

La transformation d'un système chimique est-elle toujours totale ?

1. Réactions acido-basiques :

- Une **acide** est une espèce chimique susceptible de libérer un proton H^+ .
Une **base** est une espèce chimique susceptible de capter un proton H^+

Quand un acide AH libère un proton, il se transforme en sa base conjuguée A^-

Quand une base B capte un proton, elle se transforme en son acide conjugué BH^+

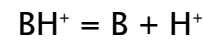
Un acide et une base conjugués constituent un **couple acide base** noté AH/A^- ou BH^+/B

On associe à un couple acide/base une demi-équation acido-basique qui peut se faire dans un sens ou dans l'autre, ou même dans les deux sens simultanément :

AH/A^-



BH^+/B



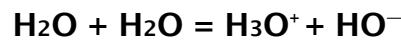
- Une **réaction acido-basique** correspond à un transfert de proton H^+ entre l'acide AH d'un couple et la base B d'un autre couple.

Exemple :

l'eau est une espèce ampholyte : elle peut se comporter comme un acide ou comme une base, et appartient donc à deux couples



Les molécules d'eau réagissent donc entre elles selon une réaction acido-basique appelée **autoprotolyse de l'eau** :



Ceci explique la présence d' ions oxonium H_3O^+ et d' ions hydroxyde HO^- en petite quantité dans l'eau pure (à $25^\circ C$, $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} mol.L^{-1}$).

- On peut montrer que, dans une solution aqueuse, les concentrations des ions H_3O^+ et des ions HO^- ne sont pas indépendantes l'une de l'autre : si l'une augmente, l'autre diminue de façon à ce que le produit de ces deux concentrations, appelé produit ionique de l'eau reste constant :

$$[H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$$

- on peut donc classer les solutions aqueuses en 3 catégories :

➤ **acide** si $[H_3O^+] > [HO^-] \Leftrightarrow [H_3O^+] > 10^{-7} mol.L^{-1}$

➤ **neutre** si $[H_3O^+] = [HO^-] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-7} mol.L^{-1}$

➤ **basique** si $[H_3O^+] < [HO^-] \Leftrightarrow [H_3O^+] < 10^{-7} mol.L^{-1}$

2. le pH et sa mesure :

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

Attention ! si $[H_3O^+]$ augmente (solution plus acide) le pH diminue !

Pour faire une mesure rapide mais peu précise du pH d'une solution aqueuse (à 1 ou 2 unités de pH près), on peut utiliser du papier pH ou des bandelettes indicateur de pH.

Pour faire une mesure plus précise du pH, il faut utiliser un **pHmètre** étalonné dont la précision peut être de l'ordre de **0,1 unité de pH**.

Ainsi, si on mesure $pH=2,0$ la valeur réelle du pH est comprise entre 1,9 et 2,1.
 Alors $[H_3O^+]$ est compris entre $0,79.10^{-2}$ et $1,26.10^{-2}$, soit un écart absolu de $0,26.10^{-2}$ par rapport à la valeur déduite du pH mesuré : $[H_3O^+]=1,0.10^{-2}$.
 L'écart relatif est donc $0,26.10^{-2}/1,0.10^{-2} = 0,26$ soit **26%** !

Conséquence : Lorsqu'on calcule la concentration d'une espèce chimique à partir d'une mesure de pH , il faut se limiter à **deux chiffres significatifs**.

3. Etude de la solution d'acide chlorhydrique à $1,00.10^{-2}mol.L^{-1}$:

- On a préparé 2,00 litres de cette solution à partir d'une solution mère concentrée dont la densité est $d=1,16$ et le pourcentage massique en soluté $P= 32\%$

masse de 1L de solution = $d \times$ masse de 1L d'eau = $1000.d$ (en g) soit ici 1160g
 masse m de soluté dans 1L de solution = $\varphi \times$ masse de 1L de solution /100 soit ici 371g
 nombre de môle de soluté dans 1L de solution $n = m/M$ avec $M=36,5g.mol^{-1}$ soit ici 10,2 mol
 La concentration de cette solution commerciale en soluté HCl apporté est de $10 mol.L^{-1}$

Le rapport de dilution doit donc être $F = 10/1,00.10^{-2} = 1000$.

Pour préparer 2,00L de solution diluée de concentration $1,00.10^{-2}mol.L^{-1}$ le volume de solution mère à prélever est donc $V_0 = 2000/1000 = 2,00 mL$.

Mode opératoire : On prélève 2,00 mL de solution mère à l'aide d'une pipette jaugée de 2mL munie d'une propipette.

On les introduit dans une fiole jaugée de 2,00L **préalablement remplie à moitié d'eau distillée**.

On bouche et on agite pour homogénéiser le mélange.

On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

On bouche et on agite pour homogénéiser le mélange.

- L'acide est concentré donc manipuler avec une blouse, des gants et des lunettes, près de l'évier.**
- L'espèce HCl est un gaz très soluble dans l'eau et qui présente des propriétés acides.**

Réaction de dissolution : $HCl(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$

Cette réaction est totale donc **l'espèce HCl n'existe pas en solution aqueuse**.

Couples mis en jeu : $HCl(g) / Cl^-(aq)$ $HCl(g) = Cl^-(aq) + H^+(aq)$
 $H_3O^+(aq) / H_2O(l)$ $H_2O(l) + H^+(aq) = H_3O^+(aq)$

4. Etude de la solution d'acide éthanoïque à $1,0.10^{-2}mol.L^{-1}$:

L'acide éthanoïque (ou acétique) de formule CH_3CO_2H est un corps pur moléculaire qui se trouve à l'état liquide dans les conditions habituelles de pression et de température.

- Mode opératoire pour préparer 2,00 litres de solution d'acide éthanoïque à $1,00.10^{-2}mol.L^{-1}$.
 $n(CH_3CO_2H)$ à prélever = $C.V = 2,00 \times 1,0.10^{-2} = 2,00.10^{-2}mol$
 $m(CH_3CO_2H) = n \times M = 2,00.10^{-2} \times 60,0 = 1,20g$

On pèse 1,2g d'acide éthanoïque dans un bécher posé sur une balance tarée.

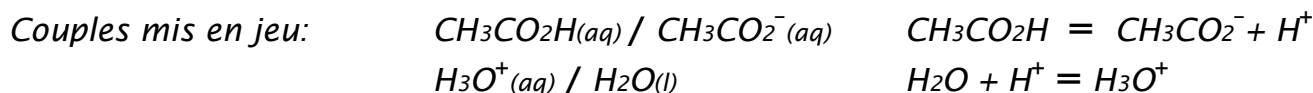
On les introduit dans une fiole jaugée de 2,00L préalablement remplie à moitié d'eau.

On bouche et on agite pour homogénéiser le mélange.

On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

On bouche et on agite pour homogénéiser le mélange.

- Réaction entre $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et l'eau : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$



- Tableau d'avancement: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

État initial: $y=0$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	solvant	0	0
Etat intermédiaire: y	$1,0 \cdot 10^{-2} - y$	/	y	y
Etat final : y_{eq}	$1,0 \cdot 10^{-2} - y_{\text{eq}}$	/	y_{eq}	y_{eq}

Attention ! dans l'état final, le réactif limitant $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$ n'a pas totalement réagi car il se reforme en permanence par la réaction inverse : **l'état final est un état d'équilibre**

- Si la transformation chimique étudiée ici était totale, en fin de réaction on aurait $[\text{H}_3\text{O}^+] = y_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

Le pH de la solution serait alors $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,0 \cdot 10^{-2}) = 2,0$

- Or on a mesuré $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(y_{\text{eq}}) = 3,2$
donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,2} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Donc la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau n'est pas totale mais **limitée**.

5. Transformations totales ou limitées :

Les réactions acido-basiques sont toujours très rapides, mais pour certaines d'entre elles le réactif limitant ne disparaît jamais totalement !

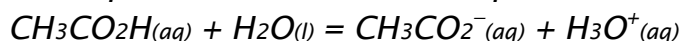
On dit alors que la transformation chimique correspondante est **limitée**.

L'état final d'une transformation limitée correspond à un degré d'avancement volumique « y » qui n'évolue plus, bien qu'il soit inférieur à la valeur maximale y_{max} .

On dit alors que le système chimique se trouve dans un état **d'équilibre chimique** car les concentrations des réactifs et des produits n'évoluent plus au cours du temps.

Mais cet équilibre chimique est **dynamique** car la réaction chimique entre l'acide et l'eau ne s'est pas arrêtée (c'est normal puisqu'il reste des réactifs, qui continuent donc à réagir !). C'est la réaction inverse qui se produit simultanément qui régénère en permanence l'acide et l'eau.

Ainsi, la transformation chimique entre l'acide éthanoïque et l'eau est limitée :



Lorsque l'état d'équilibre est atteint (une fraction de seconde suffit !) il se forme autant d'ions H_3O^+ par la réaction directe (\rightarrow) qu'il en disparaît par la réaction inverse (\leftarrow) pendant la même durée... ces deux réactions se font alors avec la même vitesse.

On définit le **taux d'avancement final** (ou à l'équilibre), noté τ comme le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal :

$$\tau = y_{\text{eq}} / y_{\text{max}} = x_{\text{eq}} / x_{\text{max}} \quad (\tau < 1)$$

τ augmente lorsque la concentration de l'acide faible diminue.