

Deuxième Partie :
Transformations
limitées d'un système
chimique
Unité 3
6 H

Transformations chimiques s'effectuant dans les deux sens

التحولات الكيميائية التي تحدث في المنحين



2^{ème} Bac Sciences
Chimie

I – Les réactions Acido–Basiques :

1– Les couples *acide / base* :

- Un **acide** ($HA ; BH^+$), selon **Bronsted**, est toute espèce chimique capable de **libérer** le proton $H^+_{(aq)}$ au cours d'une transformation chimique.
- Une **base** ($A^- ; B$), selon **Bronsted**, est toute espèce chimique capable d'**acquérir** le proton $H^+_{(aq)}$ au cours d'une transformation chimique.
- L'**acide** ($HA ; BH^+$) et la **base** ($A^- ; B$) forment un **couple acide/base**, noté HA/A^- ou BH^+/B , si elles sont **conjugués**. Le **couple acide/base** peut être défini par une **demi-équation** : $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$ ou $BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$.
- Un **ampholyte** est une espèce chimique qui joue le rôle d'**acide** dans un **couple** et de **base** dans un **autre couple** selon les conditions expérimentales. Les solutions correspondantes sont dites "**amphotères**".

- Exemple:**
- L'eau $H_2O_{(l)}$ est considérée comme **ampholyte** car il joue le rôle d'une **base** dans $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$ et le rôle d'un **acide** dans $H_2O_{(l)}/HO^-_{(aq)}$.
 - L'ion hydrogénocarbonate $HCO_3^-_{(aq)}$ est un **ampholyte** car il joue le rôle d'une **base** dans $CO_{2(aq)}, H_2O/HCO_3^-_{(aq)}$ et le rôle d'un **acide** dans $HCO_3^-_{(aq)}/CO_3^{2-}_{(aq)}$.

2– Les réactions Acido–Basiques :

La **réaction acido-basique** est un échange de proton $H^+_{(aq)}$ entre l'**acide** HA_1 d'un couple HA_1/A_1^- et la **base** A_2^- d'un autre couple HA_2/A_2^- , selon l'équation suivante : $HA_1 + A_2^- \rightarrow A_1^- + HA_2$.

- Exemple:**
- les **couples** intervenants dans cette réaction sont : $NH_4^+_{(aq)}/NH_{3(aq)}$ et $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$. L'équation bilan : $H_3O^+_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + NH_4^+_{(aq)}$.
 - les **couples** intervenants dans cette réaction sont : $HCO_3^-_{(aq)}/CO_3^{2-}_{(aq)}$ et $H_2O_{(l)}/HO^-_{(aq)}$. L'équation bilan : $HCO_3^-_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow CO_3^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$.

II – Définition et mesure de *pH* d'une solution aqueuse :

1– Définitions :

1-1– Les solutions aqueuses :

La **solution aqueuse** est un mélange homogène obtenue par la **dissolution** d'une espèce chimique (appelée **soluté**) dans l'eau (appelée **solvant**).

- Exemple :**
- L'équation de la réaction associée à la **dissolution** du **chlorure de sodium solide** dans l'eau est : $NaCl_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
 - L'équation de la réaction associée à la **dissolution** de l'**acide sulfurique liquide** dans l'eau est : $H_2SO_{4(l)} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$
 - L'équation de la réaction associée à la **dissolution** du **chlorure d'hydrogène gazeux** dans l'eau est : $HCl_{(g)} \rightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

Remarque :

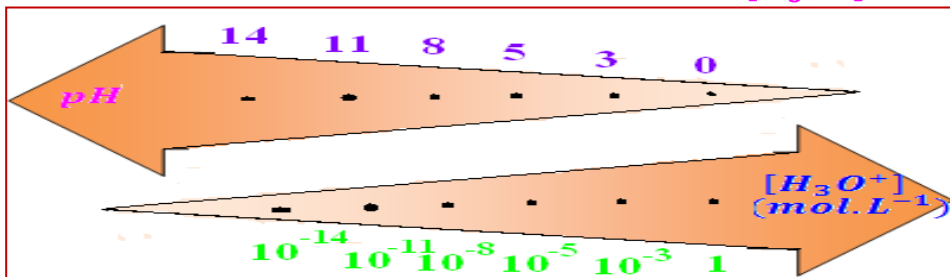
⊕ Lorsque la **solution obtenue** contient des **ions**, nous disons que c'est une **solution ionique**, et puisqu'elle **conduit le courant électrique**, on dit que c'est une **solution électrolytique**.

⊕ Dans les **solutions aqueuse**, on peut remplacer $H^+_{(aq)}$ par $H_3O^+_{(aq)}$.

1-2- pH d'une solution aqueuse :

Pour des **solutions aqueuses diluées** ($[H_3O^+] \leq 5 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$), le **pH** d'une **solution aqueuse** est définie par : $pH = -\log[H_3O^+]$ avec $[H_3O^+]$ est la **valeur numérique** de la **concentration en ions oxonium** exprimée en $mol.L^{-1}$.

Inversement, on peut remonter, à partir du **pH** d'une **solution aqueuse** à la **concentration en ions oxonium** en effectuant : $[H_3O^+] = 10^{-pH} mol.L^{-1}$.



$$\log 10 = 1$$

$$\log 1 = 0$$

$$\log xy = \log x + \log y$$

$$\log \frac{x}{y} = \log x - \log y$$

$$\log 10^a = a$$

$$\log y = x \Leftrightarrow y = 10^x$$

2- Mesure du pH d'une solution aqueuse :

Le **pH** d'une **solution aqueuse** est **très utile** car il permet de **déterminer** la **concentration en ions oxonium** $[H_3O^+]$, ainsi que l'**état final** d'une **réaction chimique**.

On peut simplement avoir une **indication de la valeur du pH** en utilisant un **papier pH** qui prend une **couleur plus ou moins rougeâtre** selon l'**acidité** de la **solution**.



Pour être **plus précis**, on utilise un **pH-mètre**. Celui-ci est un **millivoltmètre** relié à **deux électrodes** (ou une **combinée**) : une **électrode de verre** et une **électrode de référence**. Le **millivoltmètre** mesure la **différence de potentiel** entre les **deux électrodes**. **Il nous donne une précision au dixième de degré pH près**.

III – Les transformations totales et non totales :1- Mise en évidence la transformation totale :1-1- Activité :

On verse, dans un **bécher**, un **volume** $V = 100 mL$ de **solution d'acide chlorhydrique** ($H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) de **concentration** $C = 3,5 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$, puis on immerge l'**électrode de pH** dans cette **solution** et on attend que le **pH** se **stabilise**.

On donne : $HCl_{(g)}/Cl^-_{(aq)}$ et $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$

a- Écrire l'**équation de réaction acido-basique** entre le **chlorure d'hydrogène** et l'**eau**.

L'équation bilan : $HCl_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Cl^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

b- Calculer la **quantité de matière initiale** du **chlorure d'hydrogène**.

On a $n_i(HCl) = C \cdot V = 3,5 \cdot 10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3} = 3,5 \cdot 10^{-3} mol$



c- Crée le **tableau d'avancement** de cette réaction.

L'équation de la réaction		$HCl_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Cl^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
L'état	L'avancement	La quantité de matière en (mol)			
Etat initial	0	$n_1 = C.V$	en excès	0	0
En cours	x	$C.V - x$		x	x
Etat final	x_f	$C.V - x_f$		x_f	x_f

d- Déterminer le **valeur de pH** de **solution** et déduire la **valeur de l'avancement final** x_f .

L'appareil de **pH - mètre** indique la **valeur 1,45** , alors $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ donc $[H_3O^+] = 10^{-1,45} = 3,5 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$.

D'après le **tableau d'avancement**, on trouve que $[H_3O^+] = \frac{n_f(H_3O^+)}{V} = \frac{x_f}{V}$.

Donc $x_f = [H_3O^+].V = 3,5 \cdot 10^{-2} \times 0,1 = 3,5 \cdot 10^{-3} mol$.

e- Déterminer la **valeur de l'avancement maximal** x_{max} et la comparer avec x_f , que **concluez-vous** ?

Puisque l'eau est **en excès**, alors le **réactif limitant** est $HCl_{(g)}$, d'où :

$x_{max} = n_i(HCl) = 3,5 \cdot 10^{-3} mol$. on remarque que $x_{max} = x_f$, alors on déduit que $HCl_{(g)}$ est **consommé totalement** et on dit que la **réaction est totale** .

1-2- Définition :

Transformation totale est une **transformation** dont leur évolution s'arrête par la **disparition totale** d'au moins un des **réactifs** du système chimique.

Pour une **transformation totale** : $x_{max} = x_f$.

2- Mise en évidence la transformation limitée:

2-1- Activité :

Dans un **bécher**, on introduit un **volume** $V_0 = 500 mL$ d'eau distillée et on ajoute $V = 1 mL$ d'**acide éthanoïque**.

Après **homogénéisation** de la **solution** obtenue, le **pH - mètre** est immergé dans la **solution** obtenue et on attend que le **pH** se **stabilise**.

On donne : $CH_3COOH_{(aq)}/CH_3COO^-_{(aq)}$ et $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$

a- Écrire l'équation de **réaction acido-basique** entre l'**acide éthanoïque** et l'eau.

L'équation bilan : $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

b- Calculer la **quantité de matière initiale** de l'**acide éthanoïque**.

On a $n_i(CH_3COOH) = \frac{m}{M} = \frac{\rho.V}{M} = \frac{d.V.\rho_e}{M} . p = \frac{1,05 \times 10^3 \times 10^{-3}}{60} \times 0,995 = 1,75 \cdot 10^{-2} mol$

c- Crée le **tableau d'avancement** de cette réaction.

L'équation de la réaction		$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
L'état	L'avancement	La quantité de matière en (mol)			
Etat initial	0	n_0	en excès	0	0
En cours	x	$n_0 - x$		x	x
Etat final	x_f	$n_0 - x_f$		x_f	x_f



d- Déterminer la valeur de pH de solution et déduire la valeur de l'avancement final x_f .

L'appareil de pH - mètre indique la valeur 3,10, alors $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ donc $[H_3O^+] = 10^{-3,10} = 7,9 \cdot 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$.

D'après le tableau d'avancement, on trouve que $[H_3O^+] = \frac{n_f(H_3O^+)}{V} = \frac{x_f}{V}$.

Donc $x_f = [H_3O^+] \cdot V = 7,9 \cdot 10^{-4} \times 0,5 \approx 4 \cdot 10^{-4} mol$.

e- Déterminer la valeur de l'avancement maximal x_{max} et la comparer avec x_f , que concluez-vous ?

Puisque l'eau est en excès, alors le réactif limitant est l'acide éthanoïque CH_3COOH , d'où : $x_{max} = n_i(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-2} mol$.

on remarque que $x_f < x_{max}$, alors on déduit que CH_3COOH n'est pas consommé totalement et on dit que la réaction n'est pas totale ou limitée.

2-2- Définition :

Transformation non totale ou limitée est une transformation dont leur évolution s'arrête sans la disparition totale de tout réactif du système chimique.

Pour une transformation limitée : $x_f < x_{max}$.

3- Le taux d'avancement final d'une réaction chimique :

Le **taux d'avancement final** τ d'une réaction chimique est égal au quotient de

l'avancement final x_f par l'avancement final x_{max} de cette réaction : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$ où

τ est une grandeur sans unité et $0 \leq \tau \leq 1$ et peut être exprimée en **pourcentage**.

4- Les deux sens de l'évolution d'une transformation chimique :

4-1- Activité :

On prépare une solution aqueuse (S) de l'acide éthanoïque avec une concentration molaire de $C = 1,0 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$.

Puis on mesure le pH de la solution (S), et on trouve : $pH = 3,40$.

On verse, dans les béchers A et B, le même volume $V_0 = 20 mL$ de la solution (S).

↳ On ajoute, dans le bécher A, quelques gouttes de l'acide éthanoïque pur CH_3COOH , et on remarque que le pH prend la valeur $pH_A = 2,60$.

↳ On ajoute, dans le bécher B, des cristaux d'éthanoate de sodium CH_3COONa , et on remarque que le pH prend la valeur $pH_B = 5,10$.

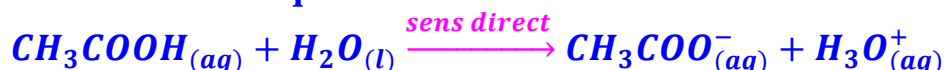
a- Écrire l'équation de la réaction acido-basique qui se fait pendant la préparation de la solution (S).

L'équation bilan : $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

b- Déterminer le sens de l'évolution du système chimique dans le bécher A.

En ajoutant quelques gouttes de l'acide éthanoïque pur à la solution (S), et on observe une diminution du pH c-à-d une augmentation de $[H_3O^+]$. Puisque le volume de la solution ne change pas, alors l'augmentation de $[H_3O^+]$ est due à l'augmentation de la quantité de matière d'ions H_3O^+ formés lors de la transformation chimique.

Le système chimique a évolué dans le sens de formation des ions H_3O^+ , c'est-à-dire dans le sens direct de l'équation de la réaction.



c- Déterminer le **sens** de l'évolution du **système chimique** dans le **bécher B** .

En ajoutant des **cristaux d'éthanoate de sodium** à la **solution (S)**, et on observe une **augmentation** du **pH** c-à-d une **diminution** de $[H_3O^+]$. Puisque le **volume** de la **solution** ne change pas, alors la **diminution** de $[H_3O^+]$ est due à la **diminution** de la **quantité de matière d'ions H_3O^+** formés lors de la **transformation**.

Le **système chimique** a évolué dans le **sens** de la **disparition** des ions H_3O^+ , c'est-à-dire dans le **sens indirect** de l'équation de la **réaction**.



d- Comparer les **deux sens** de l'évolution .

Par conséquent, la **réaction** peut se **produire** dans les **deux sens** c-à-d c'une **réaction limitée**, et pour cette **raison**, on la **modélise** avec l'utilisation du **signe \rightleftharpoons** comme suit : $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

4-2- Résumé :

Au cours de chaque **transformation chimique non totale**, une **réaction** se produit dans les **deux sens** (le **sens direct** et le **sens indirect** de l'équation de la **réaction**). On

l'exprime par l'équation de la **réaction** suivante : $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$

5- L'état d'équilibre d'un système chimique :

A l'**état final** d'une **transformation non totale (limitée)**, le **système chimique cesse** de **s'évoluer** et se caractérise par la **présence** de **tous les réactifs** et **produits** à des **proportions fixes** (sans **modification** de la **quantité de matière** au **niveau macroscopique**) au cours du **temps**. Cet état s'appelle : **état d'équilibre dynamique**.

Interprétation microscopique :

Considérons un **système chimique** siège d'une **transformation limitée** modélisé par la **réaction** :



Nous avons dit que dans l'**état d'équilibre**, le **système** ne présentait plus de **modification** des « **grandeurs observables** » (T° , **pH**, **couleur**, **conductance**)

Mais l'**agitation thermique** demeure et il est **logique** de penser que des **chocs efficaces** se produisent entre **A et B**, mais aussi entre **C et D** .

A l'**équilibre coexistent les deux réactions** :



Il y aura donc autant de **A consommés** que de **A formés** (de même pour **B, C et D**).

L'équilibre est dynamique.

