

La transformation est-elle toujours totale ?

1 Réactions s'effectuant dans les deux sens	2
I. Activité : Acidité	2
II	Le pH des solutions acides
2	
1. Définition du pH	2
2. Mesure du pH.....	2
III. Les réactions acido-basiques	2
1. Définition d'un acide.....	2
2. Couple acide /base.....	2
3. Réactions acido-basiques	2
IV. Avancement final d'une réaction	3
1. Réaction totale ou limitée ?	3
2. La réaction peut-elle être inversible ?	3
3. Equilibre chimique	3
4. Taux d'avancement final d'une réaction	3
5. Interprétation microscopique de l'équilibre	3
2 Etat d'équilibre	5
3 Réactions acido-basiques	8
4 Titrages ph-métriques	9

- I. Préliminaires
- 4 TP
- 9 hce
- 2 devoirs à la maison
- 2 devoirs de 2 h

I Ch1 Réactions s'effectuant dans les deux sens

I. Activité : Acidité

Par groupes de 5 ou 6.

Mesures du pH de solutions acide fort et acide faible de dilution croissantes
{HCl ; CH₃COOH}. {HNO₃ ; HCOOH} ; {NH₄⁺ ; H₂SO₄} ; {C₆H₅COOH. HCL}

Question :

Quelle est la solution la plus acide ?

II. Le pH des solutions acides

Définition du pH

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ ou $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

exemples

Lorsque le pH augmente, la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue et inversement.

La définition du pH n'est valable que pour des concentrations:

$10 \text{ molL}^{-1} \geq [\text{H}_3\text{O}^+] \geq 0,1 \text{ molL}^{-1}$

Mesure du pH

Définir les solutions acides, neutres et basiques en donnant la zone de pH, les valeurs de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et un exemple.

Détermination d'un changement de pH: les indicateurs colorés

Détermination rapide: le papier pH

présentation du pH-mètre et de son électrode.

III. Les réactions acido-basiques

Définition d'un acide

Espèce chimique capable de libérer un ion H⁺.

$\text{AH} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$

Sa molécule contient obligatoirement un hydrogène.

Exemples: HCl; CH₃COOH; HNO₃. H₂SO₄.

Base: espèce chimique capable de fixer un ion H_3O^+

Exemple: NH₃; OH⁻; C₂H₅O⁻

Base forte: espèce chimique dont la réaction sur l'eau est totale

Couple acide / base

Il n'existe que des couples acide-base; à chaque acide correspond une base conjuguée et inversement.

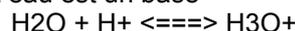
Les acides faibles et les bases faibles sont caractérisés par une réaction limitée sur l'eau; selon les conditions expérimentales, l'équilibre des concentrations entre l'acide et la base conjuguée peut être déplacé dans un sens ou dans l'autre.

Une réaction acide base est une confrontation entre deux couples acide-base: l'acide le plus fort réagit sur la base la plus forte.

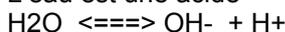
Il nous reste à définir la force d'un acide faible.

Cas de l'eau

l'eau est un base



L'eau est une acide



L'eau est à la fois un acide et une base c'est un ampholyte; il y a deux couples acide-base dans l'eau: H⁺/H₂O et H₂O/OH⁻

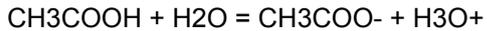
Réactions acido-basiques

Une réaction acido-basique met en œuvre deux couples acide-base. C'est un échange de proton H⁺.

IV. Avancement final d'une réaction

Réaction totale ou limitée ?

On s'intéresse à la réaction de l'acide éthanoïque sur l'eau :



On introduit 10^{-3} mol d'acide éthanoïque dans 100mL d'eau pure. La mesure du pH donne 3,4.

Le pH permet de déterminer la concentration des ions H_3O^+ : $h=398 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ donc $n_h=39,8 \cdot 10^{-6} \text{mol}=39,8 \mu\text{mol}$

On peut négliger les ions apportés par l'eau et considérer que ceux mesurés ne proviennent que de l'acide.

Tableau d'avancement :

Etat	Avancement	CH ₃ COOH	H ₂ O	CH ₃ COO ⁻	H ₃ O ⁺
Initial	0	10^{-3} mol=1000 μmol	Excès (100mL)	0	10^{-9}
Intermédiaire	x	$10^{-3} - x$	Excès	.x	x
Final si totale	$x_{\text{max}} = 10^{-3}$	0	Excès	10^{-3}	10^{-3}
Final réel	$x_{\text{réel}}$	$10^{-3} - x_{\text{réel}}$ $x_{\text{réel}}=960,2 \mu\text{mol}$	Excès	39,8 μmol	39,8 μmol

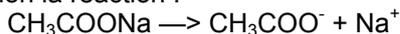
L'avancement total serait de 1000 μmol alors que l'avancement réel est :

$$x_{\text{réel}} = 39,8 \cdot 10^{-6} \text{ donc } x_{\text{réel}} = 39,8 \mu\text{mol}$$

L'avancement final de la réaction est inférieur à l'avancement maximum : la réaction n'est pas totale.

La réaction peut-elle être inversible ?

Dans les 100 mL de solution d'acide éthanoïque précédente, ajoutons 10^{-3} mol d'éthanoate de sodium pur cristallisé. L'éthanoate de sodium se dissout totalement dans la solution et apporte des ions éthanoate selon la réaction :



Les ions Na^+ sont inertes, spectateurs ils ne participent à aucune réaction.

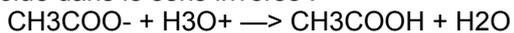
La mesure du pH montre qu'il a évolué :

$$\text{pH} \approx 4,8$$

$$h = 15,9 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ donc } n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,59 \mu\text{mol}$$

Etat	Avancement	CH ₃ COOH	H ₂ O	CH ₃ COO ⁻	H ₃ O ⁺
Initial	$x=39,8 \mu\text{mol}$	960 μmol	Excès	39,8 μmol	39,8 μmol
Final	1,59 μmol	998,4 μmol	Excès	1,59 μmol	1,59 μmol

Avec un ajout de cristaux d'éthanoate, on a réduit l'avancement de la réaction initiale donc la réaction a évolué dans le sens inverse :



La réaction peut se produire dans les deux sens.

Quand la réaction chimique s'arrêtera-t-elle ?

Equilibre chimique

Lorsque la réaction n'évolue plus un équilibre dynamique est atteint : la réaction 1 est aussi rapide que la réaction 2, le bilan ne change plus.

Taux d'avancement final d'une réaction

Le taux d'avancement final permet de comparer l'avancement final à l'avancement maximal :

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

t est sans dimension et s'exprime en % dans nos exemples précédents :

$$\tau = 3,98\% \text{ pour la solution } 10^{-2} \text{M d'acide éthanoïque}$$

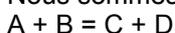
$$\tau = 0,159\% \text{ dans le mélange d'acide éthanoïque et d'ions éthanoate.}$$

Exercice : calcul du taux d'avancement final d'une solution d'acide éthanoïque 0,1M dont le pH est 2,9.

En déduire que le taux d'avancement final de la dissociation d'un acide faible augmente avec sa dilution.

Interprétation microscopique de l'équilibre

Nous sommes dans le cas où la réaction de A sur B est possible mais celle de C sur D aussi :

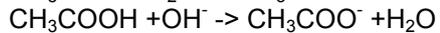
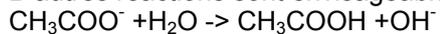


Au niveau microscopique les exigences de la réaction 1 sont différentes de celles de la réaction 2

L'efficacité des chocs entre A et B est plus grande (la réaction 1 est plus facile) que celle des chocs entre C et D. L'équilibre sera atteint lorsque les concentrations de C et D seront suffisamment grandes pour compenser la faible efficacité

Quel signe choisir pour la transformation chimique ?

- La réaction envisagée se produit dans les deux sens
- D'autres réactions sont envisageables et se produisent



...

Nous choisissons d'étudier une réaction particulière qui n'est pas la seule possible.

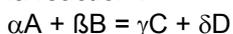
Notre équation traduit plutôt un bilan de matière entre des réactifs et des produits et non pas un mécanisme réactionnel, d'où le signe =

2 Ch 2 Etat d'équilibre

1 Quotient de réaction

11) évaluation de l'avancement

la réaction :



n'est pas une réaction totale. Son avancement est inférieur à l'avancement maximal. On souhaite pouvoir déterminer les concentrations de toutes les espèces présentes et prévoir l'évolution de ces proportions selon certains paramètres.

Dans ce but, la quantité Q est utile :

$$Q = \frac{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}$$

Q est appelé quotient de la réaction.

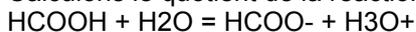
Si l'une des espèces est l'eau, solvant, on remplace conventionnellement sa concentration par 1.

Ce quotient ne concerne que les espèces en solution à l'exclusion des gaz et solides dont on prendra conventionnellement la concentration égale à 1.

12) Exemple

On dissout 0,01 mol d'acide méthanoïque dans 100 mL d'eau. Le pH est alors : pH=2,4.

Calculons le quotient de la réaction :



96 mmolL⁻¹ 1 4 mmolL⁻¹ 4 mmolL⁻¹

Le quotient initial de la réaction est $Q_{r, \text{in}}=0$

Le quotient final est lui : $Q_{r, \text{fin}}=165 \cdot 10^{-6}$

Le quotient est un nombre sans dimensions

2 Evolution du système

21) Valeurs particulières

Lorsque la réaction avance le quotient de la réaction augmente et inversement.

Quelles sont les limites ?

Si la réaction est totale, un des réactifs va disparaître, le quotient est nul.

$Q \rightarrow \infty$ signifie que l'un des réactifs a disparu, la réaction est totale

Si la réaction n'a pas lieu, aucun produit n'est formé et $Q=0$

$Q=0$ signifie que la réaction n'a pas commencé.

22) L'équilibre dynamique

Lorsque l'équilibre est atteint, les concentrations des réactifs et produits n'évoluent plus. Les vitesses de réactions inverses et directes sont égales, au niveau microscopique activité intense mais statistiquement, tout est figé. Le quotient est fixe.

Chaque fois que cet équilibre sera retrouvé, le quotient reprendra la même valeur.

Exemple estérification :

Quand on mélange 1 mol d'acide et 1 mole d'alcool, on obtient à l'équilibre 0,7 mol d'ester et 0,7 mol d'eau. Le volume total ne change pratiquement pas. Le quotient de réaction à l'équilibre noté Q_r , éq est :

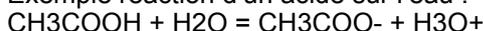
$$Q_{r, \text{éq}}=5,4$$

Si l'on mélange 1mol d'ester et 1 mol d'eau, l'équilibre sera le même et le quotient d'équilibre aussi ;

3) Détermination expérimentale d'un quotient de réaction

31) Mesure pH-métrique

Exemple réaction d'un acide sur l'eau :



La détermination du quotient demande la connaissance des 3 concentrations. Il existe des relations simplificatrices :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ (on néglige les H}^+ \text{ de l'eau)}$$

$$c = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \text{ conservation de la matière.}$$

Electroneutralité de la solution

Il suffit donc de mesurer le pH pour déterminer le quotient de réaction.

32) La conductimétrie

Cette méthode compare les conductances de plusieurs solutions.
La conductance d'une solution, G, inverse de la résistance R est donnée par

$$G=1/R= \sigma /L$$

σ est la conductivité en $S.m^{-1}$
S aire de la sonde et L épaisseur de solution.

$$\sigma= \sum \lambda_i [X_i]$$

$[X_i]$ est la concentration molaire de l'espèce ionique X_i

λ_i est la conductivité molaire ionique de X_i

σ est la conductivité de la solution.

Mesurons la conductivité d'une solution d'acide éthanóïque. M/1000

La solution est conductrice par ses ions H_3O^+ et ses ions CH_3COO^- .

La conductivité de la solution, σ est donc :

$$\sigma= \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+] + \lambda_{CH_3COO^-}[CH_3COO^-].$$

mais comme les deux ions ont même concentration, on peut simplifier :

$$\sigma= \lambda_{H_3O^+}\{[H_3O^+] + [CH_3COO^-]\}$$

Inversement :

$$[H_3O^+]=[CH_3COO^-]= \sigma/\lambda_{H_3O^+}$$

La mesure de la conductivité nous donne la concentration des ions présents en solution.

En appliquant l'équation de conservation de la matière, on pourra déterminer la concentration de CH_3COOH et donc le Quotient de réaction à l'équilibre.

Exemple numérique :

$$\lambda_{H_3O^+}=3,5 \cdot 10^{-2} S.m^2.mol^{-1}$$

$$\lambda_{CH_3COO^-}= 4,1 \cdot 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$$

$$\text{La mesure donne } \sigma= 5,2 \cdot 10^{-3} S.m^{-1}$$

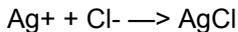
$$\text{On en déduit } [H_3O^+]= 5,2 \cdot 10^{-3} /39 \cdot 10^{-3} =0,133 \text{ mol m}^{-3}$$

$$[CH_3COOH]=8,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{et } Q_{r,eq}=1,8 \cdot 10^{-5}$$

Voir p 124 l'exemple concernant les systèmes comportant un solide. Seules les espèces en solution comptent dans le calcul de la constante Q.

Ainsi la formation d'un précipité d'AgCl selon



$$Q= 1/[Ag^+].[Cl^-]$$

4)La constante d'équilibre

41) Invariance de $Q_{r,eq}$

Le quotient de réaction dans l'état d'équilibre d'un système prend une valeur indépendante de sa composition initiale.

Exemple avec 3 exemples de dilution de l'acide éthanóïque, calcul fait par trois groupes :

	M/10	M/100	M/1000
PH	2,9	3,4	3,9
$Q_{r,eq}$	$16,5 \cdot 10^{-6}$	$16,5 \cdot 10^{-6}$	$16,5 \cdot 10^{-6}$

42) Définition

La constante d'équilibre d'une réaction est le quotient de réaction à l'équilibre du système

$$K=Q_{r,eq}$$

La constante d'équilibre ne dépend pas de la composition initiale des réactifs.

La constante d'équilibre ne dépend que de la température.

La constante d'équilibre est associée à une réaction donnée

Ainsi l'étude de l'acide méthanoïque nous aura donné la constante :

$$K=17 \cdot 10^{-6}$$

5)Paramètres influant sur le taux d'avancement final

51) Influence de la composition initiale

Le taux d'avancement final dépend de la composition initiale du système.

Calcul du taux d'avancement final de la réaction de l'acide Benzoïque sur l'eau ; réalisé par trois groupes
 $C_6H_5COOH + H_2O \rightarrow C_6H_5COO^- + H_3O^+$

	0,1 M	0,01 M	0,001M
PH	2,1	2,6	3,1
K	$6,9 \cdot 10^{-4}$	id	id
$\tau(\%)$	8%	25%	79%

Le taux d'avancement de la réaction d'un acide sur l'eau augmente avec la dilution de l'acide.

52) Influence de la constante d'équilibre

Comparons plusieurs solutions M/10 d'acides différents et comparons les taux d'avancement des réactions de ces acides sur l'eau :

Les calculs sont faits par trois groupes différents

Acide	pH	K	τ
Ion ammonium	5	$6,3 \cdot 10^{-10}$	0,01%
Fluorure d'hydrogène	2,1	$6,8 \cdot 10^{-4}$	8%
HClO hypochloreux	4,2	$5 \cdot 10^{-8}$	0,06%

Plus la constante d'équilibre est grande et plus le taux d'avancement est grand. La réaction est d'autant plus déplacée à droite que la constante d'équilibre est grande.

3 Ch3 Réactions acido-basiques

1) Autoprotolyse de l'eau

11) pH de l'eau pure

On peut, avec précaution préparer de l'eau très pure et en mesurer le pH. A 25 °C on trouve :
pH = 7

Avec la définition du pH, ceci montre que l'eau même très pure contient des ions H₃O⁺ :

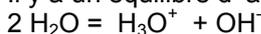
[H₃O⁺] = 10^{-pH} = 10⁻⁷ molL⁻¹ dans l'eau pure

12) Autoprotolyse

Puisque l'eau est très pure, les ions ne proviennent que de l'eau.

Dans l'eau très pure les concentrations en ions H₃O⁺ et en ion OH⁻ sont égales; si la température est égale à 25°C, elles valent 10⁻⁷ molL⁻¹

Il y a un équilibre d'autoprotolyse de l'eau:



Dans un litre d'eau, il y a 55,5 moles et seules 10⁻⁷ moles ont réagi. La réaction a donc très peu avancé mais elle existe.

13) Le produit ionique de l'eau

Les ions H₃O⁺ et OH⁻ réagissent les uns sur les autres comme dans le cas de l'acide chlorhydrique avec la soude. La réaction d'autoprotolyse est donc réversible et mène à un équilibre.

On peut lui associer, comme à chaque équilibre une constante d'équilibre appelé produit ionique de l'eau :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Par analogie avec la définition du pH et par soucis de commodité, on définit le pK_e :

$$\text{pK}_e = -\log K_e$$

L'addition d'un soluté peut modifier ces concentrations mais l'on constate que leur produit reste constant et ne dépend que de la température.

température	K _e	pK _e
0	0,11 10 ⁻¹⁴	14,96
25	1 10 ⁻¹⁴	14
100	55,0 10 ⁻¹⁴	12,26

On voit que K_e augmente quand pK_e diminue et inversement, ça c'est une propriété mathématique.

L'évolution de K_e avec la température s'explique par le plus grand nombre de molécule dissociée quand le nombre de collisions augmente.

14) Echelle des pH

Le pH varie de 1 à 14.

Exemples de solutions.

2) La constante d'acidité

21) Définition

La constante d'acidité K_a, est la constante d'équilibre associée à la réaction d'un acide sur l'eau.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Par analogie avec le pH, on définit le pK_a :

$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

Solutions de mêmes concentrations

Classification des couples acide base

4 Ch4 Titrages ph-métriques

Constante d'équilibre et réaction acido basique

Diagramme de prédominance

Zone de virage d'un indicateur coloré

Titration pH-métrique

Choix d'un indicateur coloré

La réaction est-elle totale ?