

Deuxième Partie :
Transformations
limitées d'un système
chimique

Unité 3
6 H

Transformations chimiques s'effectuant dans les deux sens

التحويلات 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 : $HCl_{(g)} \rightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

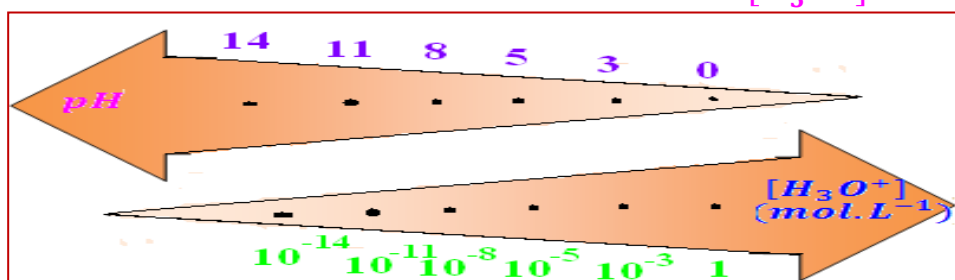
Remarque :

⊕ 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** ($[H_3O^+] \leq 5.10^{-2} mol.L^{-1}$), 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 = 3,5.10⁻² 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 $n_i(HCl) = C.V = 3,5.10^{-2} \times 100.10^{-3} = 3,5.10^{-3} mol$



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 le **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 $[H_3O^+] = 10^{-3,10} = 7,9.10^{-4} mol.L^{-1}$.

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

Donc $x_f = [H_3O^+].V = 7,9.10^{-4} \times 0,5 \approx 4.10^{-4} mol$.

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 : $x_{max} = n_i(CH_3COOH) = 1,75.10^{-2} mol$.

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 $C = 1,0.10^{-2} mol.L^{-1}$.

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** $pH_B = 5,10$.

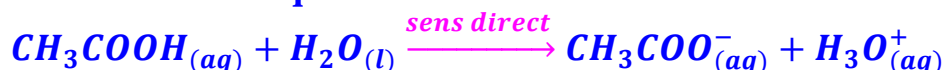
a- Écrire l'**équation** de la **réaction acido-basique** qui se fait pendant la **préparation** de la **solution** (S) .

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**.

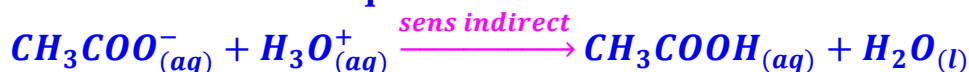
Le **système chimique** a évolué dans le **sens** de **formation** des ions H_3O^+ , c'est-à-dire dans le **sens direct** de l'**équation** de la **réaction**.



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 » ($T^\circ, pH, couleur, conductance$)

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.

