

Chap 6 - Réaction s'effectuant dans les deux sens

I) Rappels sur les acides et les bases : (cours 1eS)

Un acide est une espèce capable de céder un proton H^+ : acide = base + H^+

Une base est une espèce capable de capter un proton H^+ : base + H^+ = acide

Les espèces conjuguées acide et base forment un couple acide/base

II) Le pH et sa mesure :

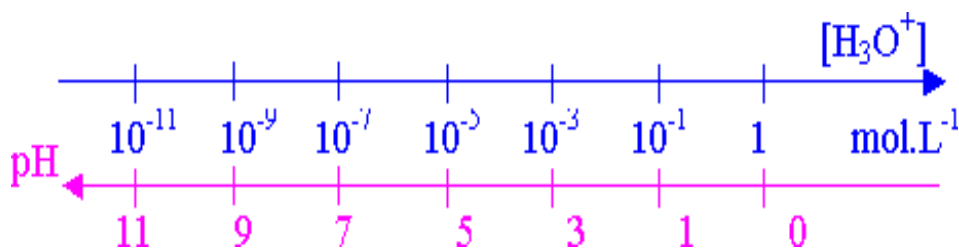
Le caractère acide d'une solution aqueuse est dû à la présence des ions oxonium H_3O^+ .

1) Définition du pH :

Le pH, grandeur sans dimension (sans unité) mesure l'acidité d'une solution aqueuse diluée.

Il est défini par la relation : $pH = -\log[H_3O^+]$ avec $[H_3O^+]$ en $mol.L^{-1}$

Le pH d'une solution permet de déterminer la concentration en ions oxonium: $[H_3O^+] = 10^{-pH}$



Exemple : $pH = 4,5 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-4,5} = 3,2 \cdot 10^{-5} mol.L^{-1}$

2) Propriété :

La fonction logarithme décimal (\log) est une fonction croissante donc $-\log$ est décroissante :

Plus pH est grand, plus $[H_3O^+]$ est petit et inversement, plus pH est petit, plus $[H_3O^+]$ est grand

A 25°C, la neutralité acido-basique correspond à pH=7,0, les solutions acides ont un pH inférieur à 7,0 et que les solutions basiques ont un pH supérieur à 7,0.

3) Mesure du pH :

Le pH se mesure à l'aide d'un pH-mètre. C'est un millivoltmètre relié à deux électrodes. L'une de ces électrodes est une électrode de référence et l'autre est une électrode de verre. Ces électrodes mettent en jeu deux couples rédox tels que la différence de potentiel électrique entre ces deux électrodes est proportionnelle au pH. Certaines électrodes dites "combinées" rassemblent dans le même support les deux électrodes précédentes.

Les pH-mètres usuels donnent des résultats de mesure avec une, voire deux décimales. La deuxième décimale donne une précision, en général, illusoire (peu fiable).

Il faut l'étalonner avec des solutions tampon de pH 7 puis de pH 4.

Lire p 333 : fiche du pH-mètre

III) Etude expérimentale de la réaction d'un acide avec l'eau :

1) Réaction du gaz chlorure d'hydrogène HCl avec l'eau :

La mesure du pH d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (ou acide chlorhydrique) de concentration molaire $c=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ indique 2,0.

Interprétation :

Considérons un volume V de 1 Litre de solution.

La solution étudiée est obtenue par dissolution de $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol de chlorure d'hydrogène ($\text{HCl}_{(g)}$)

Tableau d'évolution de la réaction du chlorure d'hydrogène avec l'eau :

Equation chimique		$\text{HCl}_{(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement	Quantité de matière en mol			
Etat initial	0	$n(\text{HCl})_0$	excès	$n(\text{Cl}^-)_0 = 0$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_0 = 0$
En cours de transformation	x	$n(\text{HCl})_0 - x$	excès	$n(\text{Cl}^-) = x$	$n(\text{H}_3\text{O}^+) = x$
Etat final	x_f	$n(\text{HCl})_0 - x_f$	excès	$n(\text{Cl}^-)_f = x_f$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = x_f$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La quantité de matière d'ions oxonium finale est alors: $n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V$

$$\Rightarrow n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = x_f = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Il en résulte que: $n(\text{HCl})_f = n(\text{HCl})_0 - x_f = 0 \text{ mol} \Rightarrow$ Tout le chlorure d'hydrogène a réagit .

$$x_f = x_{\text{max}} = n(\text{HCl})_0 \Rightarrow \text{La réaction est totale.}$$

On définit le taux d'avancement final de la réaction par la relation: $\tau = x_f / x_{\text{max}}$

Dans ce cas, $\tau = 1$ ou 100 % , le chlorure d'hydrogène est un acide fort.

$$\text{Pour un tel acide : } [\text{H}_3\text{O}^+] = c \Rightarrow \text{pH} = -\log c$$

2) Réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau :

On mesure le pH d'une solution d'acide éthanoïque (ou acide acétique) $\text{CH}_3\text{-COOH}$ noté AH de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et on trouve 3,4.

Interprétation : Considérons un volume V de solution.

La quantité de matière initiale d'acide acétique est $n(\text{AH})_0 = c \cdot V$.

Le tableau d'évolution de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau est :

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avanc.	Quantité de matière en mol			
Etat initial	0	$n(\text{AH})_0 = c \cdot V$	excès	$n(\text{A}^-)_0 = 0$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_0 = 0$
En cours de transformation	x	$n(\text{AH}) = c \cdot V - x$	excès	$n(\text{A}^-) = x$	$n(\text{H}_3\text{O}^+) = x$
Etat final	x_f	$n(\text{AH})_f = c \cdot V - x_f$	excès	$n(\text{A}^-)_f = x_f$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = x_f$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,4} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = 4,0 \cdot 10^{-4} V = x_f$$

$$\text{Si la réaction était totale , } n(\text{AH})_f = 0 \Rightarrow c \cdot V - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = c \cdot V \Rightarrow x_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^{-2} V$$

$x_f < x_{\text{max}} \Rightarrow$ la réaction n'est pas totale.

$$\text{Le taux d'avancement final est : } \tau = x_f / x_{\text{max}} = 4,0 \cdot 10^{-4} x V / (1,0 \cdot 10^{-2} x V) = 4,0 \cdot 10^{-2} = 4,0 \%$$

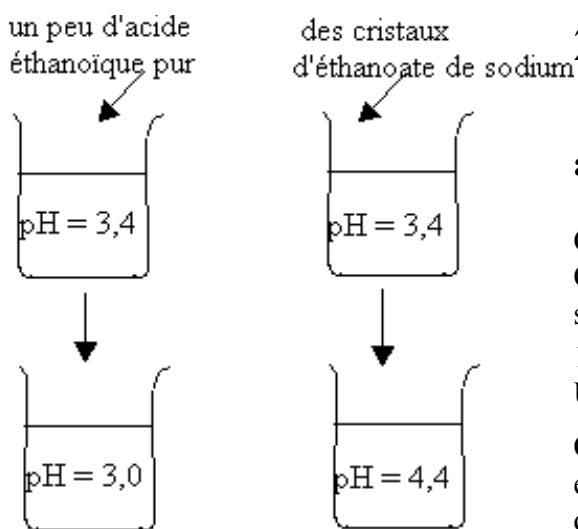
Cela indique que 4,0% seulement des molécules ont réagi avec l'eau.

Un tel acide est un acide faible. Pour un tel acide : $n(\text{H}_3\text{O}^+) < c \cdot V \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < c \Rightarrow \text{pH} > -\log c$

IV) Réaction s'effectuant dans les deux sens :

1) Questionnement :

L'exemple précédent de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau suggère que seules 4% des molécules d'acide réagissent avec l'eau. Pourquoi certaines molécules réagissent et pas d'autre ? En fait, la réalité est tout à fait différente.



2) Etude expérimentale : (T.P.)

a) Expérience et observations:

Considérons l'expérience suivante:

On verse dans deux béchers le même volume de solution d'acide éthanoïque à la concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Une mesure du pH dans chaque bécher donne $\text{pH} = 3,4$.

On ajoute alors, dans le bécher 1 un peu d'acide éthanoïque pur, et dans le bécher 2, des cristaux d'éthanoate de sodium.

Après agitation, $\text{pH}_1 = 3,0$ et $\text{pH}_2 = 4,4$.

b) Interprétation :

Dans le bécher 1, le pH diminue, la concentration des ions oxonium H_3O^+ augmente.

La réaction d'équation : $\text{CH}_3\text{—COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{—COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ s'effectue dans le sens direct indiqué par la flèche (sens de production des ions H_3O^+)

Dans le bécher 2, le pH augmente, la concentration des ions oxonium H_3O^+ diminue.

La réaction précédente s'effectue dans le sens inverse de celui indiqué par la flèche (sens de disparition des ions H_3O^+).

En fait, lorsqu'une transformation chimique n'est pas totale, la réaction associée peut s'effectuer dans les deux sens.

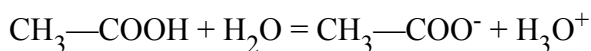
Il n'y a donc pas 4% des molécules d'acide éthanoïque qui réagissent avec l'eau.

Elles réagissent toutes mais la réaction inverse limite la réaction directe.

Une telle réaction est appelée réaction réversible.

c) Ecriture de l'équation d'une réaction réversible.

Lorsqu'une réaction est réversible la flèche est remplacée par un signe \rightleftharpoons .



V) Systèmes chimiques en équilibre :

1) Définition :

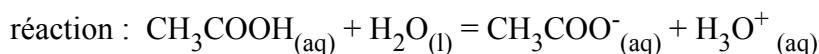
Un système chimique, siège d'une transformation possible, est en équilibre si les concentrations (ou les quantités de matière) de ses constituants restent constantes au cours du temps.

2) Taux d'avancement final :

Pour une réaction non totale qui conduit à un équilibre, on cherche à déterminer :

- l'avancement final x_f correspondant à l'état d'équilibre obtenu,
- l'avancement maximal x_{max} (avancement si la réaction était totale)
- le taux d'avancement final : $\tau = x_f / x_{\text{max}}$

3) Interprétation cinétique de l'équilibre :



A l'équilibre, les concentrations ne varient plus, les réactions sont-elles arrêtées ?

En fait, les réactions se produisent dans les 2 sens simultanément , entre $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et H_2O produisant CH_3COO^- et H_3O^+ , et entre CH_3COO^- et H_3O^+ , produisant $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et H_2O .

Les vitesses de ces réactions étant égales, elles se compensent et les concentrations ne varient pas. Un état d'équilibre chimique résulte de deux réactions s'effectuant en sens inverse avec des vitesses égales.

©Sciences Mont Blanc

Fiche réalisée par P.Bourton

Pour en savoir plus <http://montblancsciences.free.fr>