



#### 4. Méthode du calcul du quotient de réaction

Pour calculer le quotient de réaction d'une réaction, il faut :

- *Ecrire l'équation de la réaction en précisant bien dans quel état les espèces chimiques se trouvent.*
- *Repérer si l'une des espèces chimiques intervenant est le solvant (en général l'eau).*
- *Ecrire la formule du quotient de réaction.*
- *Calculer les concentrations des espèces solubles en mol.L<sup>-1</sup>, et les remplacer dans la formule :*
  - *Si l'un des réactifs ou des produits est le solvant (le plus souvent l'eau), la valeur correspondante [solvant] est remplacée par 1 dans l'expression de Qr.*
  - *Si l'un des réactifs ou des produits est un solide, la valeur [A<sub>solide</sub>] est remplacée par 1 dans l'expression de Qr.*

#### 5. Applications

**Pour chaque exemple, écrire l'équation de la réaction associée, ainsi que l'expression du quotient de réaction.**

a- Réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac en solution aqueuse (ammoniaque)

- l'équation de la réaction est :

- le quotient de réaction s'écrit : \_\_\_\_\_

b- Réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau.

- l'équation de la réaction est :

- le quotient de réaction s'écrit : \_\_\_\_\_

c- Réaction entre les ions thiosulfate et le diiode.

- l'équation de la réaction est :

- le quotient de réaction s'écrit : \_\_\_\_\_

d- Réaction d'oxydation du zinc par les ions cuivre (II).

- l'équation de la réaction est :

- le quotient de réaction s'écrit : \_\_\_\_\_

e- Réaction de dissolution du précipité d'hydroxyde de cuivre (II).

- l'équation de la réaction est :

- le quotient de réaction s'écrit : \_\_\_\_\_

f- Réaction de précipitation du phosphate d'argent  $Ag_3PO_4$  à partir des ions argent  $Ag^+$  et des ions phosphate  $PO_4^{3-}$ .

- l'équation de la réaction est :

- le quotient de réaction s'écrit : \_\_\_\_\_

## 2. Quotient de réaction dans un état d'équilibre, noté $Q_{r,eq}$

### 1. Définition

- Le quotient de réaction dans 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.
- A l'équilibre, les **concentrations des espèces en solution** ne varient plus.
- Elles peuvent alors être déterminées par des méthodes chimiques ou physiques déjà évoquées (dosages, pH-métrie, conductimétrie, spectrophotométrie,...).

### 2. Détermination de $Q_{r,eq}$ par conductimétrie

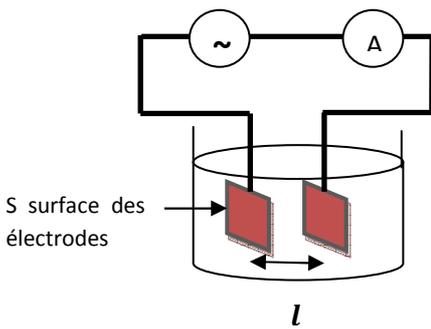
a- Conductivité électrique d'une solution (rappels)

- La conductivité  $\sigma$  est l'aptitude d'une solution à conduire le courant électrique. Elle se mesure en siemens par mètre ( $S \cdot m^{-1}$ ).
- Dans une solution, la circulation du courant électrique est assurée par déplacement des ions.
- La conductivité dépend donc de la nature des ions en solution, et elle est d'autant plus grande que leur concentration est grande.

$$\sigma = \sum_i \lambda_{x_i} \cdot [X_i]$$

où  $\lambda_{x_i}$  est la conductivité molaire ionique de l'ion  $X_i$ .

b- Conductance (rappels)



- La figure ci-contre représente le schéma de principe d'un conductimètre : deux électrodes plongées dans une solution de **conductivité  $\sigma$**  de sorte à faire circuler un **courant d'intensité  $I$** .  **$U$  est la tension** délivrée par le générateur.

- La **conductance** de la portion de solution entre les électrodes est :

$$G = \frac{I}{U} = \frac{1}{R}$$

- La **conductance est proportionnelle à la conductivité** :

$$G = k \sigma = k \frac{S}{l}$$

Conversions :

- $1 \text{ mS} = 10^{-3} \text{ S}$
- $1 \text{ S.cm}^{-1} = 100 \text{ S.m}^{-1}$
- $1 \text{ mS.cm}^{-1} = 100 \text{ mS.m}^{-1}$

Unités :

- $G$  en siemens (S),
- $\sigma$  en siemens par mètre ( $\text{S.m}^{-1}$ ),
- $\lambda$  en ( $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ), ou en ( $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ )

c- Réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau

On veut déterminer  $Q_{r,\text{éq}}$  par conductimétrie.

- On mesure la conductance  $G$  et on en déduit sa conductivité  $\sigma$ . On note  $c$  : la concentration initiale de l'acide.

- L'équation de la réaction est :  $\text{CH}_3\text{—COOH} + \text{H}_2\text{O} = \quad + \quad$

- L'acide sera noté AH et sa base conjuguée (ion éthanóate) sera noté  $\text{A}^-$ . Les espèces ioniques sont  $\text{A}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

- A l'équilibre, la **conductivité  $\sigma$**  de la solution est :

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

Or  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{A}^-]_{\text{éq}}$

=>

$$\sigma =$$

$\sigma$  est mesuré expérimentalement

Relation déduite des coefficients stœchiométriques de l'équation de la réaction.

=>

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \quad + \quad$$

$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$  et  $\lambda_{\text{A}^-}$  sont des constantes connues

On en déduit une valeur numérique de  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ .

- D'après la **conservation de la matière**, on a :

$$n(\text{AH})_0 = n(\text{AH})_{\text{éq}} + n(\text{A}^-)_{\text{éq}}$$

=>

$$n(\text{AH})_{\text{éq}} = n(\text{AH})_0 - n(\text{A}^-)_{\text{éq}}$$

=>

$$n(\text{AH})_{\text{éq}} = n(\text{AH})_0 - n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{éq}}$$

- En divisant par le volume de la solution, on aura:

$$[\text{AH}]_{\text{éq}} =$$

- L'expression du **quotient de réaction** est :

$$Q_{r,\text{éq}} =$$

=>

$$Q_{r,\text{éq}} =$$

On peut maintenant faire l'application numérique de  $Q_{r,\text{éq}}$ .

Application numérique :

Données :

$$C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \sigma = 16,1 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1};$$

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \lambda_{\text{A}^-} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\text{soit } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$Q_{r,\text{éq}} = \quad =$$

**Attentions aux unités !**

Le calcul d'une concentration à partir de la conductivité exprimée en  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$  donne une valeur exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

$Q_{r,\text{éq}}$  : grandeur sans dimension !

**3. Constante d'équilibre K**

- Lorsque le système a atteint son état d'équilibre, le quotient de réaction atteint la valeur  $Q_{r,\text{éq}}$ , qui ne varie plus.
- Cette valeur **ne dépend pas de la composition initiale**, mais seulement de la **température**.
- On l'appelle la **constante d'équilibre**, et on la note **K**.

➤ A chaque équation de réaction est associée une **constante** appelée **constante d'équilibre** et notée **K**, dont la valeur ne dépend **que** de la **température**.

➤ Dans l'état d'équilibre :

$$K = Q_{r,\text{éq}}$$

➤ Donc

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

Remarque : Lorsque l'on écrit l'équation de la réaction en sens inverse,  $K_{(\text{inverse})} = \frac{1}{K_{(\text{direct})}}$

Application :

A 25 °C, la constante d'équilibre de la dissolution du chlorure de cuivre (I) dans l'eau est :  $Q_{r,\text{éq}} = K = 1,2 \cdot 10^{-6}$ .

a- Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du chlorure de cuivre (I). Préciser les états de chaque espèce.

b- Quelles sont les concentrations molaires des ions chlorure et des ions cuivre (I) dans une solution aqueuse saturée à 25 °C ?

### 3. Taux d'avancement final dans l'état d'équilibre

#### 1. Rappel de la définition du taux d'avancement

Le **taux d'avancement final**  $\tau$  d'une réaction est le rapport de l'avancement final à l'avancement maximal :

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

$\tau$  : nombre sans unité, compris entre 0 et 1.

$x_f$  et  $x_{max}$  : exprimés dans la même unité.

#### 2. Influence de la composition initiale

- Pour une transformation donnée, **le taux d'avancement dépend de la composition initiale** du système chimique.

#### 3. Influence de la constante d'équilibre

- Le **taux d'avancement final dépend de la constante d'équilibre**.
- La valeur de  $\tau$  **est d'autant plus grande** que la valeur de la **constante K est grande**.

Si  $K > 10^4$ , on a :  $\tau > 99\%$  → la réaction peut alors être considérée comme totale.

#### Application :

On dispose d'une solution aqueuse d'acide éthanóique, dont la concentration molaire volumique est  $c = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ . On néglige les ions apportés par l'eau. A  $25^\circ\text{C}$ , on effectue des mesures conductimétriques, on trouve  $G = 0,76 \mu\text{S}$ .

#### Données :

- constante de cellule :  $k = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ m}^{-1}$  ;

- conductivité molaire des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  :  $\lambda_2 = 35 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;

- conductivité molaire des ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  :  $\lambda_1 = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;

- On pose  $[\text{X}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

1. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de l'acide éthanóique.
2. Calculer  $[\text{X}]$ .
3. Calculer la concentration molaire volumique des ions éthanóate et des ions oxonium à l'équilibre dans la solution.
4. Déterminer le taux d'avancement final de dissolution de l'acide éthanóique.