudier deux solutions d'acide éthanoïque de concentrations différentes . Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	Concentration molaire initiale d'acide éthanoïque	Constante d'équilibre	Taux d'avancement final
Etude pH-métrique	$C_1=2,7.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$K_1=1,6.10^{-5}$	$\tau_1=7,70.10^{-2}$
Etude conductimétrique	$C_2=10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	$K_2=1,6.10^{-5}$	$\tau_2=1,25.10^{-2}$

4-1- La constante d'équilibre K dépend-elle de la concentration initiale ? justifier la réponse à partir du tableau.

4-2- Le taux d'avancement final  $\tau$  dépend-il de l'état initial du système chimique ? justifier la réponse à partir du tableau.

4-3- Un élève propose les deux affirmations suivantes, .Préciser si elles sont justes ou fausses. Une justification est attendue.

Affirmation(1) : plus l'acide est dissocié , plus le taux d'avancement final est grand

Affirmation(2) : plus la solution d'acide est diluée, moins l'acide est dissocié.