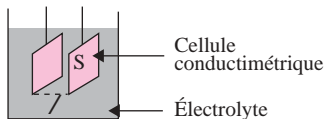


1 Conductance et conductivité d'une solution ionique

1. Conductance

● Mesure

La mesure de conductance s'effectue avec un conductimètre.



● Définition (en courant continu ou alternatif)

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \quad G: \text{conductance en siemens (S) ou } \Omega^{-1} \quad I: \text{intensité du courant en ampère (A) et } U \text{ tension en volt (V)}$$

2. Conductivité d'une solution ionique

● Conductance et conductivité

$$G = \sigma \frac{S}{l} \quad \begin{array}{l} G \text{ conductance en siemens (S)} \\ \sigma \text{ conductivité en } S \cdot m^{-1} \\ l \text{ distance des plaques (m) et } S \text{ surface des plaques (m}^2\text{)} \end{array}$$

La conductivité σ dépend de la nature et de la concentration c de la solution.

● Migration des ions

Dans un électrolyte le passage du courant est dû au double déplacement des ions :

- un courant d'ions positifs dans le sens conventionnel ;
- un courant d'ions négatifs en sens inverse du sens conventionnel.

● Conductivité molaire ionique

La conductivité est la somme des conductivités dues aux cations, σ_+ , et aux anions, σ_- : $\sigma = \sigma_+ + \sigma_-$

Dans un électrolyte où existent les cations A^+ (aq) et les anions B^- (aq) on a :

$$\sigma_+ = \lambda_{A^+} [A^+ (\text{aq})] \quad \text{et} \quad \sigma_- = \lambda_{B^-} [B^- (\text{aq})]$$

σ : en siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$) ;

$[X]$: en mol par mètre cube ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) ;

λ_x : en siemens mètre carré par mol ($S \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

λ_{A^+} et λ_{B^-} sont les **conductivités molaires ioniques** des ions $[A^+]$ et $[B^-]$.

● Conductivité et concentration molaire

Si c est la concentration molaire de l'électrolyte, on peut écrire :

$$[A^+ (\text{aq})] = [B^- (\text{aq})] = c \quad \text{et} \quad \sigma = (\lambda_{A^+} + \lambda_{B^-}) \cdot c$$

Exemple d'application

À l'aide d'un conductimètre, on mesure la conductivité $\sigma = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de concentration molaire $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer la concentration molaire des espèces chimiques présentes dans la solution. Calculer le pH de la solution. Vérifier que la réaction de l'acide éthanóïque sur l'eau n'est pas totale.

Données : valeurs des conductivités molaires ioniques à 25 °C : $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,50 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Corrigé commenté

Conseil : construire le tableau de suivi de la transformation, même s'il n'est pas demandé, pour calculer les concentrations molaires des différentes espèces.

Tableau descriptif de l'évolution du système :

Équation		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Initial	$x_i = 0$	n_i	en excès	0	0
En cours	x	$n_i - x$	en excès	x	x
Final (équilibre)	x_f	$n_i - x_f$	en excès	x_f	x_f

Si V est le volume de la solution d'acide éthanóïque, calculons les concentrations molaires des différentes espèces en solution.

À l'état final ou état d'équilibre l'on a, d'après le tableau :

$n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = n_i - x_f$ et $n_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = x_f$, avec $n_i = c_1 \cdot V$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{x_f}{V}$ et $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \frac{(n_i - x_f)}{V}$ soit $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = c_1 - [\text{H}_3\text{O}^+]$

Les ions présents dans la solution sont les ions positifs oxonium et les ions négatifs éthanóate.

La conductivité σ est la somme des conductivités dues aux cations et aux anions.

$\sigma = \sigma_+ + \sigma_- = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}) [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma}{(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-})}; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{4,6 \cdot 10^{-3}}{(3,50 \cdot 10^{-2} + 4,09 \cdot 10^{-3})} = 0,1 \text{ mol.m}^{-3}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et

$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 1,0 \cdot 10^{-3} - 1,2 \cdot 10^{-4} = 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,2 \cdot 10^{-4}$ soit $\text{pH} = 3,9$

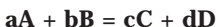
L'avancement maximal est $x_m = n_i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et l'avancement final $x_f = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. Calculons le taux d'avancement final :

$$\tau = \frac{x_f}{x_m} = \frac{1,2 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 12\% : \text{la réaction n'est pas totale.}$$

2 Quotient de réaction Q_r

1. Expression littérale du quotient de réaction

- Dans le cas général, l'équation de réaction qui représente un **équilibre chimique** s'écrit :



A et B sont les réactifs et C et D sont les produits ;

a, b, c et d sont les nombres stœchiométriques.

- **Quotient de réaction**

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

Les concentrations molaires, en mol.L⁻¹, sont prises au cours de la réaction Q_r est sans unité dans un état donné j.

Convention : dans les transformations qui font intervenir l'eau comme solvant, on convient de ne pas faire figurer l'eau dans le quotient de réaction. Seules interviennent les concentrations molaires des espèces dissoutes.

2. Généralisation

- **Solution aqueuse homogène**

Dans un équilibre homogène toutes les espèces chimiques impliquées sont présentes dans une seule phase, solide, liquide ou gazeuse.

Exemple : acide éthanoïque en solution. Dans l'exemple choisi, il existe une seule phase, liquide. Les espèces dissoutes sont CH₃CO₂H, H₃O⁺, CH₃CO₂⁻.

Équation : CH₃CO₂H (aq) + H₂O(l) = H₃O⁺ (aq) + CH₃CO₂⁻ (aq)

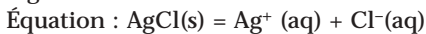
$$\text{Quotient de réaction : } Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

- **Solution aqueuse hétérogène**

Dans un équilibre hétérogène, les espèces chimiques impliquées sont présentes dans au moins deux phases.

Exemple : chlorure d'argent en solution. Lors de la dissolution du chlorure d'argent dans l'eau, une partie du chlorure d'argent se dissout et donne des ions chlorure et des ions argent et une partie reste à l'état solide dans le solvant.

Dans la transformation choisie, existent une phase solide, le chlorure d'argent non dissous, et une phase liquide, avec des espèces dissoutes, les ions argent et chlorure. Le solvant eau n'intervient pas dans la réaction.



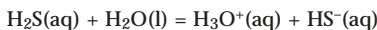
$$\text{Quotient de réaction : } Q_r = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Exemple d'application

Le gaz sulfure d'hydrogène (H_2S) réagit avec l'eau en donnant des ions oxonium H_3O^+ et des ions sulfure HS^- . La réaction n'est pas totale. La concentration initiale de la solution est $c_i = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le quotient de réaction Q_r associé à l'équation de réaction, à l'équilibre, pour une température donnée, sachant que le pH de la solution obtenue est $\text{pH} = 4,5$.

Corrigé commenté

Indication : la transformation est homogène, avec une phase liquide, l'eau, qui est le solvant. La concentration de l'eau ne figure pas dans le quotient de réaction.



Donnons l'expression du quotient de réaction à l'équilibre :

$$Q_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{HS}^-]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{éq}}}$$

La concentration initiale du sulfure d'hydrogène est : $c_i = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Représentons le tableau qui décrit l'évolution du système :

Équation		$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HS}^-(\text{aq})$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Initial	$x_i = 0$	n_i	en excès	0	0
En cours	x	$n_i - x$	en excès	x	x
Final	x_f	$n_i - x_f$	en excès	x_f	x_f

D'après la réaction, la quantité de matière d'ions oxonium qui apparaissent est égale à la quantité de matière d'ions sulfure qui apparaissent simultanément, donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,5} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Si v est le volume de solution obtenue, on obtient $[\text{H}_2\text{S}] = \frac{(n_i - x_f)}{v} = c_i - [\text{H}_3\text{O}^+]$

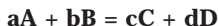
$[\text{H}_2\text{S}] = 1,0 \cdot 10^{-2} - 3,2 \cdot 10^{-5} = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (la dissociation est faible)

$$Q_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} \text{ soit } Q_r = \frac{(3,2 \cdot 10^{-5})^2}{9,9 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-7}.$$

3 Constante d'équilibre K

1. Quotient de réaction à l'état d'équilibre

Si le système est à l'état d'équilibre, à une température donnée, les concentrations molaires des réactifs et des produits peuvent être mesurées à l'état final, par exemple par conductimétrie.



À l'état d'équilibre, le quotient de réaction devient :

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

avec $[X]_{\text{éq}}^m$ concentration des réactifs ou des produits à l'équilibre, affectée de l'exposant m, coefficient stœchiométrique.

2. Constante d'équilibre K

À température constante, le quotient de réaction calculé à l'équilibre, à partir de diverses concentrations, a une valeur constante, indépendante de la composition initiale.

Cette valeur est appelée la **constante d'équilibre K** associée à l'équation de la réaction :

$$Q_{r, \text{éq}} = K$$

K ne dépend que de la température.

Exemple d'application

On prépare des solutions d'acide éthanoïque de concentrations molaires différentes, prises à la même température de 25 °C :

$$c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; c_2 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}; c_3 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On mesure par conductimétrie les concentrations en ions oxonium des solutions obtenues : $[H_3O^+]_1 = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[H_3O^+]_2 = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[H_3O^+]_3 = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Représenter le tableau descriptif de l'évolution du système au cours de la transformation de l'acide éthanoïque avec l'eau.

2. À l'équilibre, exprimer les concentrations molaires des ions éthanoate et de l'acide éthanoïque en fonction de la concentration molaire de la solution c_n et de la concentration molaire en ions oxonium $[H_3O^+]_n$. Calculer la constante d'équilibre dans chaque cas. Commenter.

Corrigé commenté

1. **Conseil** : reprendre le tableau de suivi déjà étudié au chapitre précédent.

L'avancement choisi x est la quantité de matière d'ions H_3O^+ qui apparaissent. Le réactif limitant est la quantité de matière de molécules d'acide éthanique, l'eau étant en excès.

Équation		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Initial	$x_i = 0$	$n = c_n v$	en excès	0	0
En cours	x	$n - x$	en excès	x	x
Final	x_f	$n - x_f$	en excès	x_f	x_f

À l'état initial, si v est le volume de solution considéré, on peut écrire : $n = c_n \cdot v$.

À l'état final, on voit que $n_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = x_f$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = x_f/v$.

D'après le tableau, on peut écrire $n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = n - x_f$.

$$\text{Donc } [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \frac{(n - x_f)}{v} = c_n - \frac{x_f}{v} = c_n - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = c_n - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

2. **Conseil** : s'appuyer sur le tableau de suivi de transformation pour exprimer les concentrations molaires et exprimer ensuite K en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]_n$ et c_n .

Indication : effectuer un calcul littéral pour les trois solutions et ne faire l'application numérique qu'ensuite.

Exprimons la constante d'équilibre K associée à la réaction étudiée :

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}, \text{ soit } K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_n - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Calculons K pour chaque solution et présentons les résultats dans un tableau :

Solution n°	c_n (mol.L ⁻¹)	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol.L ⁻¹)	K
1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
2	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
3	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$

On peut dire que la valeur de K est la même pour des concentrations initiales différentes.

À température constante, la constante d'équilibre K associée à une réaction donnée ne dépend pas de l'état initial du système.

4 Taux d'avancement final et état d'équilibre

1. Taux d'avancement final et état initial

Le taux d'avancement final $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$ d'une transformation dépend de l'état initial du système chimique.

Remarque : pour un équilibre acido-basique, le taux d'avancement final est d'autant plus élevé que la concentration molaire initiale de la solution est faible.

2. Taux d'avancement final et constante d'équilibre

Le taux d'avancement final $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$ dépend de la constante d'équilibre K .

Remarque : plus la constante d'équilibre est élevée, plus le taux d'avancement final est élevé.

Exemples d'application

1 On a préparé des solutions d'acide éthanóïque de concentrations molaires différentes, prises à la même température de 25 °C :

$$c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; c_2 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}; c_3 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On a mesuré les concentrations en ions oxonium des solutions obtenues : $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+]_3 = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. La constante d'équilibre K associée à la réaction est $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

À l'aide du tableau descriptif de l'évolution du système au cours de la transformation de l'acide éthanóïque avec l'eau, exprimer le taux d'avancement final τ en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]_n$ et de c_n . Calculer le taux d'avancement final τ dans chaque cas et conclure.

Corrigé commenté

Conseil : cet exercice est la suite de l'exemple d'application précédent. On reprend le tableau et on en déduit l'expression du taux d'avancement final τ .

Construisons le tableau de suivi de la transformation :

Équation		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Initial	$x_i = 0$	n	en excès	0	0
En cours	x	$n - x$	en excès	x	x
Final	x_f	$n - x_f$	en excès	x_f	x_f

Rappelons que le taux d'avancement final est égal au quotient de l'avancement final par l'avancement maximal : $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$

L'avancement maximal x_{\max} est tel que $n - x_{\max} = 0$ soit $x_{\max} = n = c_n \times v$ si v est le volume de solution considéré.

L'avancement final x_f , qui est l'avancement à l'équilibre $x_{\text{éq}}$, est la quantité de matière d'ions H_3O^+ à l'état final, c'est-à-dire : $x_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times v$.

L'expression de τ est : $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times v}{x_{\max}}$ soit $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c_n}$.

Conseil : représenter les résultats dans un tableau en mettant les concentrations dans un ordre croissant (ou décroissant).

Calculons le taux d'avancement final pour chaque concentration :

Solution n°	c_n (mol.L ⁻¹)	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol.L ⁻¹)	τ
2	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	9,0 %
3	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	5,8 %
1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	4,1 %

On observe que le taux d'avancement final dépend des conditions initiales : plus la solution est concentrée, plus le taux d'avancement final est faible.

2 L'équation générale de la réaction associée à la transformation d'un acide avec l'eau s'écrit : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ lorsque la réaction n'est pas totale. Exprimer la constante d'acidité associée à cette réaction en fonction du taux d'avancement final τ , pour une température donnée. En déduire que τ dépend à la fois de la constante d'acidité et de la concentration molaire de la solution pour une transformation donnée.

Corrigé commenté

Indication : exprimer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en fonction de τ , puis remplacer dans K .

Pour connaître l'avancement du système, construisons le tableau de suivi :

Équation		$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Initial	$x_i = 0$	n	en excès	0	0
Final	x_f	$n - x_f$	en excès	x_f	x_f

Dans l'exercice **1** nous avons trouvé : $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c}$.

Calculons la constante $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}$.

$[\text{A}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{v}$ et $[\text{HA}]_{\text{éq}} = \frac{(n - x_f)}{v} = c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$.

On obtient $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$ soit $K = \frac{c \tau^2}{1 - \tau} = \frac{c^2 \tau^2}{c - c\tau}$.

Dans la relation obtenue, τ dépend à la fois de K et de c . Pour connaître la valeur de τ il faut résoudre une équation du second degré (une seule racine est acceptable).