BURHAN

État d'équilibre d'un système chimique

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/etat-d-equilibre-d-un-systeme-chimique/cours

Chapitre	Semestre
État d'équilibre d'un système chimique	Semestre 1

Mesurer la conductance d'une solution

Une solution qui conduit le courant

On plonge deux plaques métalliques dans un bécher d'eau distillée. Elles sont reliées à un générateur et à un ampèremètre : le courant est presque nul.

Dans une solution de chlorure de potassium à $2{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, le courant devient nettement mesurable. Rappel : en 1BAC, tu as vu qu'une solution ionique conduit le courant grâce au déplacement de ses ions.

Devine : La tension et l'intensité

Les deux plaques sont dans la solution de chlorure de potassium. On double la tension U appliquée entre elles. Que devient l'intensité I du courant ?

A. Elle reste la même.

Faux.

Si l'intensité ne changeait pas, la tension serait sans effet sur le courant ; les mesures montrent le contraire.

B. Elle double elle aussi.

Juste.

Juste : pour une même portion de solution, I est proportionnelle à U.

C. Elle est multipliée par quatre.

Faux.

Ce serait un courant proportionnel au carré de la tension ; rien ne l'indique ici.

D. Elle est divisée par deux.

Faux.

Une tension plus grande met davantage les ions en mouvement : le courant ne diminue pas.

Correction

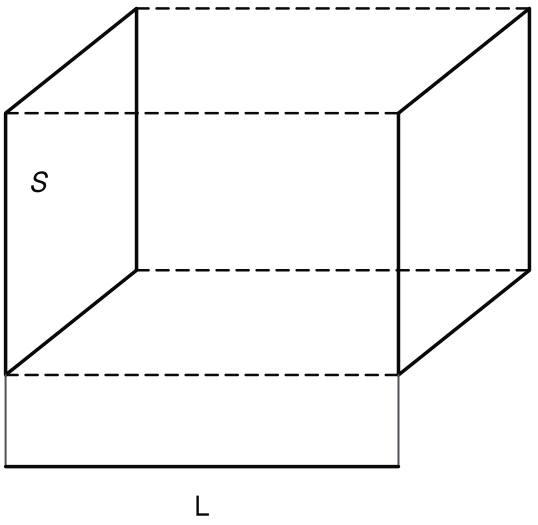
Les mesures qui suivent le confirment : quand U double, I double. Le quotient $\dfrac{I}{U}$ garde la même valeur : il caractérise la portion de solution comprise entre les plaques.

Une mesure. On applique entre les plaques une tension alternative de valeur efficace U. On relève l'intensité efficace I du courant :

U (V)	I (mA)
0,40	0,12
0,80	0,24
1,20	0,36
1,60	0,48

Sur chaque ligne, I vaut $0{,}30\,\text{mA}$ par volt : le quotient $\dfrac{I}{U}$ ne dépend pas de la tension choisie.

La cellule conductimétrique et sa conductance



Cellule conductimétrique : deux plaques parallèles de surface S, distantes de L, et la portion de solution entre elles.

Définition : Conductance d'une portion de solution

Une **cellule conductimétrique** est formée de deux plaques conductrices parallèles, de surface S, séparées par une distance L et plongées dans une solution ionique. Soumise à une tension alternative de valeur efficace U, la portion de solution comprise entre les plaques est traversée par un courant de valeur efficace I. Sa **conductance** est :

$$G = \frac{I}{U}.$$

G s'exprime en **siemens** (S), avec I en ampères et U en volts. C'est l'inverse de la résistance R de cette portion de solution : $G = \dfrac{1}{R}$.

Exemple : Conductance de la solution et de l'eau distillée

Pour la solution de chlorure de potassium, avec $U = 1{,}20\,\text{V}$ et $I = 0{,}36\,\text{mA} = 3{,}6 \times 10^{-4}\,\text{A}$:

$$\begin{aligned} G &= \frac{I}{U} \\ &= \frac{3{,}6 \times 10^{-4}}{1{,}20} \\ &= 3{,}0 \times 10^{-4}\,\text{S} \end{aligned}$$

soit $0{,}30\,\text{mS}$. Sa résistance vaut $R = \dfrac{1}{G} = 3{,}3 \times 10^{3}\,\Omega$.

Dans l'eau distillée, sous la même tension, $I = 2{,}4\,\mu\text{A}$: $G = 2{,}0 \times 10^{-6}\,\text{S}$, soit $2{,}0\,\mu\text{S}$. Sa conductance est 150 fois plus petite.

Vérifie : Une conductance exprimée en siemens

Sous une tension $U = 0{,}50\,\text{V}$, une cellule est traversée par un courant $I = 0{,}20\,\text{mA}$. Quelle est la conductance de la portion de solution ?

A. $G = 2{,}5 \times 10^{3}\,\text{S}$

Faux.

C'est le quotient $\dfrac{U}{I}$: la résistance, en ohms, pas la conductance.

B. $G = 4{,}0 \times 10^{-4}\,\text{S}$

Juste.

Juste : $0{,}20\,\text{mA} = 2{,}0 \times 10^{-4}\,\text{A}$, divisé par $0{,}50\,\text{V}$.

C. $G = 0{,}40\,\text{S}$

Faux.

L'intensité est restée en milliampères : il faut la convertir en ampères.

D. $G = 4{,}0 \times 10^{-4}\,\Omega$

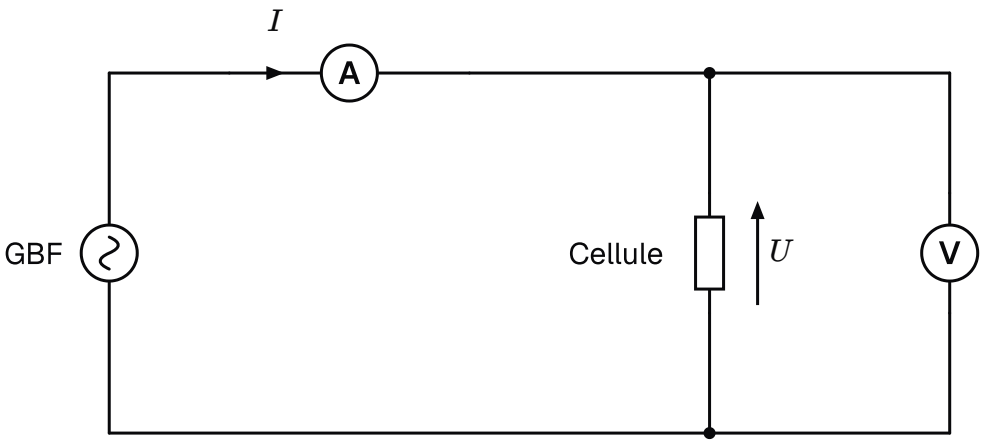
Faux.

La valeur est juste, mais une conductance s'exprime en siemens.

Correction

On convertit : $I = 2{,}0 \times 10^{-4}\,\text{A}$. Alors $G = \dfrac{I}{U} = 4{,}0 \times 10^{-4}\,\text{S}$, soit $0{,}40\,\text{mS}$.

Le montage de mesure de la conductance



Montage de mesure : générateur de tension alternative, ampèremètre en série, voltmètre aux bornes de la cellule.

Méthode : Montage, protocole et exploitation d'une mesure de conductance

Montage. On branche la cellule en série avec un ampèremètre et un générateur de tension alternative, de fréquence voisine de $500\,\mathrm{Hz}$. Un voltmètre est placé aux bornes de la cellule. Les deux appareils sont réglés en mode alternatif.

Protocole.

1. **Rince** la cellule à l'eau distillée, puis avec la solution à étudier.
2. **Immerge** entièrement les plaques, sans bulle d'air entre elles.
3. **Relève** les valeurs efficaces U et I.
4. **Garde** la même cellule et la même température pour comparer des solutions.

Exploitation. Calcule $G = \dfrac{I}{U}$, en siemens, avec I en ampères et U en volts.

Vérifie : Le choix d'une tension alternative

Pourquoi alimente-t-on la cellule par une tension alternative plutôt que par une tension continue ?

A. Pour éviter une électrolyse de la solution au contact des plaques.
Juste.
Juste : une tension continue provoquerait des réactions aux plaques et fausserait la mesure.

B. Pour obtenir un courant plus intense.
Faux.
La forme de la tension ne rend pas la solution plus conductrice.

C. Parce que les ions restent immobiles sous une tension continue.
Faux.

Ils se déplacent ; c'est justement ce qui provoquerait une électrolyse.

D. Pour protéger l'ampèremètre d'une surcharge.

Faux.

Une tension de quelques volts ne menace pas l'appareil ; la raison est chimique.

Correction

En tension continue, des réactions se produiraient sur les plaques : c'est une électrolyse. La composition de la solution changerait pendant la mesure. Une tension alternative de quelques centaines de hertz l'évite.

Conductance d'une solution plus diluée

À toi : Conductance et résistance d'une solution diluée

On remplace la solution par une solution de chlorure de potassium plus diluée. Sous $U = 2{,}00\ \text{V}$, l'ampèremètre indique $I = 84\ \mu\text{A}$. Calcule la conductance G de la portion de solution, puis sa résistance R. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1

Applique la définition de la conductance.

Indice 2

Convertis d'abord l'intensité : $1\ \mu\text{A} = 10^{-6}\ \text{A}$.

Indice 3

Point délicat : R est l'inverse de G, c'est-à-dire $\dfrac{U}{I}$.

Réponse

On convertit : $I = 8{,}4 \times 10^{-5}\ \text{A}$. Alors

$$\begin{aligned} G &= \frac{I}{U} \\ &= \frac{8{,}4 \times 10^{-5}}{2{,}00} \\ &= 4{,}2 \times 10^{-5}\ \text{S} \end{aligned}$$

soit $42\ \mu\text{S}$. La résistance vaut $R = \dfrac{1}{G} = 2{,}4 \times 10^{4}\ \Omega$.

La suite. La conductance dépend de la solution, mais aussi de la cellule : surface des plaques, distance entre elles. La section suivante sépare ces deux influences.

Conductivité et constante de cellule

Quatre cellules dans la même solution

Devine : Des plaques deux fois plus grandes

On garde la solution de chlorure de potassium. On prend une cellule dont les plaques ont une surface S double, à la même distance L. Que devient la conductance G ?

A. Elle est divisée par deux.

Faux.

Une surface plus grande offre plus de passage au courant, pas moins.

B. Elle ne change pas : c'est la même solution.

Faux.

La solution est la même, mais la portion de solution entre les plaques a changé.

C. Elle double.

Juste.

Juste : deux fois plus de surface, c'est deux fois plus de solution traversée côte à côte.

D. Elle est multipliée par quatre.

Faux.

Il faudrait aussi diviser L par deux ; seule S change ici.

Correction

La portion de solution est deux fois plus large : G double. Les mesures qui suivent le confirment et montrent aussi l'effet de la distance L.

Des mesures. Dans la même solution, à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, on mesure la conductance avec quatre cellules :

S (cm^2)	L (cm)	G (mS)
1,0	1,0	0,30
2,0	1,0	0,60
1,0	2,0	0,15
2,0	0,50	1,2

G double quand S double. G est divisée par deux quand L double.

La conductivité, grandeur de la solution

En clair. G est proportionnelle à S et inversement proportionnelle à L. Le produit $G \times \dfrac{L}{S}$ prend donc la même valeur pour les quatre cellules.

Pour la première, $G = 3{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{S}$, $S = 1{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{m^2}$ et $L = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}$: ce produit vaut $3{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{S \cdot m^{-1}}$. Il ne dépend plus de la cellule : il caractérise la solution.

Propriété : Conductance et conductivité d'une solution

La conductance G d'une portion de solution est proportionnelle à la **conductivité** σ de la solution :

$$G = \sigma \, \frac{S}{L} = k \, \sigma .$$

La **constante de cellule** $k = \dfrac{S}{L}$ s'exprime en mètres ; σ s'exprime en $\mathrm{S \cdot m^{-1}}$. La conductivité dépend de la solution (nature et concentrations des ions) et de la température, pas de la cellule.

Exemple : Constante de cellule et conductivité de la solution

Pour la première cellule, on convertit : $S = 1{,}0\,\mathrm{cm^2} = 1{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{m^2}$ et $L = 1{,}0\,\mathrm{cm} = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}$.

$$\begin{aligned} k &= \frac{S}{L} \\ &= \frac{1{,}0 \times 10^{-4}}{1{,}0 \times 10^{-2}} \\ &= 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{G}{k} \\ &= \frac{3{,}0 \times 10^{-4}}{1{,}0 \times 10^{-2}} \\ &= 3{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{S \cdot m^{-1}} \end{aligned}$$

Avec la dernière cellule, $k = 4{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}$ et $G = k\,\sigma = 1{,}2 \times 10^{-3}\,\mathrm{S}$: c'est la valeur mesurée.

Vérifie : Ce qui change d'une cellule à l'autre

Les quatre cellules plongent dans la même solution, à la même température. Quelle grandeur garde la même valeur pour les quatre ?

A. La conductance G.

Faux.
Le tableau montre quatre valeurs différentes de G.

B. La constante de cellule k.

Faux.
$k = \dfrac{S}{L}$ change avec les dimensions des plaques.

C. L'intensité I sous une même tension.

Faux.
$I = G\,U$ change avec G, donc avec la cellule.

D. La conductivité σ.

Juste.
Juste : elle dépend de la solution et de la température, pas de la cellule.

Correction
La conductivité $\sigma = \dfrac{G}{k}$ est une grandeur de la solution. G, k et I dépendent de la cellule choisie.

Le nombre de chiffres d'un résultat

Chiffres significatifs. Un résultat ne peut pas être plus précis que les données qui servent à le calculer. On le donne avec le nombre de chiffres significatifs de la donnée qui en a le moins. Les zéros placés à gauche ne comptent pas : $0{,}050\,\mathrm{m}$ a deux chiffres significatifs.

Dans le tableau, S, L et G ont deux chiffres : on écrit $\sigma = 3{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$, et non $3{,}00 \times 10^{-2}$. Un calcul intermédiaire garde tous ses chiffres ; seul le résultat est arrondi. Cette règle vaut pour tout le chapitre.

Vérifie : L'arrondi d'une conductance

Une cellule est soumise à $U = 1{,}50\,\mathrm{V}$; elle est traversée par $I = 0{,}42\,\mathrm{mA}$. Comment écrire sa conductance ?

A. $G = 2{,}80 \times 10^{-4}\,\mathrm{S}$

Faux.
Trois chiffres : c'est la précision de la tension, pas celle de l'intensité.

B. $G = 3 \times 10^{-4}\,\mathrm{S}$

Faux.
Un seul chiffre perd une précision que les mesures portent.

C. $G = 2{,}8 \times 10^{-4}\,\mathrm{S}$

Juste.
Juste : l'intensité, la donnée la moins précise, a deux chiffres significatifs.

D. $G = 2{,}8 \times 10^{-4}$

Faux.
Sans unité, le résultat ne veut rien dire : une conductance s'exprime en siemens.

Correction
$G = \dfrac{I}{U} = \dfrac{4{,}2 \times 10^{-4}}{1{,}50} = 2{,}8 \times 10^{-4}\,\mathrm{S}$. On garde deux chiffres, ceux de I, et l'unité.

Le conductimètre et la température

Le conductimètre. En pratique, on lit directement σ sur un conductimètre. Sa sonde est une cellule ; l'appareil mesure G et la divise par k. On règle d'abord k avec une solution de conductivité connue : c'est l'étalonnage du conductimètre.

La conductivité d'une solution augmente avec la température. On compare donc des solutions à la même température, et on note celle-ci avec chaque mesure.

À toi : Conductivité mesurée avec une petite cellule

Les plaques d'une cellule ont une surface $S = 1{,}5\,\mathrm{cm}^2$ et sont distantes de $L = 0{,}75\,\mathrm{cm}$. Dans une solution, la conductance vaut $G = 0{,}84\,\mathrm{mS}$. Calcule la constante de cellule k, puis la conductivité σ de la solution. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Convertis S en m^2 et L en m avant tout calcul.
Indice 2
Calcule la constante de cellule, puis utilise la relation entre la conductance et la conductivité.
Indice 3
Point délicat : $1\,\mathrm{cm}^2 = 10^{-4}\,\mathrm{m}^2$, et non $10^{-2}\,\mathrm{m}^2$.

Réponse
On convertit : $S = 1{,}5 \times 10^{-4}\,\mathrm{m}^2$ et $L = 7{,}5 \times 10^{-3}\,\mathrm{m}$. Alors

$$\begin{aligned} k &= \frac{S}{L} \\ &= \frac{1{,}5 \times 10^{-4}}{7{,}5 \times 10^{-3}} \\ &= 2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{m} \end{aligned}$$

Avec $G = 8{,}4 \times 10^{-4}\,\mathrm{S}$:

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{G}{k} \\ &= \frac{8{,}4 \times 10^{-4}}{2{,}0 \times 10^{-2}} \\ &= 4{,}2 \times 10^{-2}\,\mathrm{S \cdot m^{-1}} \end{aligned}$$

Les trois données ont deux chiffres : chaque résultat en garde deux.

Contribution de chaque ion à la conductivité

Chaque ion apporte sa part

Devine : Une solution deux fois plus concentrée

On prépare une solution de chlorure de potassium deux fois plus concentrée, à $4{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Que devient sa conductivité σ ?

A. Elle double.
Juste.
Juste : il y a deux fois plus d'ions pour porter le courant.

B. Elle reste la même : ce sont les mêmes ions.
Faux.
Les ions sont de même nature, mais deux fois plus nombreux dans chaque litre.

C. Elle est multipliée par quatre, car il y a deux sortes d'ions.
Faux.

Chaque sorte d'ion double sa concentration : chaque contribution double, et la somme aussi.

D. Elle diminue, car les ions se gênent.

Faux.

Dans une solution diluée, cet effet reste négligeable.

Correction

Les concentrations des ions $\mathrm{K^+}$ et $\mathrm{Cl^-}$ doublent : σ double. Les mesures qui suivent le vérifient.

Des mesures. Au conductimètre, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, pour trois solutions de chlorure de potassium :

C ($\mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$)	σ ($\mathrm{S \cdot m^{-1}}$)
$1{,}0$	$1{,}50 \times 10^{-2}$
$2{,}0$	$3{,}00 \times 10^{-2}$
$4{,}0$	$5{,}99 \times 10^{-2}$

σ est proportionnelle à la concentration. Chaque ion apporte une contribution proportionnelle à sa concentration ; cette contribution dépend aussi de la nature de l'ion.

La conductivité molaire ionique

Propriété : Conductivité et concentrations des ions

Pour une solution ionique diluée, la conductivité est la somme des contributions des ions X_i présents :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \, [\mathrm{X}_i].$$

λ_i est la **conductivité molaire ionique** de l'ion X_i, en $\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$, et $[\mathrm{X}_i]$ sa concentration effective, en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$. La conductance de la portion de solution est donc $G = k \sum_i \lambda_i \, [\mathrm{X}_i]$.

Quelques valeurs à $25\,^\circ\mathrm{C}$. Conductivités molaires ioniques λ, en $\mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$, avec $1\,\mathrm{mS} = 10^{-3}\,\mathrm{S}$:

Ion	λ
$\mathrm{H_3O^+}$	$35{,}0$
$\mathrm{K^+}$	$7{,}35$
$\mathrm{Cl^-}$	$7{,}63$
$\mathrm{HCOO^-}$	$5{,}46$
$\mathrm{CH_3COO^-}$	$4{,}09$

Ces valeurs sont redonnées dans chaque situation qui les emploie.

Vérifie : L'ion qui conduit le mieux

Dans des solutions de même concentration, quel ion du tableau apporte la plus grande contribution à la conductivité ?

A. L'ion $\mathrm{K^+}$.

Faux.
Sa conductivité molaire ionique, $7{,}35$, est bien plus petite que celle de l'ion oxonium.

B. L'ion $\mathrm{Cl^-}$.

Faux.
Elle vaut $7{,}63$: proche de celle de l'ion potassium, loin de la plus grande.

C. L'ion $\mathrm{H_3O^+}$.

Juste.
Juste : $35{,}0\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$, plus de quatre fois chacune des autres valeurs.

D. L'ion $\mathrm{CH_3COO^-}$.

Faux.
C'est la plus petite valeur du tableau.

Correction
La contribution d'un ion vaut $\lambda_i\,[\mathrm{X}_i]$. À concentration égale, la plus grande est celle de l'ion oxonium : $\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} = 35{,}0\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$.

Des mol par litre aux mol par mètre cube

Conversion. Dans la relation entre la conductivité et les concentrations des ions, λ_i est en $\mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$. Les concentrations s'écrivent alors en $\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$. Comme $1\,\mathrm{L} = 10^{-3}\,\mathrm{m^3}$:

$$1\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} = 10^{3}\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$$

Ainsi $1\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}} = 1\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$, et $2{,}0\times10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} = 2{,}0\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$.

Vérifie : Une concentration en mol par mètre cube

Une solution contient des ions à la concentration $5{,}0\times10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Quelle est cette concentration en $\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$?

A. $5{,}0\times10^{-7}$

Faux.
Tu as divisé par mille : un mètre cube contient mille litres, donc mille fois plus de matière.

B. $5{,}0\times10^{-4}$

Faux.
Le changement d'unité de volume change la valeur numérique.

C. $0{,}50$

Juste.
Juste : $5{,}0 \times 10^{-4} \times 10^{3} = 0{,}50$.

D. $5{,}0 \times 10^{2}$
Faux.
Tu as multiplié par un million au lieu de mille.

Correction
Un mètre cube vaut mille litres. On multiplie par 10^{3} : $5{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}} = 0{,}50\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$.

Conductivité d'une solution de chlorure de potassium

Exemple : Conductivité calculée de la solution de chlorure de potassium

La solution des premières mesures a pour concentration apportée $C = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. La dissolution est totale :

$$\mathrm{KCl_{(s)} \longrightarrow K^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}}$$

Donc $[\mathrm{K^+}] = [\mathrm{Cl^-}] = 2{,}0\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$. Avec $\lambda_{\mathrm{K^+}} + \lambda_{\mathrm{Cl^-}} = 14{,}98 \times 10^{-3}\,\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$:

$$\begin{aligned} \sigma &= (\lambda_{\mathrm{K^+}} + \lambda_{\mathrm{Cl^-}})\, C \\ &= 14{,}98 \times 10^{-3} \times 2{,}0 \\ &= 3{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{S \cdot m^{-1}} \end{aligned}$$

On retrouve la conductivité mesurée avec les quatre cellules.

Attention : Une concentration laissée en mol par litre

✗ « $\sigma = 14{,}98 \times 10^{-3} \times 2{,}0 \times 10^{-3} = 3{,}0 \times 10^{-5}\,\mathrm{S \cdot m^{-1}}$. »

✓ $\sigma = 14{,}98 \times 10^{-3} \times 2{,}0 = 3{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{S \cdot m^{-1}}$, avec $C = 2{,}0\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$.

La concentration est restée en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$: le résultat est mille fois trop petit. Avec λ en $\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$, convertis les concentrations en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$.

Vérifie : L'expression de la conductivité

Une solution de chlorure de potassium a pour concentration apportée C, exprimée en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$. Quelle expression donne sa conductivité ?

A. $\sigma = \lambda_{\mathrm{K^+}}\, C$
Faux.
L'ion chlorure porte aussi le courant : sa contribution s'ajoute.

B. $\sigma = 2\,(\lambda_{\mathrm{K^+}} + \lambda_{\mathrm{Cl^-}})\, C$
Faux.

Chaque ion a la concentration C, pas $2C$: une mole de soluté donne une mole de chaque ion.

C. $\sigma = \lambda_{\mathrm{K^+}}\,\lambda_{\mathrm{Cl^-}}\,C$

Faux.

Les contributions s'ajoutent ; elles ne se multiplient pas.

D. $\sigma = (\lambda_{\mathrm{K^+}} + \lambda_{\mathrm{Cl^-}})\,C$

Juste.

Juste : chaque ion a la concentration C et apporte $\lambda_i\,C$.

Correction

La dissolution donne $[\mathrm{K^+}] = [\mathrm{Cl^-}] = C$. La somme des contributions vaut $\lambda_{\mathrm{K^+}}\,C + \lambda_{\mathrm{Cl^-}}\,C = (\lambda_{\mathrm{K^+}} + \lambda_{\mathrm{Cl^-}})\,C$.

Une solution qui contient des ions oxonium

À toi : Conductivité due aux ions oxonium et éthanoate

Une solution d'acide éthanoïque contient des ions oxonium et des ions éthanoate, à la même concentration $[\mathrm{H_3O^+}] = [\mathrm{CH_3COO^-}] = 2{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Les autres ions sont négligeables. Calcule sa conductivité avec les valeurs du tableau. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1

Écris la relation entre la conductivité et les concentrations des ions, avec deux ions.

Indice 2

Convertis la concentration en $\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$ et les λ en $\mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$.

Indice 3

Point délicat : la molécule $\mathrm{CH_3COOH}$ n'est pas un ion ; elle ne compte pas.

Réponse

On convertit : $[\mathrm{H_3O^+}] = [\mathrm{CH_3COO^-}] = 0{,}20\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$, et $\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} + \lambda_{\mathrm{CH_3COO^-}} = 39{,}09 \times 10^{-3}\,\mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$. Alors

$$\begin{aligned}\sigma &= 39{,}09 \times 10^{-3} \\ &\quad \times 0{,}20 \\ &= 7{,}8 \times 10^{-3}\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}\end{aligned}$$

La conductivité de cette solution vaut $7{,}8 \times 10^{-3}\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$.

Domaine de validité. La relation entre la conductivité et les concentrations des ions vaut pour une solution diluée. Les valeurs de λ dépendent de la température : on les prend à la température de la mesure.

Droite d'étalonnage et dosage par étalonnage

Préparer des solutions étalons

Devine : L'allure du graphe de la conductance

Avec une même cellule, on mesure la conductance G de solutions de chlorure de potassium de concentrations C différentes. Quelle allure prévois-tu pour le graphe de G en fonction de C ?

A. Une droite qui ne passe pas par l'origine.

Faux.

Sans soluté, il n'y a presque pas d'ions : G est presque nulle pour $C = 0$.

B. Une courbe qui monte puis devient horizontale.

Faux.

Pour des solutions diluées, rien ne limite la conductivité : elle suit les concentrations des ions.

C. Une droite qui passe par l'origine.

Juste.

Juste : la conductivité est proportionnelle aux concentrations des ions, donc à la concentration apportée.

D. Une droite qui descend.

Faux.

Plus de soluté donne plus d'ions, donc une conductance plus grande.

Correction

D'après la relation entre la conductivité et les concentrations des ions, σ est proportionnelle à C, donc $G = k\,\sigma$ aussi : une droite qui passe par l'origine. L'expérience qui suit le vérifie.

Méthode **: Montage, protocole et exploitation d'un dosage par étalonnage**

Montage. Celui de la mesure de conductance, ou un conductimètre. La même cellule sert pour toutes les solutions.

Protocole.

1. **Prépare** cinq solutions étalons par dilution d'une solution mère de chlorure de potassium, $C_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, dans des fioles jaugées de $50{,}0\,\mathrm{mL}$.
2. **Mesure** G pour chaque étalon, du moins concentré au plus concentré. Rince la cellule avec la solution suivante.
3. **Mesure** G_x pour la solution inconnue, dans les mêmes conditions.

Exploitation. Trace G en fonction de C, modélise les points par une droite, puis lis la concentration C_x.

Exemple **: Le volume de solution mère à prélever**

Rappel : lors d'une dilution, la quantité de soluté se conserve, $C_0\,V_0 = C\,V$. Pour un étalon à $C = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans une fiole de $V = 50{,}0\,\text{mL}$:

$$\begin{aligned} V_0 &= \frac{C\,V}{C_0} \\ &= \frac{2{,}0 \times 10^{-3} \times 50{,}0}{1{,}0 \times 10^{-2}} \\ &= 10{,}0\,\text{mL} \end{aligned}$$

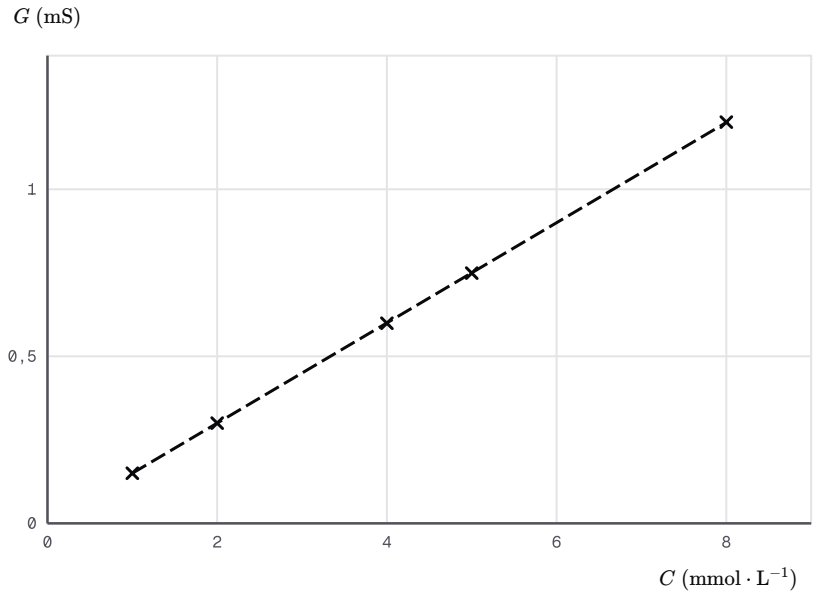
On le prélève avec une pipette jaugée. Les autres étalons, à $1{,}0$; $4{,}0$; $5{,}0$ et $8{,}0\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, demandent $5{,}00$; $20{,}0$; $25{,}0$ et $40{,}0\,\text{mL}$ de solution mère.

Mesures et droite d'étalonnage

Les mesures. La cellule est celle des premières mesures, avec $k = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{m}$, à $25\,^\circ\text{C}$:

C (mmol · L^{-1})	G (mS)
1,0	0,150
2,0	0,300
4,0	0,599
5,0	0,749
8,0	1,201

On place les points, puis on cherche la droite passant par l'origine la plus proche d'eux.



Conductance des solutions étalons de chlorure de potassium et droite d'étalonnage passant par l'origine.

Droite de modélisation calculée par moindres carrés sur 5 points : y = a x, avec a ≈ 0,15.

Vérifie : Ce que montre la droite d'étalonnage

Les points sont alignés sur une droite qui passe par l'origine. Que peut-on en conclure, pour ces solutions et cette cellule ?

A. La conductance ne dépend pas de la concentration.

Faux.

Elle varie de $0{,}150$ à $1{,}201\ \mathrm{mS}$: elle dépend bien de C.

B. La conductance est proportionnelle à la concentration apportée.

Juste.

Juste : une droite qui passe par l'origine traduit la proportionnalité.

C. La conductance est une fonction affine de C, d'ordonnée à l'origine non nulle.

Faux.

La droite passe par l'origine : son ordonnée à l'origine est nulle.

D. La relation vaut pour toute concentration, même très grande.

Faux.

Les mesures ne couvrent que le domaine des étalons ; au-delà, rien n'est établi.

Correction

$G = a\,C$, avec un coefficient a constant : G est proportionnelle à C, dans le domaine des étalons, pour cette cellule et à cette température.

La proportionnalité de la conductance à la concentration

Pourquoi est-ce vrai ? Les mesures montrent une droite. On peut l'établir à partir des deux lois de la conductimétrie : la relation entre la conductance et la conductivité, et celle entre la conductivité et les concentrations des ions.

Propriété : Conductance proportionnelle à la concentration apportée

On dissout totalement dans l'eau un composé ionique de formule $\mathrm{M^+X^-}$, à la concentration apportée C. Pour une solution diluée, à température donnée et avec une même cellule :

$$G = k\,(\lambda_{\mathrm{M^+}} + \lambda_{\mathrm{X^-}})\,C,$$

avec C en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$, comme dans la relation entre la conductivité et les concentrations des ions. La conductance est **proportionnelle** à C : le graphe de G en fonction de C est une droite qui passe par l'origine, la **droite d'étalonnage**.

Démonstration

Étape 1. La dissolution est totale :

$$\mathrm{MX_{(s)} \longrightarrow M^+_{(aq)} + X^-_{(aq)}}$$

Une mole de soluté donne une mole de chaque ion, donc $[\mathrm{M}^+] = [\mathrm{X}^-] = C$.

Étape 2. D'après la relation entre la conductivité et les concentrations des ions, $\sigma = \lambda_{\mathrm{M}^+}\,[\mathrm{M}^+] + \lambda_{\mathrm{X}^-}\,[\mathrm{X}^-] = (\lambda_{\mathrm{M}^+} + \lambda_{\mathrm{X}^-})\,C$.

Étape 3. D'après la relation entre la conductance et la conductivité, $G = k\,\sigma = k\,(\lambda_{\mathrm{M}^+} + \lambda_{\mathrm{X}^-})\,C$. Le coefficient $k\,(\lambda_{\mathrm{M}^+} + \lambda_{\mathrm{X}^-})$ ne dépend pas de C : G est proportionnelle à C.

À retenir : Le fil de la preuve de la proportionnalité

La preuve tient en trois gestes. La dissolution totale donne $[\mathrm{M}^+] = [\mathrm{X}^-] = C$. La conductivité devient $(\lambda_{\mathrm{M}^+} + \lambda_{\mathrm{X}^-})\,C$. La constante de cellule multiplie le tout. Le coefficient de C ne dépend que de la cellule, des ions et de la température.

Vérifie : L'hypothèse de la dissolution totale

À quelle étape de la preuve sert l'hypothèse « dissolution totale » ?

A. À l'étape 1 : elle donne les concentrations des deux ions, égales à C.
Juste.
Juste : sans elle, on ne connaîtrait ni $[\mathrm{M}^+]$ ni $[\mathrm{X}^-]$.

B. À l'étape 2 : elle permet d'additionner les contributions des ions.
Faux.
L'addition vient de la relation entre la conductivité et les concentrations des ions.

C. À l'étape 3 : elle rend la constante de cellule indépendante de la concentration.
Faux.
k ne dépend que des plaques ; la dissolution n'y joue aucun rôle.

D. Elle ne sert pas : la preuve vaut pour tout soluté.
Faux.
Pour un soluté qui réagit partiellement, les concentrations des ions ne sont pas égales à C.

Correction
L'étape 1 écrit la dissolution totale : une mole de soluté donne une mole de chaque ion. C'est ce qui donne $[\mathrm{M}^+] = [\mathrm{X}^-] = C$.

Exemple : Coefficient directeur prévu par la loi

Pour la cellule, $k = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}$. Pour le chlorure de potassium, $\lambda_{\mathrm{K}^+} + \lambda_{\mathrm{Cl}^-} = 14{,}98 \times 10^{-3}\,\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$. Le coefficient prévu vaut

$$\begin{aligned} & k\,(\lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-}) \\ &= 1{,}0 \times 10^{-2} \\ &\quad \times 14{,}98 \times 10^{-3} \\ &= 1{,}5 \times 10^{-4}\,\mathrm{S \cdot m^3 \cdot mol^{-1}} \end{aligned}$$

Avec C en $\mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$, c'est-à-dire en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$, et G en mS, ce coefficient vaut $0{,}15$. La droite d'étalonnage donne $0{,}150$: la loi et la mesure s'accordent.

Concentration d'une solution inconnue

Exemple : Lecture d'une concentration inconnue

La droite d'étalonnage a pour équation $G = a\,C$, avec $a \approx 0{,}150\,\mathrm{mS \cdot L \cdot mmol^{-1}}$. Une solution de chlorure de potassium de concentration inconnue donne $G_x = 0{,}520\,\mathrm{mS}$, dans le domaine des étalons :

$$\begin{aligned} C_x &= \frac{G_x}{a} = \frac{0{,}520}{0{,}150} \\ &= 3{,}47\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1}} \end{aligned}$$

soit $C_x = 3{,}47 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Sur le graphe, on lit $C_x \approx 3{,}5\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$.

Attention : Une droite d'étalonnage valable dans son domaine

✗ « La solution inconnue donne $G = 2{,}4\,\mathrm{mS}$: la droite donne $C = 16\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$. »

✓ Cette conductance dépasse celle du plus concentré des étalons. On dilue la solution, on mesure de nouveau, puis on tient compte du facteur de dilution.

La proportionnalité n'est établie que pour des solutions diluées : au-delà de quelques $10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, les points s'écartent de la droite. La droite ne sert qu'avec la même cellule, à la même température.

À toi : Deux solutions à doser

Avec la même cellule, deux solutions de chlorure de potassium donnent $G_1 = 0{,}890\,\mathrm{mS}$ et $G_2 = 1{,}60\,\mathrm{mS}$. Détermine la concentration de la première. Que faire pour la seconde ? Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Utilise l'équation de la droite d'étalonnage, $G = a\,C$.
Indice 2
Divise la conductance par le coefficient directeur $a \approx 0{,}150\,\mathrm{mS \cdot L \cdot mmol^{-1}}$.
Indice 3
Point délicat : compare chaque conductance à celle du plus concentré des étalons.

Réponse

G_1 est dans le domaine des étalons :

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{G_1}{a} \\ &= \frac{0{,}890}{0{,}150} \\ &= 5{,}93\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

G_2 dépasse $1{,}201\,\text{mS}$: la droite n'y est pas établie. On dilue la seconde solution deux fois, on mesure sa conductance, puis on multiplie par deux la concentration lue.

Avancement final déterminé par conductimétrie

Une solution d'acide éthanoïque

Rappel : l'acide éthanoïque réagit avec l'eau selon une transformation limitée, modélisée par :

$$\begin{aligned} &\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \\ &\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \end{aligned}$$

On prépare $V = 100\,\text{mL}$ de solution, de concentration apportée $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. À $25\,^\circ\text{C}$, le conductimètre indique $\sigma = 1{,}53 \times 10^{-2}\,\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. Peut-on en déduire l'avancement final ?

Devine : Les espèces qui portent le courant

Quelles espèces de cette solution contribuent à sa conductivité ?

A. Les molécules d'acide éthanoïque et les ions qu'elles forment.

Faux.

Une molécule neutre ne porte aucune charge : elle ne contribue pas.

B. Les ions oxonium seulement.

Faux.

Chaque ion oxonium formé s'accompagne d'un ion éthanoate, qui conduit aussi.

C. Les molécules d'eau, très nombreuses.

Faux.

L'eau est neutre ; l'eau distillée conduit très peu.

D. Les ions oxonium et les ions éthanoate.

Juste.

Juste : ce sont les seuls ions présents en quantité notable.

Correction

Seuls les ions conduisent : H_3O^+ et CH_3COO^-, formés en quantités égales. On néglige les ions oxonium apportés par l'eau elle-même, bien moins nombreux.

Tableau d'avancement de la solution

Tableau d'avancement, en moles, pour le volume V, avec $n_0 = C\,V = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}$:

État	CH_3COOH	H_2O	CH_3COO^-	H_3O^+
initial	n_0	excès	0	0
final	$n_0 - x_f$	excès	x_f	x_f

Si la transformation était totale, l'acide disparaîtrait : $x_{\max} = n_0$. Dans l'état final, les ions éthanoate et oxonium ont la même concentration, $\dfrac{x_f}{V}$.

Vérifie : La concentration finale en ions oxonium

D'après le tableau, comment s'exprime $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$?

A. C

Faux.

Ce serait vrai pour une transformation totale ; elle est limitée ici.

B. $\dfrac{x_f}{V}$

Juste.

Juste : la quantité finale d'ions, divisée par le volume de solution.

C. x_f

Faux.

x_f est une quantité de matière, en moles, pas une concentration.

D. $C - \dfrac{x_f}{V}$

Faux.

C'est la concentration de l'acide restant, pas celle des ions oxonium.

Correction

La quantité finale d'ions oxonium vaut x_f, dans le volume V : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \dfrac{x_f}{V}$. La concentration de l'acide restant vaut $C - \dfrac{x_f}{V}$.

De la conductivité au taux d'avancement final

Méthode : Calculer un taux d'avancement final par conductimétrie

Pour un acide HA qui forme les ions A^- et H_3O^+ :

1. **Écris** l'équation, puis dresse le tableau d'avancement : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{A}^-]_{\text{éq}} = \dfrac{x_f}{V}$.
2. **Écris** la conductivité avec les seuls ions présents : $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-})\,[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$.
3. **Calcule** $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, puis convertis-la en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4. **Conclus** : $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}} = \dfrac{[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{C}$.

Exemple : Concentration en ions oxonium de la solution

D'après la méthode, $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = \dfrac{\sigma}{\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} + \lambda_{\mathrm{CH_3COO^-}}}$, avec $\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} + \lambda_{\mathrm{CH_3COO^-}} = 39{,}09 \times 10^{-3}\,\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$:

$$\begin{aligned}[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} &= \frac{1{,}53 \times 10^{-2}}{39{,}09 \times 10^{-3}} \\ &= 0{,}391\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}\end{aligned}$$

On convertit : $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = 3{,}91 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Exemple : Avancement final et taux d'avancement final de l'acide

Dans $V = 0{,}100\,\mathrm{L}$:

$$\begin{aligned}x_f &= [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}\, V \\ &= 3{,}91 \times 10^{-4} \times 0{,}100 \\ &= 3{,}91 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol}\end{aligned}$$

Avec $x_{\max} = C\,V = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$:

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{x_f}{x_{\max}} \\ &= \frac{3{,}91 \times 10^{-5}}{1{,}0 \times 10^{-3}} \\ &= 3{,}9 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

Soit $\tau = 3{,}9\,\%$: moins de quatre molécules d'acide sur cent ont réagi avec l'eau.

Vérifie : Ce que signifie le taux obtenu

Que signifie $\tau = 3{,}9\,\%$ pour cette solution ?

A. Il reste $3{,}9\,\%$ de l'acide introduit.

Faux.

C'est l'inverse : $3{,}9\,\%$ de l'acide a réagi, environ $96\,\%$ reste.

B. La transformation est lente : elle se poursuivra plus tard.

Faux.

L'état final est atteint : c'est un état d'équilibre, pas une transformation inachevée.

C. Une petite part de l'acide a réagi : la transformation est limitée.

Juste.

Juste : x_f vaut $3{,}9\,\%$ de $x_{\max}$.

D. La solution contient $3{,}9\,\%$ d'ions oxonium en masse.

Faux.

τ compare deux avancements, pas des masses.

Correction

$\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$: l'avancement final vaut $3{,}9\,\%$ de l'avancement maximal. La transformation est limitée ; le système est dans un état d'équilibre.

Un contrôle par la mesure du pH

Un contrôle. Rappel : $[\mathrm{H_3O^+}] = 10^{-\mathrm{pH}}$, en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Pour la même solution, le pH-mètre indique $\mathrm{pH} = 3{,}41$:

$$\begin{aligned}[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} &= 10^{-3{,}41} \\ &\approx 3{,}9 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}\end{aligned}$$

On retrouve $\tau = 3{,}9\,\%$: la conductimétrie et la mesure du pH s'accordent.

À toi : Taux d'avancement final d'une solution plus diluée

Une solution d'acide éthanoïque de concentration apportée $C = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ a pour conductivité $\sigma = 6{,}69 \times 10^{-3}\,\mathrm{S \cdot m^{-1}}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$. Calcule $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$, puis le taux d'avancement final τ. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1

Suis la méthode : conductivité, puis concentration des ions oxonium, puis τ.

Indice 2

La somme des conductivités molaires ioniques vaut $39{,}09 \times 10^{-3}\,\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$.

Indice 3

Point délicat : le résultat sort en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$; convertis-le avant de le comparer à C.

Réponse

$$\begin{aligned}&[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} \\ &= \frac{6{,}69 \times 10^{-3}}{39{,}09 \times 10^{-3}} \\ &= 0{,}171\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}\end{aligned}$$

soit $1{,}71 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Le tableau d'avancement donne $\tau = \dfrac{[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{C}$:

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{1{,}71 \times 10^{-4}}{2{,}0 \times 10^{-3}} \\ &= 8{,}6 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

Le taux d'avancement final vaut $8{,}6\,\%$.

Ce qu'il faut retenir. La conductimétrie mesure les ions formés ; le tableau d'avancement les relie à x_f. Un taux d'avancement final de quelques pour cent signale une transformation très limitée. La suite du chapitre cherche un nombre qui caractérise cet état d'équilibre.

Quotient de réaction d'une équation

Un nombre qui décrit l'état du système

Pendant la transformation de l'acide éthanoïque avec l'eau, les concentrations changent : l'acide disparaît peu à peu, les ions apparaissent. Pour décrire un état du système par un seul nombre, on combine ces concentrations : les produits au numérateur, les réactifs au dénominateur.

Devine : Le quotient au début de la transformation

On introduit l'acide dans l'eau. Comment évolue le nombre $\dfrac{[\mathrm{CH_3COO^-}]\,[\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{CH_3COOH}]}$ pendant la transformation ?

A. Il part de 0 et augmente.

Juste.

Juste : le numérateur part de zéro et croît, le dénominateur décroît.

B. Il part d'une grande valeur et diminue.

Faux.

Au départ, le numérateur est nul : le nombre vaut 0.

C. Il garde la même valeur du début à la fin.

Faux.

Le numérateur croît et le dénominateur décroît : le nombre change.

D. Il reste nul jusqu'à l'équilibre.

Faux.

Dès que des ions se forment, le numérateur n'est plus nul.

Correction

Au départ, aucun ion n'est encore formé : le numérateur est nul et le nombre vaut 0. Ensuite, les concentrations des ions augmentent et celle de l'acide diminue : le nombre croît, jusqu'à l'état d'équilibre.

Définition : Quotient de réaction

On considère une transformation en solution aqueuse modélisée par l'équation :

$$a\,\mathrm{A_{(aq)}} + b\,\mathrm{B_{(aq)}} \rightleftharpoons c\,\mathrm{C_{(aq)}} + d\,\mathrm{D_{(aq)}}$$

Le **quotient de réaction** associé à cette équation, dans un état donné du système, est :

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

Les concentrations sont celles de cet état, exprimées en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; on n'en garde que la valeur numérique : Q_r est **sans unité**. L'eau, solvant, et les espèces solides ne figurent pas dans l'expression.

Exemple : Le quotient de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau

L'eau est le solvant : elle ne figure pas dans le quotient. Pour la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau, tous les coefficients valent 1 :

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

Dans l'état initial, aucun ion n'est formé : $Q_r = 0$.

Le quotient d'autres réactions

Exemple : Ammoniac et ion thiocyanatofer(III)

Réaction de l'ammoniac avec l'eau :

$$\mathrm{NH_{3(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons NH_4^+{}_{(aq)} + HO^-_{(aq)}}$$

$$Q_r = \frac{[\mathrm{NH_4^+}]\,[\mathrm{HO^-}]}{[\mathrm{NH_3}]}$$

Formation de l'ion thiocyanatofer(III), de couleur rouge :

$$\mathrm{Fe^{3+}_{(aq)} + SCN^-_{(aq)} \rightleftharpoons FeSCN^{2+}_{(aq)}}$$

$$Q_r = \frac{[\mathrm{FeSCN^{2+}}]}{[\mathrm{Fe^{3+}}]\,[\mathrm{SCN^-}]}$$

Vérifie : Le quotient d'une précipitation

On mélange des ions argent et des ions chlorure ; un solide blanc se forme :

$$\mathrm{Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons AgCl_{(s)}}$$

Quel est le quotient de réaction associé à cette équation ?

A. $Q_r = \dfrac{[\mathrm{AgCl}]}{[\mathrm{Ag^+}]\,[\mathrm{Cl^-}]}$
Faux.

Un solide ne figure pas dans le quotient : il n'a pas de concentration en solution.

B. $Q_r = [\mathrm{Ag^+}]\,[\mathrm{Cl^-}]$

Faux.

Ce serait le quotient de l'équation écrite dans l'autre sens, la dissolution du solide.

C. $Q_r = \dfrac{1}{[\mathrm{Ag^+}]\,[\mathrm{Cl^-}]}$

Juste.

Juste : le produit, solide, n'apparaît pas ; le numérateur vaut 1.

D. $Q_r = 0$, car le seul produit est solide.

Faux.

Le numérateur ne contient aucune concentration : il vaut 1, pas 0.

Correction

Les réactifs sont dissous ; le seul produit est solide et ne figure pas dans l'expression. Le numérateur se réduit à 1 : $Q_r = \dfrac{1}{[\mathrm{Ag^+}]\,[\mathrm{Cl^-}]}$.

Attention : Ni eau ni solide dans un quotient de réaction

✗ « Pour la réaction de l'ammoniac avec l'eau, $Q_r = \dfrac{[\mathrm{NH_4^+}]\,[\mathrm{HO^-}]}{[\mathrm{NH_3}]\,[\mathrm{H_2O}]}$. »

✓ L'eau est le solvant : elle ne figure pas dans le quotient, même si elle figure dans l'équation. Il en va de même d'un solide, comme $\mathrm{AgCl_{(s)}}$.

Seules les espèces dissoutes, autres que le solvant, apparaissent dans Q_r.

Calculer un quotient dans un état donné

Méthode : Du texte de l'équation au quotient calculé

1. **Pars** de l'équation de la réaction, ajustée, avec l'état physique de chaque espèce.
2. **Écarte** l'eau solvant et les espèces solides.
3. **Place** en haut du quotient les concentrations des produits, en bas celles des réactifs ; chacune porte en exposant son coefficient stœchiométrique.
4. **Remplace** par les valeurs des concentrations de l'état étudié, en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; le résultat est sans unité.

Exemple : Quotient initial d'un mélange d'ions argent et chlorure

On mélange $V_1 = 10{,}0\,\mathrm{mL}$ de solution de nitrate d'argent, où $[\mathrm{Ag^+}] = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, et $V_2 = 10{,}0\,\mathrm{mL}$ de solution de chlorure de potassium, où $[\mathrm{Cl^-}] = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Juste après le mélange, le volume vaut $20{,}0\,\mathrm{mL}$: chaque concentration est divisée par deux, et vaut $5{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Alors

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{1}{[\mathrm{Ag^+}]\,[\mathrm{Cl^-}]} \\ &= \frac{1}{(5{,}0 \times 10^{-4})^2} \\ &= 4{,}0 \times 10^{6} \end{aligned}$$

Ce nombre décrit l'état initial du mélange. Dans ce chapitre, on ne s'en sert pas pour prévoir l'évolution du système.

Vérifie : Les concentrations juste après un mélange

Pourquoi les concentrations des ions sont-elles divisées par deux dans le mélange ?

A. Parce que la moitié des ions a déjà formé le solide.
Faux.
On décrit l'état initial, juste après le mélange : aucune réaction n'a encore eu lieu.

B. Parce que chaque quantité d'ions occupe un volume deux fois plus grand.
Juste.
Juste : la quantité se conserve, le volume passe de $10{,}0$ à $20{,}0\,\mathrm{mL}$.

C. Parce que les ions positifs et négatifs se neutralisent.
Faux.
Les ions restent présents ; chaque solution est électriquement neutre dès le départ.

D. Elles ne le sont pas : on garde $1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.
Faux.
Ce serait oublier la dilution : on trouverait $Q_r = 1{,}0 \times 10^{6}$, quatre fois trop peu.

Correction
La quantité d'ions argent vaut $1{,}0 \times 10^{-3} \times 10{,}0 \times 10^{-3} = 1{,}0 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol}$. Dans $20{,}0\,\mathrm{mL}$, leur concentration vaut $5{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Le calcul est le même pour les ions chlorure.

Le quotient d'un mélange coloré

À toi : Quotient de la formation de l'ion thiocyanatofer(III)

Dans un état du système, $[\mathrm{Fe^{3+}}] = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{SCN^-}] = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{FeSCN^{2+}}] = 1{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Calcule le quotient de réaction de la formation de l'ion thiocyanatofer(III). Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Reprends l'expression du quotient écrite plus haut pour cette réaction.
Indice 2

Le produit est au numérateur ; les deux réactifs sont au dénominateur, chacun à la puissance 1.

Indice 3

Point délicat : Q_r est sans unité ; on ne garde que les valeurs numériques des concentrations.

Réponse

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{[\mathrm{FeSCN^{2+}}]}{[\mathrm{Fe^{3+}}]\,[\mathrm{SCN^-}]} \\ &= \frac{1{,}0 \times 10^{-4}}{2{,}0 \times 10^{-6}} \\ &= 5{,}0 \times 10^{1} \end{aligned}$$

Le dénominateur vaut $2{,}0 \times 10^{-3} \times 1{,}0 \times 10^{-3} = 2{,}0 \times 10^{-6}$. Le quotient vaut $5{,}0 \times 10^{1}$, sans unité.

Au cours de la transformation. Pour l'acide éthanoïque, Q_r vaut 0 dans l'état initial, puis croît. Quand le système atteint l'état d'équilibre, les concentrations ne changent plus : Q_r garde alors une valeur fixe, notée $Q_{r,\text{éq}}$. La section suivante la mesure.

Constante d'équilibre

L'état d'équilibre dynamique

Rappel : à l'état d'équilibre, les quantités de matière n'évoluent plus. Pourtant, la réaction de l'acide avec l'eau et la réaction inverse se poursuivent, à la même vitesse : l'équilibre est dynamique.

On prépare quatre solutions d'acide éthanoïque de concentrations apportées différentes. Pour chacune, on mesure la conductivité à l'équilibre, à $25\,^\circ\mathrm{C}$.

Devine : Le quotient à l'équilibre de quatre solutions

Pour chacune des quatre solutions, on calcule le quotient de réaction à l'équilibre, $Q_{r,\text{éq}}$. Que prévois-tu ?

A. Il est proportionnel à la concentration apportée.

Faux.

Le quotient combine trois concentrations : son lien avec la concentration apportée n'est pas une proportionnalité.

B. Il prend la même valeur pour les quatre solutions.

Juste.

Juste : c'est ce que montrent les mesures qui suivent.

C. Il est d'autant plus grand que la solution est diluée.

Faux.

La dilution change la part d'acide qui réagit, mais pas le quotient à l'équilibre.

D. Il est nul, car l'équilibre est atteint.

Faux.

À l'équilibre, les ions sont présents : le numérateur n'est pas nul.

Correction
Les quatre valeurs de $Q_{r,\text{éq}}$ sont égales, aux incertitudes de mesure près. Ce résultat expérimental conduit à la constante d'équilibre.

Mesures sur quatre solutions d'acide éthanoïque

Les mesures. Conductivités à l'équilibre, à $25\,^{\circ}\text{C}$:

C (mol · L^{-1})	σ (S · m^{-1})
$1{,}0 \times 10^{-2}$	$1{,}53 \times 10^{-2}$
$5{,}0 \times 10^{-3}$	$1{,}07 \times 10^{-2}$
$2{,}0 \times 10^{-3}$	$6{,}69 \times 10^{-3}$
$1{,}0 \times 10^{-3}$	$4{,}62 \times 10^{-3}$

La première et la troisième solution sont celles déjà étudiées. Pour chacune, on calcule $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ par conductimétrie, avec $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 39{,}09 \times 10^{-3}\,\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

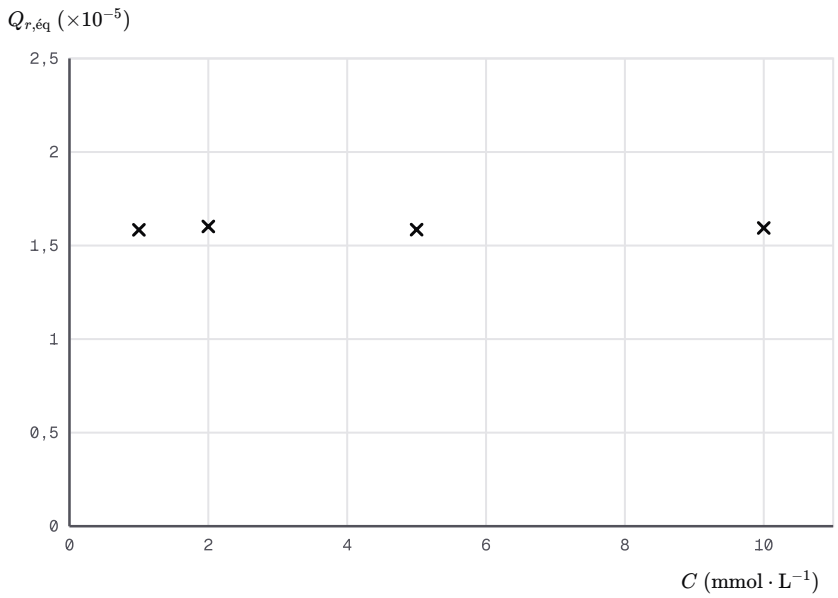
Exemple : Quotient à l'équilibre de la deuxième solution

Pour $C = 5{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on trouve $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 0{,}274\,\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 2{,}74 \times 10^{-4}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le tableau d'avancement, divisé par le volume :

État	CH_3COOH	H_2O	CH_3COO^-	H_3O^+
initial	C	excès	0	0
équilibre	$C - \dfrac{x_f}{V}$	excès	$\dfrac{x_f}{V}$	$\dfrac{x_f}{V}$

Donc $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = 5{,}0 \times 10^{-3} - 2{,}74 \times 10^{-4} = 4{,}73 \times 10^{-3}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur non arrondie. Comme $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$:

$$\begin{aligned} Q_{r,\text{éq}} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} \\ &= \frac{(2{,}74 \times 10^{-4})^2}{4{,}73 \times 10^{-3}} \\ &= 1{,}6 \times 10^{-5} \end{aligned}$$



× $Q_{r,\text{éq}}$

Quotient de réaction à l'équilibre calculé pour quatre solutions d'acide éthanoïque, selon la concentration apportée.

La constante d'équilibre

Propriété : Constante d'équilibre associée à une équation

Lorsqu'un système atteint l'état d'équilibre, son quotient de réaction prend une valeur notée $Q_{r,\text{éq}}$. Pour une équation donnée, cette valeur ne dépend pas de l'état initial du système : elle ne dépend que de la **température**. On l'appelle **constante d'équilibre** K associée à l'équation :

$$Q_{r,\text{éq}} = K.$$

K est sans unité. À l'équilibre, les quantités de matière n'évoluent plus, mais les réactions dans les deux sens se poursuivent à la même vitesse : l'équilibre est dynamique.

Exemple : La constante d'équilibre de l'acide éthanoïque avec l'eau

Les quatre quotients à l'équilibre valent $1{,}6 \times 10^{-5}$, aux incertitudes de mesure près, alors que C varie d'un facteur dix. Pour l'équation

$$\begin{aligned}&\mathrm{CH_3COOH_{(aq)}} + \mathrm{H_2O_{(\ell)}} \\ &\rightleftharpoons \mathrm{CH_3COO^-_{(aq)}} + \mathrm{H_3O^+_{(aq)}}\end{aligned}$$

la constante d'équilibre vaut donc $K = 1{,}6 \times 10^{-5}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$. Elle est sans unité. À une autre température, elle prendrait une autre valeur.

Méthode : Déterminer une constante d'équilibre à partir de mesures

1. **Attends** l'état d'équilibre, puis mesure une grandeur liée à une concentration : conductivité ou pH.
2. **Déduis** de la mesure une concentration à l'équilibre, puis les autres par le tableau d'avancement.
3. **Calcule** $Q_{r,\text{éq}}$: c'est la constante d'équilibre K à la température de la mesure.
4. **Contrôle** en refaisant la mesure pour un autre état initial : tu dois trouver la même valeur, aux incertitudes près.

Devine : La constante de l'équation retournée

On écrit l'équation dans l'autre sens : les ions éthanoate et oxonium deviennent les réactifs. Quelle est la constante d'équilibre K' associée à cette nouvelle écriture ?

A. $K' = K$

Faux.
Le système est le même, mais le quotient a changé : produits et réactifs ont échangé leur place.

B. $K' = -K$

Faux.
Une constante d'équilibre est un quotient de concentrations : elle est positive.

C. $K' = \dfrac{1}{K}$

Juste.
Juste : le quotient est retourné, sa valeur aussi.

D. $K' = K^2$

Faux.
Rien n'est élevé au carré : les coefficients restent égaux à 1.

Correction
En retournant l'équation, on échange le numérateur et le dénominateur du quotient. À l'équilibre, $K' = \dfrac{1}{K}$: la suite l'établit.

La constante de l'équation inverse

Pourquoi est-ce vrai ? Les deux écritures décrivent le même système, dans le même état d'équilibre. Il suffit de comparer leurs quotients de réaction.

Propriété : Constante d'équilibre de la réaction inverse

Si K est la constante d'équilibre associée à une équation, la constante d'équilibre K' associée à l'équation écrite dans le sens inverse vaut :

$$K' = \frac{1}{K}.$$

Démonstration

Étape 1. Écrire l'équation en sens inverse échange les réactifs et les produits. D'après la définition du quotient de réaction, le numérateur et le dénominateur sont échangés : dans tout état du système, $Q'_r = \frac{1}{Q_r}$.

Étape 2. À l'état d'équilibre, d'après la constante d'équilibre associée à une équation, $Q_{r,\text{éq}} = K$ et $Q'_{r,\text{éq}} = K'$.

Étape 3. Les deux quotients portent sur le même état d'équilibre, donc $K' = \frac{1}{K}$.

À retenir : L'argument de la preuve de l'équation inverse

Retourner l'équation retourne le quotient : $Q'_r = \frac{1}{Q_r}$ dans tout état. À l'équilibre, les deux quotients deviennent les deux constantes. L'argument exige le même état d'équilibre et la même température.

Vérifie : Le rôle du même état d'équilibre

Dans la preuve, pourquoi faut-il que les deux quotients portent sur le même état d'équilibre ?

A. Pour que l'égalité $Q'_r = \frac{1}{Q_r}$ relie K' et K, avec les mêmes concentrations.

Juste.

Juste : c'est l'étape 3 de la preuve.

B. Pour que K' soit positive.

Faux.

Un quotient de concentrations est positif dans tout état.

C. Pour que K et K' aient la même unité.

Faux.

Les deux constantes sont sans unité, quel que soit l'état.

D. Pour que les deux réactions aillent à la même vitesse.

Faux.

C'est vrai à l'équilibre, mais la preuve n'utilise pas les vitesses.

Correction

L'étape 1 donne $Q'_r = \frac{1}{Q_r}$ pour un même état. Appliquée à l'état d'équilibre, elle devient $K' = \frac{1}{K}$: c'est l'étape 3.

Exemple : Constante de l'équation inverse pour l'acide méthanoïque

À $25\,^\circ\mathrm{C}$, l'équation

$$\mathrm{HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons HCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

a pour constante d'équilibre $K = 1{,}8 \times 10^{-4}$. L'équation inverse a pour constante

$$K' = \frac{1}{K} = \frac{1}{1{,}8 \times 10^{-4}} = 5{,}6 \times 10^{3}$$

Une constante liée à l'écriture de l'équation

Attention : Une constante d'équilibre donnée sans son équation

✗ « La constante d'équilibre de l'acide méthanoïque vaut $5{,}6 \times 10^{3}$. »

✓ $K = 1{,}8 \times 10^{-4}$ pour l'équation où l'acide réagit avec l'eau ; $K' = 5{,}6 \times 10^{3}$ pour l'équation inverse.

Une constante d'équilibre n'a de sens qu'avec son équation. Écris d'abord l'équation, puis donne sa constante.

À toi : Constante d'équilibre tirée d'une mesure de pH

Une solution d'acide méthanoïque de concentration apportée $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ a pour pH $2{,}90$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$. On donne $10^{-2{,}90} \approx 1{,}26 \times 10^{-3}$. Détermine la constante d'équilibre de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Suis la méthode : concentration des ions oxonium, puis tableau d'avancement, puis quotient à l'équilibre.
Indice 2
Le tableau donne $[\mathrm{HCOO^-}]_{\text{éq}} = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$.
Indice 3
Point délicat : la concentration de l'acide restant n'est pas égale à la concentration apportée.

Réponse
$[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = 10^{-\mathrm{pH}} = 1{,}26 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Le tableau d'avancement, divisé par le volume :

État	HCOOH	$\mathrm{H_2O}$	$\mathrm{HCOO^-}$	$\mathrm{H_3O^+}$
initial	C	excès	0	0
équilibre	$C - \frac{x_f}{V}$	excès	$\frac{x_f}{V}$	$\frac{x_f}{V}$

Donc $[\mathrm{HCOOH}]_{\text{éq}} = 1{,}0 \times 10^{-2} - 1{,}26 \times 10^{-3} = 8{,}74 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, valeur non arrondie.

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}^2}{[\mathrm{HCOOH}]_{\text{éq}}} \\ &= \frac{(1{,}26 \times 10^{-3})^2}{8{,}74 \times 10^{-3}} \\ &= 1{,}8 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

On retrouve la constante d'équilibre donnée plus haut.

Taux d'avancement final, constante d'équilibre et état initial

Relier la constante d'équilibre au taux d'avancement final

Devine : Le taux d'avancement final après une dilution

On dilue dix fois la solution d'acide éthanoïque à $1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, dont le taux d'avancement final vaut $3{,}9\,\%$. La constante d'équilibre ne change pas. Que devient le taux d'avancement final ?

A. Il reste égal à $3{,}9\,\%$, comme la constante.

Faux.

C'est K qui reste fixe ; rien n'oblige τ à rester fixe.

B. Il est divisé par dix.

Faux.

La concentration apportée est divisée par dix, mais la part de l'acide qui réagit ne l'est pas.

C. Il augmente.

Juste.

Juste : une plus grande part de l'acide réagit avec l'eau.

D. Il devient nul.

Faux.

La solution diluée contient encore des ions : la transformation a toujours lieu.

Correction

Le taux d'avancement final augmente. Pour le calculer, il faut une relation entre K, C et τ : c'est l'objet de cette section.

Pourquoi est-ce vrai ? Le tableau d'avancement exprime chaque concentration à l'équilibre avec C et τ. En les plaçant dans le quotient à l'équilibre, on obtient K en fonction de C et de τ.

Propriété : Constante d'équilibre et taux d'avancement final d'un acide dans l'eau

On introduit un acide HA dans l'eau, à la concentration apportée C. La transformation, limitée, est modélisée par :

$$\mathrm{HA_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

Si τ est le taux d'avancement final, la constante d'équilibre associée à cette équation vaut :

$$K = \frac{C\,\tau^2}{1-\tau}.$$

Démonstration

Étape 1. Tableau d'avancement pour un volume V de solution, avec $n_0 = C\,V$:

État	HA	$\mathrm{H_2O}$	$\mathrm{A^-}$	$\mathrm{H_3O^+}$
initial	n_0	excès	0	0
final	$n_0 - x_f$	excès	x_f	x_f

L'eau est le solvant, en excès. L'avancement maximal vaut $x_{\max} = n_0 = C\,V$ et $x_f = \tau\,C\,V$.

Étape 2. À l'équilibre, $[\mathrm{A^-}]_{\text{éq}} = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = \dfrac{x_f}{V} = \tau\,C$ et $[\mathrm{HA}]_{\text{éq}} = \dfrac{n_0 - x_f}{V} = C\,(1-\tau)$.

Étape 3. D'après la définition du quotient de réaction (l'eau n'y figure pas) et la constante d'équilibre associée à une équation :

$$K = \frac{[\mathrm{A^-}]_{\text{éq}}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{HA}]_{\text{éq}}}$$
$$K = \frac{(\tau C)^2}{C\,(1-\tau)}$$
$$K = \frac{C\,\tau^2}{1-\tau}.$$

À retenir : Le calcul clé de la relation entre constante et taux

Tout repose sur deux concentrations à l'équilibre : $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = \tau\,C$ et $[\mathrm{HA}]_{\text{éq}} = C\,(1-\tau)$. Le quotient se simplifie par C :

$$K = \frac{C\,\tau^2}{1-\tau}$$

C s'écrit en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, comme dans tout quotient de réaction.

Vérifie : L'origine du dénominateur de la relation

Dans la relation $K = \dfrac{C\,\tau^2}{1-\tau}$, d'où vient le facteur $1-\tau$?

A. De la concentration de l'acide restant, $C\,(1-\tau)$.

Juste.

Juste : c'est l'étape 2 de la preuve.

B. De la concentration de l'eau, qui diminue un peu.

Faux.

L'eau, solvant, ne figure pas dans le quotient.

C. De la concentration des ions oxonium.

Faux.

Elle vaut $\tau\, C$: elle donne le facteur τ^2, au numérateur.

D. De l'avancement maximal.

Faux.

$x_{\max} = C\, V$ sert à exprimer x_f, pas le dénominateur.

Correction

L'acide restant a pour quantité $n_0 - x_f = C\, V\, (1 - \tau)$, donc pour concentration $C\,(1 - \tau)$. Il est au dénominateur du quotient ; C se simplifie avec le numérateur $(\tau\, C)^2$.

Calculer la constante ou le taux d'avancement final

Exemple : Constante d'équilibre retrouvée à partir du taux

Pour la solution à $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, la conductimétrie a donné $\tau = 3{,}9 \times 10^{-2}$. Alors

$$\begin{aligned} K &= \frac{C\,\tau^2}{1 - \tau} \\ &= \frac{1{,}0 \times 10^{-2} \times 0{,}039^2}{0{,}961} \\ &= 1{,}6 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

On retrouve la constante d'équilibre mesurée sur les quatre solutions.

Exemple : Taux d'avancement final calculé à partir de la constante

À l'inverse, si K et C sont connus, on multiplie la relation par $1 - \tau$: τ est la racine positive de $C\,\tau^2 + K\,\tau - K = 0$.

$$\tau = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4\,K\,C}}{2\,C}$$

Pour l'acide éthanoïque à $C = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, avec $K = 1{,}6 \times 10^{-5}$, on obtient $\tau = 8{,}6 \times 10^{-2}$, soit $8{,}6\,\%$. C'est la valeur trouvée par conductimétrie.

Influence de la concentration et de la constante

Devine : Deux acides à la même concentration

L'acide méthanoïque a pour constante d'équilibre avec l'eau $K = 1{,}8 \times 10^{-4}$, plus grande que celle de l'acide éthanoïque, $1{,}6 \times 10^{-5}$. À la même concentration apportée, quel acide a le plus grand taux d'avancement final ?

A. L'acide éthanoïque.

Faux.

Sa constante est la plus petite : à même concentration, il réagit dans une proportion plus faible.

B. Les deux ont le même taux.

Faux.

Le taux dépend de la constante : deux constantes différentes donnent deux taux différents.

C. On ne peut pas les comparer sans mesure.

Faux.

La relation entre la constante et le taux permet de calculer chacun d'eux.

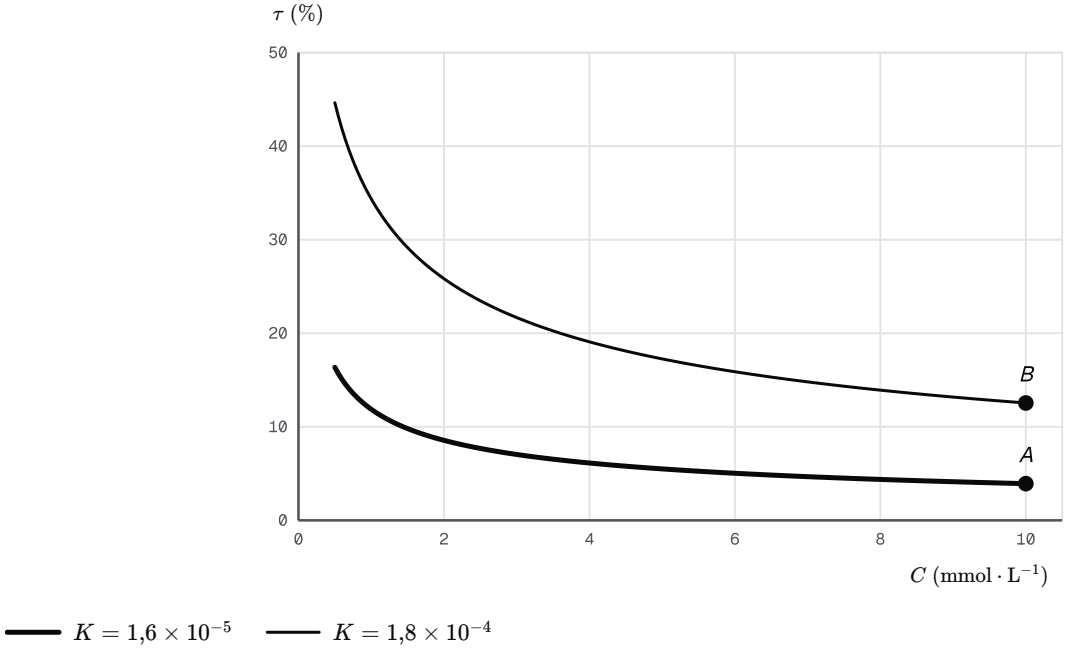
D. L'acide méthanoïque.

Juste.

Juste : à concentration égale, la plus grande constante donne le plus grand taux.

Correction

D'après la relation $K = \dfrac{C\,\tau^2}{1-\tau}$, à C fixée, une constante plus grande demande un taux plus grand. La figure qui suit le montre pour toutes les concentrations.



Taux d'avancement final calculé selon la concentration apportée, pour les acides éthanoïque et méthanoïque, à 25 degrés Celsius.

Propriété : Influence de la constante d'équilibre et de l'état initial sur le taux d'avancement final

Pour une transformation donnée, le taux d'avancement final dépend de la constante d'équilibre et de l'état initial du système. Pour un acide HA introduit dans l'eau à la concentration apportée C, dans les conditions de la relation entre constante d'équilibre et taux d'avancement final :

- à concentration C fixée, τ est d'autant plus grand que K est grand ;
- pour une même valeur de K, τ est d'autant plus grand que C est petite : la dilution augmente le taux d'avancement final.

Démonstration

Étape 1. D'après la relation entre constante d'équilibre et taux d'avancement final, τ vérifie $f(\tau) = \dfrac{K}{C}$, avec $f(\tau) = \dfrac{\tau^2}{1-\tau}$ pour $0 < \tau < 1$.

Étape 2. Sur $]0;1[$, le numérateur τ^2 est positif et croissant ; le dénominateur $1-\tau$ est positif et décroissant. Le quotient f est donc strictement croissant. Quand τ va de 0 vers 1, $f(\tau)$ part de 0 et devient aussi grand qu'on veut : à chaque valeur positive de $\dfrac{K}{C}$ correspond une valeur de τ, et une seule, d'autant plus grande que $\dfrac{K}{C}$ est grand.

Étape 3. À C fixée, $\dfrac{K}{C}$ croît avec K, donc τ aussi. À K fixée, $\dfrac{K}{C}$ croît quand C diminue, donc τ aussi.

À retenir : L'argument de croissance de la preuve

La preuve n'emploie aucune dérivée. Sur $]0;1[$, τ^2 croît et $1-\tau$ décroît en restant positif : $\dfrac{\tau^2}{1-\tau}$ croît. Une valeur plus grande de $\dfrac{K}{C}$ correspond donc à un taux plus grand.

Comparer des taux d'avancement finals

Exemple : Taux de deux acides et effet d'une dilution

À $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$:

- acide éthanoïque, $K = 1{,}6 \times 10^{-5}$: $\tau = 3{,}9\,\%$, au point A ;
- acide méthanoïque, $K = 1{,}8 \times 10^{-4}$: $\tau = 13\,\%$, au point B.

L'acide éthanoïque dilué dix fois, à $C = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, atteint $\tau = 12\,\%$. Une plus grande constante, ou une plus grande dilution, augmente le taux d'avancement final.

Attention : Le taux d'avancement final n'est pas une constante

✗ « L'acide éthanoïque a un taux d'avancement final de $3{,}9\,\%$. »

✓ Ce taux vaut $3{,}9\,\%$ à $1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, mais $12\,\%$ à $1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Pour une équation et une température données, K est fixée ; τ dépend aussi de l'état initial. Pour comparer deux acides par leur taux, prends-les à la même concentration apportée.

À toi : Taux d'avancement final de l'acide méthanoïque dilué

Calcule le taux d'avancement final de l'acide méthanoïque à $C = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, avec $K = 1{,}8 \times 10^{-4}$. Compare-le à celui de l'acide éthanoïque à la même concentration, $12\,\%$. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Utilise l'expression de τ en fonction de K et de C.
Indice 2
Calcule d'abord $K^2 + 4\,K\,C$, puis sa racine carrée.
Indice 3
Point délicat : C reste en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ dans cette expression, sans conversion.

Réponse
$K^2 + 4\,K\,C = 3{,}24 \times 10^{-8} + 7{,}2 \times 10^{-7} = 7{,}52 \times 10^{-7}$, dont la racine carrée vaut $8{,}67 \times 10^{-4}$. Le numérateur vaut $8{,}67 \times 10^{-4} - 1{,}8 \times 10^{-4} = 6{,}87 \times 10^{-4}$. Alors

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{6{,}87 \times 10^{-4}}{2{,}0 \times 10^{-3}} \\ &= 0{,}34\end{aligned}$$

Soit $\tau = 34\,\%$, près de trois fois le taux de l'acide éthanoïque à la même concentration.

Ce qu'il faut savoir faire.

- mesurer une conductance, puis passer à la conductivité et aux concentrations des ions ;
- déterminer une concentration par une droite d'étalonnage ;
- calculer x_f et τ par conductimétrie ou par le pH ;
- écrire et calculer un quotient de réaction, puis une constante d'équilibre ;
- relier K, C et τ, et prévoir l'effet d'une dilution.

Le mot du prof. K caractérise une réaction à une température donnée ; τ dépend aussi de l'état initial. Garde cette différence en tête : le chapitre suivant s'en sert.

SOURCES

Référentiel BURHAN du chapitre « État d'équilibre d'un système chimique » (2bac · pc · physique-chimie)