

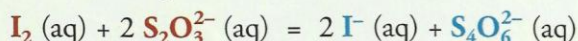
# Chimie 6 : Quotient de réaction ; constante d'équilibre

## 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] :

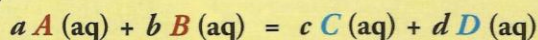


toutes les espèces chimiques sont dissoutes dans le solvant eau. Le quotient  $Q_r$  de cette réaction, pour un état quelconque du système, s'exprime à l'aide des concentrations effectives des espèces en solution par la relation :

$$Q_r = \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] \cdot [\text{I}^-]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

• 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 :**

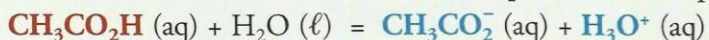
$$Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

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 :

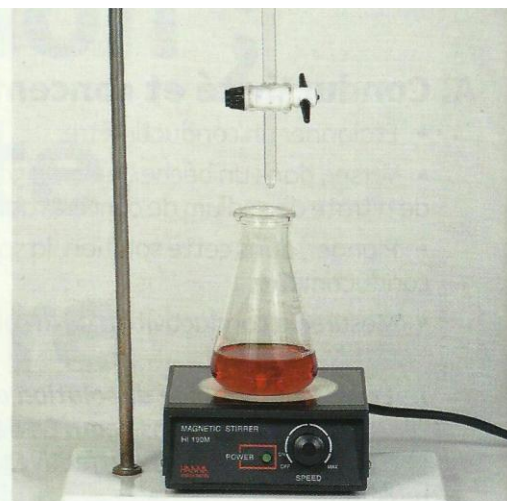


l'eau, à la fois réactif et solvant, n'apparaît pas dans l'expression du quotient de réaction qui s'écrit pour un état donné du système :

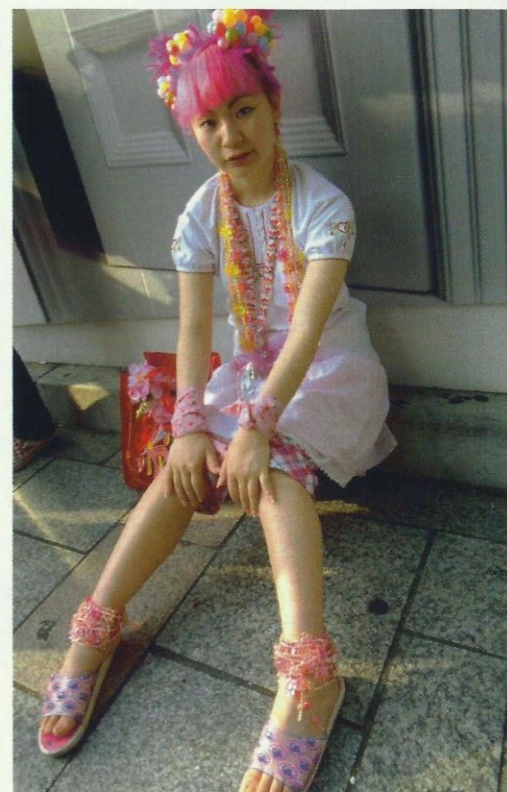
$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

De façon générale [Doc. 2] :

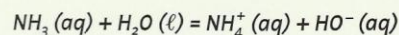
**Par convention, l'eau, lorsqu'elle constitue le solvant, n'intervient pas dans l'écriture d'un quotient de réaction, même si elle figure dans l'équation de la réaction.**



Doc. 1 Dispositif de titrage iodométrique.



Doc. 2 Lors d'une coloration capillaire, le coiffeur utilise des produits contenant de l'ammoniac  $\text{NH}_3 (\text{aq})$  en solution aqueuse. Le quotient de la réaction avec l'eau, d'équation :



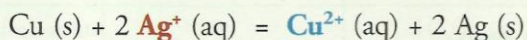
s'écrit :

$$Q_r = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]}$$



## 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.

**Par convention, l'expression du quotient d'une réaction faisant intervenir des solides et des espèces dissoutes ne comporte que les concentrations molaires des espèces dissoutes.**

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 bleuit progressivement.

### Activité 1

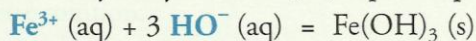
#### Comment écrire le quotient de réaction d'une précipitation ?

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].

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

#### > Exploitation

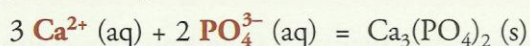
- La précipitation\* de l'hydroxyde de fer (III) a pour équation :



- 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 :

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



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



## 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 :

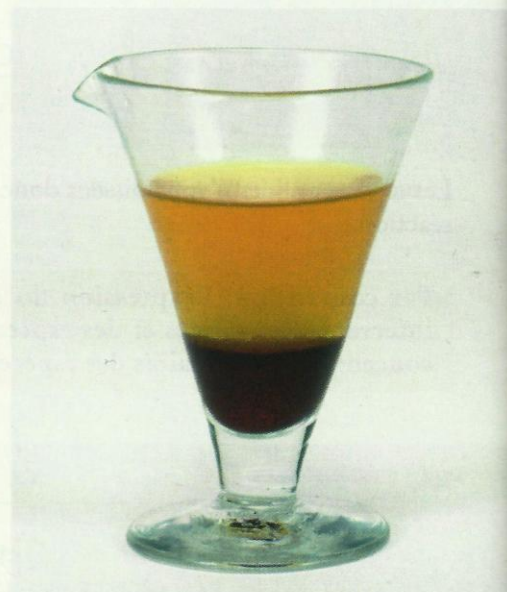
$$Q_{r_1} = \frac{[\text{HCO}_2\text{H}] \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{HCO}_2^-] \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

De même, pour l'équation (2) :

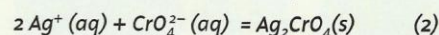
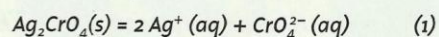
$$Q_{r_2} = \frac{[\text{HCO}_2^-] \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{HCO}_2\text{H}] \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}$$

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

**L'expression du quotient de réaction dépend du sens de l'écriture de l'équation de la réaction : les quotients de réaction de deux réactions inverses sont inverses l'un de l'autre.**



**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 :

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

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

### 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.

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

2. 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		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- (\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq})$			
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

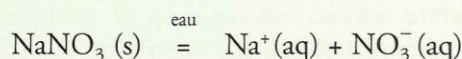
La conductivité  $\sigma$  [Doc. 7 et 8] d'une solution ionique caractérise le pouvoir conducteur de cette solution.

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

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

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

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 :



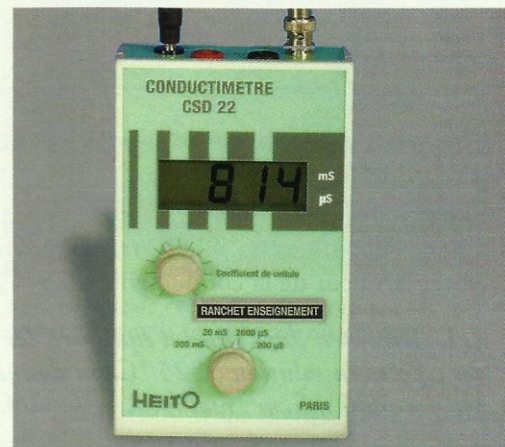
• Pour  $x = 2,0$  mmol :

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

• 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.

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

$$\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1} \xrightarrow{\times 10^{-3}} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \xrightarrow{\times 10^2} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \xrightarrow{\times 10^{-6}} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \xrightarrow{\times 10^2} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \xrightarrow{\times 10^{-3}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \xrightarrow{\times 10^3} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

(Voir aussi prérequis, page 96.)

### 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].

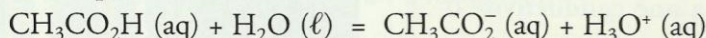
1. Déterminer, dans l'état d'équilibre, les concentrations molaires effectives des espèces en solution. À 25 °C, on donne :

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

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

#### > 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.

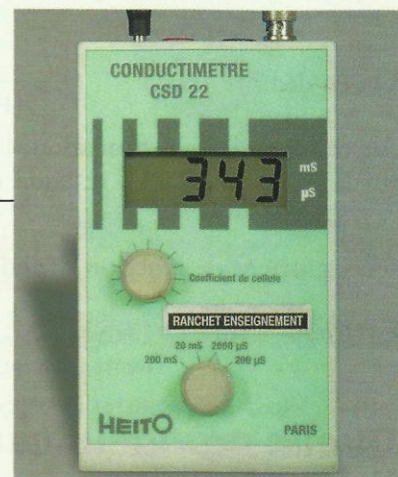
D'après l'équation de la réaction :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

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.

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

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



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

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



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

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{343 \times 10^{-6} \times 10^2}{(4,09 + 35,0) \times 10^{-3}}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 0,877 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 8,77 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D'après l'équation de la réaction :

$$n_{\text{éq}}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = n_i(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) - x_{\text{éq}} = C \cdot V - n_{\text{éq}}(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$$

Soit, après division par le volume  $V$  :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} = C - [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = 4,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} = \frac{(8,77 \times 10^{-4})^2}{4,9 \times 10^{-2}} = 1,6 \times 10^{-5}$$

## 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  $C' = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

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

- En utilisant la même méthode qu'à l'activité précédente, déterminer le quotient  $Q'_{r,\text{éq}}$  de réaction dans l'état d'équilibre.
- Comparer à la valeur obtenue à l'activité 4.

#### > Exploitation

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

$$Q'_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$

Or, comme à l'activité 4 :

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

$$\text{D'où : } [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{0,107 \times 10^{-3} \times 10^2}{(4,09 + 35,0) \times 10^{-3}}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 0,274 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 2,74 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

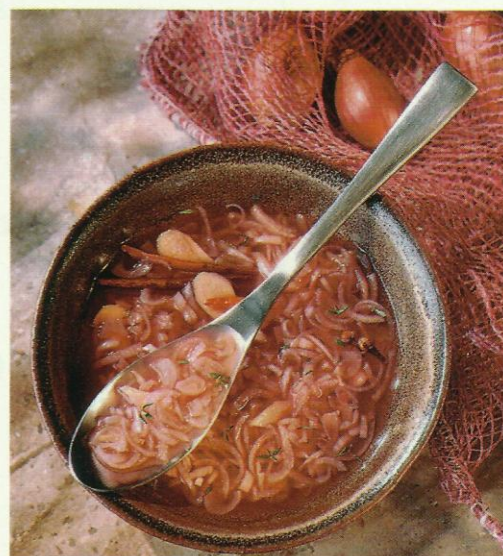
$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} = C' - [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = 4,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

- 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  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Dans l'expression du quotient de réaction, elles doivent être exprimées en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



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



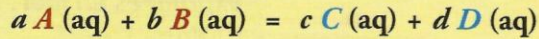
Doc. 11 Louis PASTEUR (1822-1895) étudia la formation de vinaigre et la transformation de l'alcool en acide acétique. Celle-ci s'effectue grâce à un micro-organisme, le *Mycoderma aceti*.



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 :

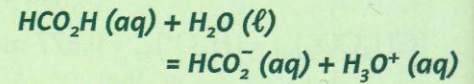


la constante d'équilibre  $K$  s'écrit :  $K = Q_{r, \text{éq}} = \frac{[C]_{\text{éq}}^c \cdot [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b}$

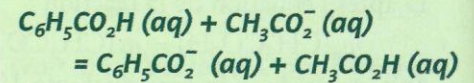
La constante d'équilibre, comme le quotient de réaction, n'est pas dimensionnée. Sa valeur s'exprime sans unité.

> Pour s'entraîner : Ex. 8 et 10

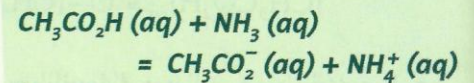
Les constantes d'équilibre associées à des réactions peuvent prendre des valeurs très diverses :



À 25 °C,  $K = 1,6 \times 10^{-4}$



À 25 °C,  $K = 4,0$



À 25 °C,  $K = 2,5 \times 10^4$

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

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

#### Activité 6

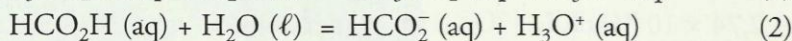
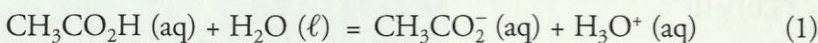
**Le taux d'avancement final dépend-il de la constante d'équilibre ?**

• Mesurer les conductivités  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  de deux solutions : l'une,  $S_1$ , d'acide éthanóique, l'autre,  $S_2$ , d'acide méthanoíque, 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.

#### > Exploitation

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

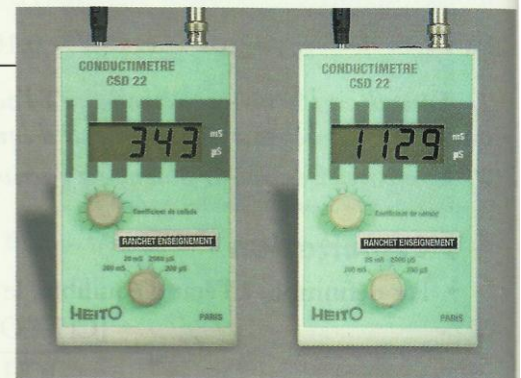


Dans  $S_1$  :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$  et dans  $S_2$  :  $[\text{HCO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

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 :

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



Doc. 12 Résultats des mesures à 25 °C :  $\sigma_1 = 343 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ;  $\sigma_2 = 1129 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .



$$\text{Dans } S_2 : [\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma_2}{\lambda_{\text{HCO}_2^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{1129 \times 10^{-6} \times 10^2}{(5,46 + 35,0) \times 10^{-3}}$$

$$[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 2,79 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 2,79 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

• Le taux d'avancement final est défini par :  $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{n_{\text{éq}}(\text{H}_3\text{O}^+)}{n_i(\text{acide})}$

Or :  $n_{\text{éq}}(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot V$  et  $n_i(\text{acide}) = C \cdot V$  donc :  $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C}$

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.

##### > Exploitation

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

l'activité précédente, par :  $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C}$

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

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.

**Le taux d'avancement final d'une réaction dépend de l'état initial du système.**

> Pour s'entraîner : Ex. 13

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.

$C$ (mol . L <sup>-1</sup> )	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ (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.