

Transformations chimiques s'effectuant dans les deux sens

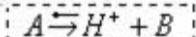
I-Réactions acide -base :

1) Définition de Bronsted :

On appelle acide de Bronsted toute espèce chimique capable de céder un proton H^+ pendant une transformation chimique.
On appelle base de Bronsted toute espèce chimique capable de capter un proton H^+ pendant une transformation chimique.

2) Notion de couple acide-base :

Un couple acide base (noté A/B) est constitué d'un acide A et de sa base conjuguée B qui sont généralement liés par la demi-équation :



Exemple: l'acide CH_3COOH peut céder un proton H^+ pour se transformer à la base CH_3COO^- .
la base CH_3COO^- peut capter un proton H^+ pour se transformer à l'acide CH_3COOH .

L'acide CH_3COOH et sa base conjuguée CH_3COO^- sont liés par la demi-équation : $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

Le couple acide-base correspondant est : CH_3COOH / CH_3COO^-

3) Exemples de quelques couples acide-base :

On donne dans le tableau suivant l'exemple de quelques couples acide-base.

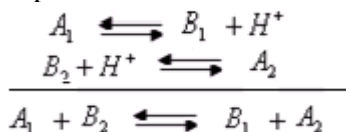
Le couple acide/base	l'acide	la base conjuguée	la demi-équation de la réaction acide-base
CH_3COOH / CH_3COO^-	CH_3COOH	CH_3COO^-	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$
NH_4^+ / NH_3	NH_4^+	NH_3	$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$
H_3O^+ / H_2O	H_3O^+	H_2O	$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$

Remarque : Certaines espèces chimiques se comportent tantôt comme un acide et tantôt comme une base, on les appelle des **ampholytes**.

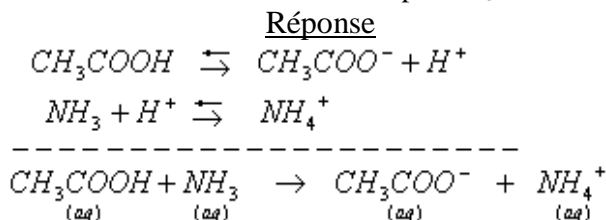
Exemple: H_2O est un ampholyte car dans le couple H_2O/HO^- il joue le rôle d'un acide.
alors que dans le couple H_3O^+/H_2O , il joue le rôle d'une base.

4) Réactions acide-base :

Au cours d'une réaction acido-basique il y'a échange d'un proton H^+ entre deux couples acide-base : A_1/B_1 et A_2/B_2 .
L'équation de la réaction entre l'acide A_1 du 1^{er} couple et la base B_2 du 2^{ème} couple s'écrit :



Exemple : Ecrire l'équation de la réaction acide-base entre l'acide du couple CH_3COOH/CH_3COO^- et la base du couple NH_4^+/NH_3 .



II-Définition du pH d'une solution aqueuse:

1) Définition du pH :

Les propriétés acido-basique d'une solution aqueuse dépendent de la concentration des ions oxonium H_3O^+ liée au pH de la solution par la relation suivante :

$$\boxed{pH = -\log [H_3O^+]} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{[H_3O^+] = 10^{-pH}}$$

Le pH est une grandeur sans unité.

$[H_3O^+]$ est exprimée en mol/L dans la relation de pH.

Rappel sur la fonction logarithme décimale:

$f(x)=\log x$ son domaine de définition est : $]0,+\infty[$

$$\log 1=0$$

$$\log 10=1$$

$$\log(a \times b) = \log a + \log b$$

$$\log x^n = n \log x$$

$$\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$$

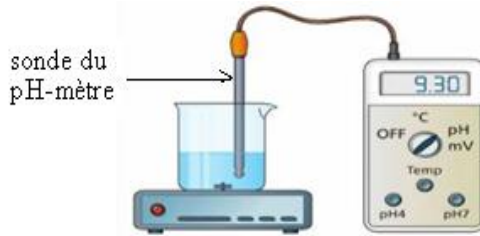
$$\log \frac{1}{a} = -\log a$$

Les deux fonctions $\log x$ et 10^x sont des fonctions inverses l'une de l'autre. Et on sait que $f^{-1}[f(x)] = x$

donc on a : $\log 10^x = x$ et $10^{\log x} = x$

2) Mesure du pH :

Pour mesurer le pH d'une solution on utilise le pH-mètre qui se compose d'une sonde de mesure reliée à un voltmètre électronique gradué en unité de pH. On doit étalonner le pH-mètre avant toute mesure.



III-Avancement d'une réaction chimique:

1) Avancement final et l'avancement maximal :

L'avancement d'une réaction est la quantité de matière x des réactifs qui disparaît ou des produits qui se forme selon les coefficients stœchiométriques.

L'avancement maximal x_{\max} est l'avancement qui correspond à la disparition du réactif limitant.

L'avancement final x_f est la valeur de l'avancement qui correspond à l'état final d'une réaction limitée.

2) Le taux d'avancement final d'une réaction chimique:

Le taux d'avancement finale d'une réaction chimique est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal.

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

$$0 \leq \tau \leq 1$$

Pour cette raison on l'exprime souvent en pourcentage %.

Le taux d'avancement est une grandeur sans unité.

• Si : $\tau = 1 \Rightarrow x_f = x_{\max}$ donc la réaction est totale.

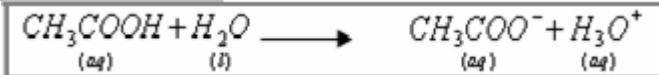
• Si : $\tau < 1 \Rightarrow x_f < x_{\max}$ la réaction est limitée.

3) Détermination expérimentale du taux d'avancement final :

On introduit dans un bécher un volume $V=500\text{cm}^3$ d'eau distillée et on lui ajoute un volume $V=1\text{cm}^3$ d'une solution d'acide éthanóïque pure.

On mesure de le pH du mélange à l'aide d'un pH mètre et on obtient : $\text{pH}=3,1$.

La réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau s'écrit:



La densité de l'acide éthanóïque : $d=1,05$

La masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1\text{g} / \text{cm}^3$

La masse molaire de la molécule d'acide éthanóïque: $M_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 60\text{g} / \text{mol}$

1) Déterminer la quantité de matière initiale de l'acide éthanóïque.

2) Dresser le tableau d'avancement de la réaction puis déterminer la valeur de l'avancement maximal.

4) Déterminer la valeur de l'avancement final. Quelle est votre conclusion.

5) Calculer le taux d'avancement final de la réaction.

-----réponses-----

1) La quantité de matière initiale de l'acide éthanóïque.

$$n_i = \frac{m_i}{M} = \frac{\rho_a V}{M} = \frac{d \cdot \rho_{\text{eau}} V_a}{M} = \frac{1,05 \times 1\text{g} / \text{cm}^3 \times 1\text{cm}^3}{60} = 1,75 \times 10^{-2}\text{mol}$$

2) **Tableau d'avancement de la réaction :**

Equation de la réaction		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
		(aq)	(l)	(aq)	(aq)
Les états	avancement	$n(\text{CH}_3\text{COOH})$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$
état initial	0	n_i	excès	0	0
état de transformation	x	$n_i - x$	excès	x	x
état final	x_f	$n_i - x_f$	excès	x_f	x_f

Or l'eau est utilisée en excès, CH_3COOH est le réactif limitant. $n_i - x_{\max} = 0$ donc : $x_{\max} = n_i = 1,75 \cdot 10^{-2}\text{mol}$

3) La stabilité du pH du mélange à $\text{pH}=3,1$ indique que la réaction a atteint son état final.

On a :
$$\begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{x_f}{V_s} \end{cases}$$
 donc :
$$\frac{x_f}{V_s} = 10^{-\text{pH}}$$

d'où : $x_f = V_s \cdot 10^{-\text{pH}} = (500+1) \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3,1} \approx 4 \cdot 10^{-4}\text{mol}$ donc : $x_f = 4 \cdot 10^{-4}\text{mol}$

On constate que l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal donc l'acide éthanóique n'a pas complètement disparait à la fin de la réaction.

La quantité de matière de l'acide éthanóique restante à la fin de la réaction est :

$$n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_i - n_f = 1,75 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-4} = 1,71 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Par conséquent la réaction étudiée n'est pas totale, tous les réactifs et les produits sont présents à l'état final malgré que la réaction a cessé d'évoluer, donc **la réaction est limitée.**

4) Le taux d'avancement final de cette réaction est:

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{4 \times 10^{-4}}{1,75 \times 10^{-2}} = 2,3 \times 10^{-2} = 2,3\% \quad \tau < 1 \quad \text{donc la réaction est limitée.}$$

Cela signifie que seulement 2,3 % des molécules d'acide éthanóique ont été transformées pour donner leur base conjuguée et H_3O^+ .

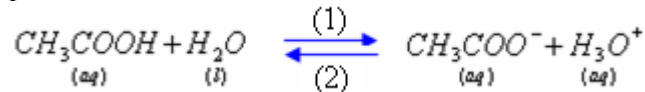
IV-Equilibre chimique d'un système chimique:

1) Notion d'équilibre dynamique

Les ions éthanóate CH_3COO^- réagissent avec les ions oxoniums H_3O^+ et cette réaction est aussi une réaction limitée.



C'est la réaction inverse de celle de l'acide éthanóique avec l'eau. Ces deux réactions se produisent en même temps et conduisent à un équilibre chimique qu'on symbolise par deux flèches:



Lorsque l'équilibre chimique est atteint, les quantités de matière des réactifs et des produits ne varient pas et le système n'évolue plus. C'est ce qu'on appelle un état **d'équilibre dynamique.**

On constate ceci à partir du tableau d'avancement.

Equation de la réaction		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
avancement		$n(\text{CH}_3\text{COOH})$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$
Les états					
état initial	0	$1,75 \times 10^{-2} \text{ mol}$	excès	0	0
état de transformation	x	$n_i - x$	excès	x	x
état final	$x_f = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$n_i - x_f = 1,71 \times 10^{-2}$	excès	4×10^{-4}	4×10^{-4}

Lorsque l'équilibre dynamique est atteint la réaction apparait comme s'elle n'évolue plus.

Pour toute transformation limitée, l'écriture de l'équation chimique s'écrit avec deux flèches:



Car la transformation est décrite microscopiquement par deux réactions inverses l'une de l'autre.

2) Interpretation microscopique de l'état d'équilibre d'un système :

On considère le système chimique: $A + B \begin{matrix} \xrightarrow{(1)} \\ \xleftarrow{(2)} \end{matrix} C + D$

A l'état initial le système contient les espèces chimiques A et B, la réaction se produit dans le sens (1) avec la vitesse v_1 .

Au cours du temps l'avancement augmente, par conséquent :

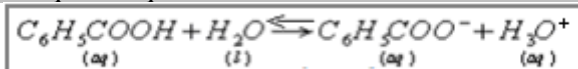
- Les quantités des espèces A et B ainsi que les chocs entre elles diminuent donc diminution de v_1 .
- Les espèces C et D apparaissent et la réaction se produit dans le sens (2) avec la vitesse v_2 leur quantité ainsi que les chocs entre elles augmentent donc augmentation de v_2 .

Lorsque les deux vitesses v_1 et v_2 s'égalisent: le système n'évolue plus. C'est **l'état d'équilibre dynamique.**

Au niveau macroscopique le système ne semble pas évoluer

3) Exercice d'application:

On considère une solution S d'acide benzoïque. L'équation de sa réaction avec l'eau s'écrit:



La mesure de sa conductivité a donné la valeur suivante: $\sigma = 36,1 \text{ mS/m}$

1) Dresser le remplissage du tableau d'avancement suivant:

2) Donner l'expression de la conductivité σ du mélange réactionnel en fonction de $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$, $\lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-}$, du volume V de la solution et l'avancement final x_f .

3) Déterminer la valeur de l'avancement final de la dissociation de l'acide benzoïque dans l'eau.

On donne: $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \text{ mS.m}^2 / \text{mol}$ et $\lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} = 3,23 \text{ mS.m}^2 / \text{mol}$

- 4) En déduire les concentrations molaires finales de H_3O^+ et $C_6H_5COO^-$.
 5) Calculer le pH de la solution obtenue.
 6) Déterminer le taux d'avancement final sachant que la concentration de la solution est : $c=1,18 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

-----Réponses-----

1) tableau d'avancement:

Equation de la réaction		$C_6H_5COOH + H_2O \longrightarrow C_6H_5COO^- + H_3O^+$			
		(aq)	(l)	(aq)	(aq)
Les états	avancement	$n(CH_3COOH)$	$n(H_2O)$	$n(CH_3COO^-)$	$n(H_3O^+)$
état initial	0	n_0	excès	0	0
état de transformation	x	$n_0 - x$	excès	x	x
état final	x_f	$n_0 - x_f$	excès	x_f	x_f

2) Or la conductivité se mesure lorsque l'état final est atteint :

$$\sigma = \lambda_{(C_6H_5COO^-)} [C_6H_5COO^-]_f + \lambda_{(H_3O^+)} [H_3O^+]_f$$

D'après le tableau d'avancement on a:

$$n_f(H_3O^+) = n_f(C_6H_5COO^-) = x_f$$

donc: $[H_3O^+] = [C_6H_5COO^-] = \frac{x_f}{V} \Rightarrow \sigma = (\lambda_{(C_6H_5COO^-)} + \lambda_{(H_3O^+)}) \cdot \frac{x_f}{V}$

3) l'avancement final de la dissociation de l'acide benzoïque dans l'eau:

$$x_f = \frac{\sigma \cdot V}{\lambda_{(C_6H_5COO^-)} + \lambda_{(H_3O^+)}}$$

$$x_f = \frac{36,1 \cdot 10^{-3} S \cdot m^{-1} \cdot 50 \cdot 10^{-6} m^3}{(35 + 3,23) \cdot 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}} = 4,72 \cdot 10^{-5} mol$$

4) $[C_6H_5COO^-]_f = [H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{4,72 \cdot 10^{-5} mol}{0,05L} = 0,94 \cdot 10^{-3} mol/L$

5) $pH = -\log[H_3O^+]_f = -\log(0,94 \cdot 10^{-3}) = 3$ car le pH se mesure lorsque l'état final est atteint

6) $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{x_f}{CV} = \frac{4,72 \times 10^{-5}}{1,18 \times 10^{-2} \times 50 \times 10^{-3}} = 0,08 = 8\%$ $\tau < 1 \Rightarrow$ la réaction est limitée.

Cela signifie que seulement 8 % des molécules d'acide benzoïque ont été transformées pour donner leur base conjuguée et H_3O^+ .

.....