BURHAN

Résumé : 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/resume

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

Mesure de la conductance avec une cellule

> **À retenir : Des ions qui portent le courant**
>
> Rappel : une solution conduit le courant grâce à ses ions. Plus elle en contient, mieux elle conduit. Ce chapitre transforme cette mesure électrique en concentrations, puis en taux d'avancement final.

Définition : Conductance d'une portion de solution

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

—

s'exprime en **siemens** ( ), avec en ampères et en volts. C'est l'inverse de la résistance de cette portion de solution : —.

Exemple

Mesures. Une cellule plonge dans une solution de chlorure de sodium : et .

Calcul. Convertis d'abord l'intensité en ampères :

Méthode : Relever U et I aux bornes d'une cellule

1. **Circuit** : générateur basse fréquence, ampèremètre en série avec la cellule, voltmètre en dérivation à ses bornes, réglés en alternatif.
2. **Préparation** : rince les plaques avec la solution étudiée ; aucune bulle d'air entre elles.
3. **Lecture** : note et , puis calcule en siemens.

4. **Comparaison** : une seule cellule, une seule température pour toute une série.

Passer de la conductance à la conductivité

Propriété : Conductance et conductivité d'une solution

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

–

La **constante de cellule** – s'exprime en mètres ; s'exprime en . La conductivité dépend de la solution (nature et concentrations des ions) et de la température, pas de la cellule.

Exemple

Cellule. et , donc .

Conductivité. Avec la conductance de l'exemple précédent :

– ———————

Remarque : Combien de chiffres garder

Arrondis un résultat au nombre de chiffres significatifs de la donnée la moins bien connue. Ici, , , et en ont trois : s'écrit avec trois chiffres. Garde les valeurs non arrondies pour les calculs suivants.

Contribution de chaque ion à la conductivité

Propriété : Conductivité et concentrations des ions

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

$$\sum$$

est la **conductivité molaire ionique** de l'ion , en , et sa concentration effective, en . La conductance de la portion de solution est donc $\sum$.

Exemple

Données. Solution de chlorure de sodium à ; et .

Conversion. .

Somme des contributions.

On retrouve , la valeur tirée de la mesure.

Attention : Convertir avant de sommer les contributions

Les tables donnent en : la concentration doit donc être en . Un litre vaut .
Multiplie une concentration en par avant de l'employer.

À retenir : Des ions oxonium très conducteurs

Dans les tables, les ions et ont une conductivité molaire ionique bien plus grande que les autres ions. Une petite quantité de ces ions modifie donc nettement la conductivité.

Doser une solution par étalonnage

Propriété : Conductance proportionnelle à la concentration apportée

On dissout totalement dans l'eau un composé ionique de formule , à la concentration apportée .
Pour une solution diluée, à température donnée et avec une même cellule :

avec en , comme dans la relation entre la conductivité et les concentrations des ions. La conductance est **proportionnelle** à : le graphe de en fonction de est une droite qui passe par l'origine, la **droite d'étalonnage**.

Méthode : Construire et exploiter une droite d'étalonnage

1. **Étalons** : dilue une solution mère du soluté pour obtenir plusieurs concentrations connues.
2. **Mesures** : relève pour chaque étalon, avec la même cellule et à la même température.
3. **Droite** : trace en fonction de ; les points doivent s'aligner sur une droite passant par l'origine.
4. **Inconnue** : mesure , vérifie qu'elle reste dans le domaine des étalons, puis divise par la pente.

Exemple

Droite. Pour des étalons de chlorure de sodium, la pente vaut par .

Inconnue. Une solution donne , entre les étalons extrêmes :

soit .

Attention : Rester dans le domaine des étalons

La proportionnalité n'existe qu'en solution diluée. Une solution trop concentrée donne un point sous la droite. Dilue-la d'un facteur connu pour revenir dans le domaine des étalons, puis multiplie le résultat par ce facteur.

Taux d'avancement final tiré d'une conductivité

À retenir : Avancement final et avancement maximal

Rappel : le taux d'avancement final compare l'avancement final à l'avancement maximal, . Une transformation est limitée quand .

Méthode : Obtenir le taux à partir de la conductivité mesurée

1. **Équation** : écris la réaction de l'acide avec l'eau, puis son tableau d'avancement.
2. **Ions** : on néglige les autres ions ; seuls l'ion oxonium et la base conjuguée conduisent, à concentrations finales égales.
3. **Concentration** : divise par la somme des deux ; tu obtiens en .
4. **Taux** : divise , en , par .

Exemple

Situation. d'acide propanoïque à :

Tableau d'avancement, avec :

État				
initial		excès		
final		excès		

L'eau est en excès : .

Exemple

Mesure. ; et .

Ions oxonium.

soit .

Taux. , soit : la transformation est très limitée.

Écrire et calculer un quotient de réaction

Définition : Quotient de réaction

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

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

Les concentrations sont celles de cet état, exprimées en ; on n'en garde que la valeur numérique : est **sans unité**. L'eau, solvant, et les espèces solides ne figurent pas dans l'expression.

Méthode : Du texte de l'équation à l'expression du quotient

1. **Équation** : ajustée, avec l'état de chaque espèce.
2. **Tri** : barre l'eau solvant et chaque solide.
3. **Fraction** : produits en haut, réactifs en bas, chaque concentration à la puissance de son coefficient.
4. **Valeur** : concentrations de l'état étudié en ; résultat sans unité.

Exemple

Pour la réaction de l'acide propanoïque avec l'eau, l'eau ne figure pas :

Exemple

État donné. Une solution contient de l'acide propanoïque à , des ions propanoate à et des ions oxonium à .

Valeur.

Attention : Aucun terme pour le solvant ni pour un solide

L'eau et les solides apparaissent dans l'équation, jamais dans . Écrire au dénominateur est une erreur : l'eau est le solvant, sa concentration n'a pas de sens ici.

Remarque : Un quotient qui varie jusqu'à l'équilibre

change pendant la transformation, car les concentrations changent. Il cesse de varier quand le système atteint l'état d'équilibre.

Valeur du quotient à l'équilibre

À retenir : Un équilibre dynamique

Rappel : à l'état d'équilibre, les réactions dans les deux sens continuent, à la même vitesse. Les quantités de matière ne varient plus à l'échelle macroscopique.

Propriété : Constante d'équilibre associée à une équation

Lorsqu'un système atteint l'état d'équilibre, son quotient de réaction prend une valeur notée . 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** associée à l'équation :

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.

Méthode : Obtenir K à partir d'une mesure

1. **Mesure** : à l'équilibre, mesure le pH ou la conductivité.
2. **Concentrations** : déduis-en , puis les autres par le tableau d'avancement.
3. **Calcul** : remplace dans ; tu obtiens à cette température.

4. **Contrôle** : un autre état initial doit redonner la même valeur, aux incertitudes près.

Exemple

Équilibre. Pour la solution d'acide propanoïque mesurée plus haut,

.

Acide restant. .

Constante.

Propriété : Constante d'équilibre de la réaction inverse

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

Exemple

L'équation inverse de la réaction de l'acide propanoïque avec l'eau consomme les ions propanoate et oxonium. Avec la valeur non arrondie de , sa constante vaut :

Attention : Une constante liée à une équation écrite

Donner « » sans équation n'a aucun sens : cette valeur et décrivent le même équilibre. Écris toujours l'équation choisie avant sa constante.

Ce qui fixe le taux d'avancement final

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

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

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

$$\frac{}{}$$

Exemple

Avec et pour l'acide propanoïque :

$$\frac{}{}$$

On retrouve la valeur tirée des concentrations.

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 introduit dans l'eau à la concentration apportée , dans les conditions de la relation entre constante d'équilibre et taux d'avancement final :

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

Exemple

Dilution. On dilue dix fois la solution d'acide propanoïque : , et reste .

Nouveau taux. est la racine positive de :

Le taux passe d'environ à environ : l'acide dilué réagit dans une plus grande proportion.

Attention : Un taux qui dépend de la concentration

dépend de et de la concentration apportée. Classer deux acides par leur taux d'avancement final n'est valable qu'à la même concentration apportée. Sinon, compare leurs constantes d'équilibre.

Gestes et relations du chapitre

Méthode : Quelle méthode pour quelle question ?

- **Conductance mesurée** : —, avec en ampères.
- **Conductivité** : diviser par la constante de cellule.
- **Concentration inconnue** : droite d'étalonnage, puis division par la pente.
- **Taux d'avancement final** : , puis , puis .
- **Quotient** : produits sur réactifs, sans eau ni solide.
- **Constante d'équilibre** : calculé avec un tableau d'avancement.
- **Effet de la dilution** : relation entre et .

Conductance —	**Constante de cellule** –
Conductivité $\sum$	**Conversion**
Taux d'avancement final ——	**Équilibre**
Équation inverse –	**Acide dans l'eau** ——

> **À retenir : Rédiger une réponse de chimie**
>
> Écris l'équation de la réaction avant tout quotient ou toute constante. Dresse le tableau d'avancement dès qu'une quantité de matière est calculée. Convertis les concentrations avant la relation de conductivité. Donne chaque résultat avec son unité et le bon nombre de chiffres significatifs.