

I. Quotient de réaction  $Q_r$ .

## 1. Définition du quotient de réaction.

Le quotient de réaction permet de préciser l'état du système en évolution.

- On ne tient compte dans le quotient de réaction que des espèces dissoutes. (c-à-d. pas les solides).
- On ne tient pas compte du solvant (eau).

- Les espèces dissoutes sont caractérisées par leur concentration molaire volumique  $[X] = \frac{n_x}{V}$  (mol.L<sup>-1</sup>)

Pour une réaction  $aA_{(aq)} + bB_{(aq)} = cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$ , le quotient de réaction associé à cette réaction s'écrit :

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

Le quotient de réaction est lié à une équation de réaction dans un sens donné.

2. Détermination de l'expression de  $Q_r$  en solution aqueuse homogène.

Question discussion réponse :

Compléter les lignes vides de chaque tableau.

Réaction entre	L'acide éthanoïque et l'eau
Demi-équation (1)	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$
Demi-équation (2)	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+_{(aq)} = \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$
Equation	
$Q_r$	

Réaction entre	L'acide éthanoïque et l'ammoniac
Demi-équation (1)	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$
Demi-équation (2)	$\text{NH}_3_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)} = \text{NH}_4^+_{(aq)}$
Equation	
$Q_r$	

Réaction entre	Les ions iodures $I^-$ et l'eau oxygénée en solution aqueuse
Demi-équation (1)	$2 I^-_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2e^-$
Demi-équation (2)	$H_2O_{2(aq)} + 2 H^+_{(aq)} + 2e^- = 2 H_2O$
Equation	
$Q_r$	

Réponse :

Equation	$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$
$Q_r$	$Q_r = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$

Equation	$CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + NH_4^+_{(aq)}$
$Q_r$	$Q_r = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [NH_4^+]}{[CH_3COOH] \cdot [NH_3]}$

Equation	$2 I^-_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} + 2 H^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2 H_2O$
$Q_r$	$Q_r = \frac{[I_2]}{[I^-]^2 \cdot [H_2O_2] \cdot [H^+]^2}$

On ne fait apparaître l'eau car dans ces cas, l'eau est le solvant.



Attention : vous verrez plus tard dans l'année les réactions d'estérification dans lesquelles l'eau n'est pas le solvant mais un produit de la réaction.  
Dans ce cas l'eau, rentre dans l'expression du quotient de réaction.

3. Détermination de l'expression de  $Q_r$  en solution aqueuse hétérogène.

Question discussion réponse :

Ecrire l'expression de  $Q_r$  dans chaque cas :

Réaction entre	Dissolution du sulfate de calcium dans l'eau
Equation	$\text{CaSO}_4(s) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$
$Q_r$	

Réaction entre	Réaction entre l'ion cuivre II et les ions hydroxydes
Equation	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{HO}^{-}_{(aq)} = \text{Cu}(\text{OH})_2(s)$
$Q_r$	

Réaction entre	Réaction entre les ions cuivre II et le métal zinc
Equation	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}(s) = \text{Cu}(s) + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$
$Q_r$	

Réponses :

$Q_r$	$Q_r = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$
-------	---

$Q_r$	$Q_r = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2}$
-------	--

$Q_r$	$Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$
-------	---

On ne fait pas apparaître les espèces chimiques solides, on leur affecte la valeur 1.

## II. Quotient de réaction dans l'état d'équilibre $Q_{r,eq}$ .

### 1. Définition de $Q_{r,eq}$ .

$Q_{r,eq} = Q_r$  quand l'état d'équilibre du système chimique est atteint.

Dans cet état les concentration  $[X]_{eq}$  ne varient plus. Cet état d'équilibre est dynamique.

Par la suite, il sera intéressant de comparer  $Q_{r,eq}$  et  $Q_r$

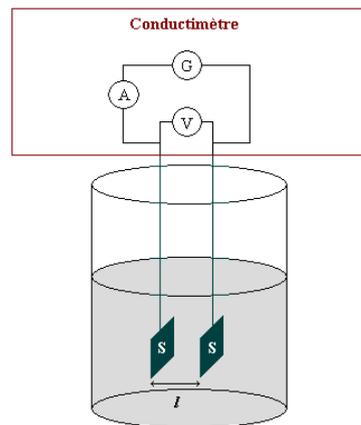
### 2. Détermination de la valeur de $Q_{r,eq}$ par conductimétrie.

Cette partie est abordée en TP

#### 2.1. Rappels de conductimétrie.

Page 122 figure 5, 6 et 7

Schéma du dispositif :



- Le générateur noté G fournit une tension alternative (pour éviter les phénomènes d'électrolyse aux bornes) de fréquence  $f = 1000$  Hz.
- Une mesure de  $U$  et de  $I$  est réalisée.
- La valeur de la résistance de la solution est ainsi déterminée.  $U = RI$ .
- Le conductimètre donne la valeur de la conductance  $G = \frac{1}{R}$   $G$  s'exprime en Siemens (S)
- $G$  dépend des caractéristiques de la cellule ( $l$  et  $S$ ). On note  $k$  la constante de cellule.  $k = \frac{S}{l}$

$$G = k\sigma$$

La conductivité  $\sigma$  dépend :

- o des concentrations des ions en solution.
- o d'une grandeur caractéristique de chaque ion, la conductivité molaire volumique  $\lambda$ .

Exemple : pour une solution de nitrate d'argent en solution aqueuse (en négligeant  $H_3O^+$  et  $HO^-$ )

$$\sigma = \lambda_{Ag^+} [Ag^+] + \lambda_{NO_3^-} [NO_3^-]$$

L'objectif d'une mesure conductimétrique est de

- déterminer une concentration ionique. Mesure de  $G$ , puis on en déduit  $\sigma$ , puis  $[X]$ .
- déterminer l'équivalence lors d'un titrage.

## 2.2. Détermination expérimentale de $Q_{r, eq}$ .

Cette partie est vue en TP.

### 2.2.1. Principe.

- On introduit dans un ballon un volume  $V$  d'une solution acide de concentration  $c$ .
- On place dans la solution, la cellule du conductimètre préalablement calibré avec une solution étalon.
- On lit la valeur de la conductivité  $\sigma$ .

### 2.2.2. Détermination de $Q_{r, eq}$ .

Soit l'équation de la réaction :  $AH_{(aq)} + H_2O = A^-_{(aq)} + H_3O^+$

Données :  $c$ ,  $\lambda_{H_3O^+}$  et  $\lambda_{A^-}$ .

Mesure :  $\sigma$  ou  $G$

Remarque : si on mesure  $G$  alors  $\sigma = \frac{G}{k}$

- On écrit l'expression de la conductivité  $\sigma = \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+]_{eq} + \lambda_{A^-}[A^-]_{eq}$
- La réaction étant équimolaire, on a  $[H_3O^+] = [A^-]$

- On déduit que  $\sigma = \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+]_{eq} + \lambda_{A^-}[H_3O^+]_{eq}$  et  $[H_3O^+]_{eq} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}}$

- On écrit la conservation de la matière :

$$[AH]_{eq} = [AH]_i - [A^-]_{eq}$$

$$[AH]_{eq} = c - [H_3O^+]_{eq}$$

- On en déduit l'expression de  $Q_{r, eq}$  en fonction de  $[H_3O^+]_{eq}$

$$Q_{r, eq} = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} = \frac{[H_3O^+]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{c - [H_3O^+]_{eq}} = \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{c - [H_3O^+]_{eq}}$$

- A partir de la valeur de  $\sigma$  trouvée expérimentalement, on trouve la valeur de  $[H_3O^+]_{eq}$

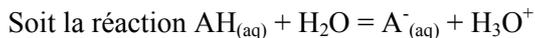
avec l'expression  $[H_3O^+]_{eq} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}}$

- On en déduit la valeur de  $Q_{r, eq}$ .

III. Constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation d'une réaction, à une température donnée.

1.  $Q_{r,eq}$  dépend-il de la composition initiale du système ?

Question discussion réponse :



- on connaît la concentration  $c$  de l'acide AH.
- on mesure  $\sigma$  pour différentes valeurs de  $c$ .
- on en déduit par la méthode vue précédemment les valeurs de  $Q_{r,eq}$ .

Avec  $\lambda_{H_3O^+} = 3,5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\lambda_{A^-} = 4,1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Compléter le tableau suivant :

$c \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$\sigma \text{ (S.m}^{-1}\text{)}$	$16,2 \times 10^{-3}$	$11,4 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$
$[H_3O^+]_{eq} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$4,14 \times 10^{-4}$		
$Q_{r,eq}$	$1,79 \times 10^{-5}$		

Conclusion : La valeur de  $Q_{r,eq}$  est .....de la composition initiale du système.

Réponse :

$c \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$\sigma \text{ (S.m}^{-1}\text{)}$	$16,2 \times 10^{-3}$	$11,4 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$
$[H_3O^+]_{eq} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$4,14 \times 10^{-4}$	$2,92 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-4}$
$Q_{r,eq}$	$1,79 \times 10^{-5}$	$1,80 \times 10^{-5}$	$1,78 \times 10^{-5}$

Conclusion : La valeur de  $Q_{r,eq}$  est indépendante de la composition initiale du système.

2. Définition de la constante d'équilibre  $K$ .

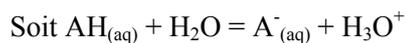
La constante d'équilibre associée à l'équation d'une réaction est la valeur que prend le quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système.

$$K = Q_{r,eq}$$

- $K$  dépend de la réaction
- $K$  dépend de la température
- $K$  ne dépend pas de la composition initiale du système.

IV. Influence de l'état initial d'un système et de la constante d'équilibre  $K$  sur le taux d'avancement final d'une réaction.

1. Influence de la composition initiale sur  $\tau$ .



Question discussion réponse :

Compléter le tableau suivant :

$c$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$4,14 \times 10^{-4}$	$2,92 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-4}$
$\tau$ (%)	4,1		

Conclusion :  $\tau$  ..... de  $c$

Réponse :

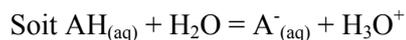
$c$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$4,14 \times 10^{-4}$	$2,92 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-4}$
$\tau$ (%)	4,1	5,8	12,5

Conclusion :  $\tau$  dépend de  $c$ .

Plus la solution d'acide est diluée, plus le taux d'avancement final de la réaction de l'acide avec l'eau est élevé.

Quand  $c$  diminue,  $\tau$  augmente.

2. Influence de la constante d'équilibre  $K$ .



Question discussion réponse :

Analyser le tableau suivant :

$K$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$	1,0	$1,0 \times 10^1$	$1,0 \times 10^2$
$\tau$ (%)	9,0	24	50	76	91

Conclusion :  $\tau$  ..... de  $K$

Réponse :

Conclusion :  $\tau$  dépend de  $K$ .

Plus la constante d'équilibre est élevée, plus le taux d'avancement final de la réaction de l'acide avec l'eau est élevé.

Quand  $K$  augmente,  $\tau$  augmente.