

Partie B

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

Chapitre 3 : Transformations limitées : réactions s'effectuant dans les deux sens

1. Pourquoi une transformation chimique pourrait ne pas être totale ?

Nous avons vu, dans les précédents chapitres, que l'interprétation microscopique de la réaction chimique entre deux molécules A et B résulte de chocs efficaces entre les molécules A et B. Si une liaison chimique, entre deux atomes constituant la molécule A ou la molécule B, possède une énergie de liaison de l'ordre de grandeur de l'énergie cinétique des molécules lors du choc, alors la liaison peut être rompue et de nouvelles liaisons peuvent par suite être créées. On obtient alors de nouvelles espèces chimiques appelées produits.

Les produits (C et D par exemple) de la réaction possèdent également une énergie cinétique. Ils sont donc susceptibles, à leur tour, de subir un choc entre eux. Ce choc peut être, lui aussi, efficace : en effet les molécules C et D peuvent posséder une énergie cinétique proche de l'énergie de la nouvelle liaison créée. Cette dernière peut donc se rompre et conduire à nouveau aux espèces chimiques A et B.

Finalement, on peut assister à deux processus, inverses l'un de l'autre, modélisables par l'écriture :



L'objectif de ce chapitre est de tester cette approche conceptuelle !

2. Rappel sur les réactions acido-basiques

2.1. Théorie de Brønsted

Un **acide** est une espèce chimique, ionique ou moléculaire, susceptible de **céder un proton H^+** au cours d'une réaction chimique.

Une **base** est une espèce chimique, ionique ou moléculaire, susceptible de **capter un proton H^+** au cours d'une réaction chimique.

A**C**I**D**E : espèce capable de **Cé**D**e**r un proton H^+

2.2. Couples acide / base

Un **couple acide / base** est constitué de 2 entités chimiques qui se transforment l'une en l'autre par **transfert d'un ion H^+** selon la demi-équation acido-basique :



L'acide et la base sont alors dits **conjugués**.

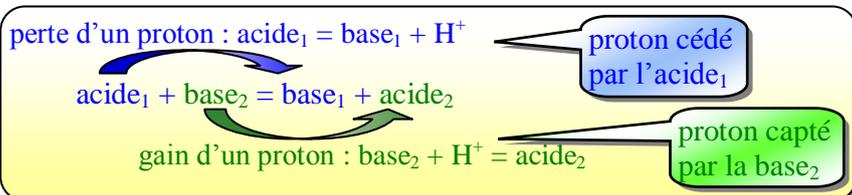
couple acide / base	demi-équation acido-basique
$CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$	$CH_3COOH_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H^+$
$NH_4^+_{(aq)} / NH_3_{(aq)}$	$NH_4^+_{(aq)} = NH_3_{(aq)} + H^+$
$HCO_3^-_{(aq)} / CO_3^{2-}_{(aq)}$	$HCO_3^-_{(aq)} = CO_3^{2-}_{(aq)} + H^+$
$CO_2, H_2O / HCO_3^-_{(aq)}$	$CO_2, H_2O = HCO_3^-_{(aq)} + H^+$
$H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(l)}$	$H_3O^+_{(aq)} = H_2O_{(l)} + H^+$
$H_2O_{(l)} / HO^-_{(aq)}$	$H_2O_{(l)} = HO^-_{(aq)} + H^+$

Rem. : Un ampholyte est une espèce chimique qui intervient dans deux couples acide / base différents, dans l'un comme un acide et dans l'autre comme une base. Par exemple l'eau H_2O est une espèce amphotère : c'est un ampholyte !

Ampholyte : nom commun
Amphotère : adjectif

2.3. Réactions acido-basiques

On parle de **réaction acido-basique**, si un acide se transforme en sa base conjuguée au cours d'une réaction chimique. Une réaction acido-basique est une transformation au cours de laquelle un ion H^+ est **transféré** entre un acide et une base de deux couples différents. Les produits de la réaction sont les **espèces conjuguées** des réactifs.



Remarque : lors d'une réaction acido-basique les protons sont directement échangés d'une espèce acide à une espèce basique : ils sont notés H^+ et non $H^+_{(aq)}$ dans les demi-équations acido-basiques car ils ne sont pas solvatés. Ils n'apparaissent donc pas dans l'équation de la réaction acido-basique.

3. Le pH et sa mesure

3.1. Définition du pH

Rappel : on appelle solution aqueuse, un mélange homogène constitué d'espèces chimiques dissoutes (solides, liquides ou gazeuses), appelées solutés, dans l'eau (solvant).

Le pH d'une solution aqueuse diluée ($[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] \leq 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) est défini par la relation :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}].$$

Dans cette expression $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]$ représente la **valeur numérique** de la concentration en ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, exprimée en mol.L^{-1} , non affecté de son unité (mol.L^{-1}). Un pH n'a pas d'unité.

À l'inverse la concentration en ions oxonium est liée au pH par la relation : $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = 10^{-\text{pH}}$ (en mol.L^{-1})

3.2. Mesure du pH et précision de mesure

Le pH se mesure à l'aide d'un pH-mètre. Un pH-mètre est constitué d'un voltmètre relié à deux électrodes (ou fréquemment une sonde à électrodes combinées) : une électrode de verre (dont le potentiel est une fonction affine du pH) et une électrode de référence (dont le potentiel est fixe). Le voltmètre mesure la d.d.p. entre les deux électrodes. La plupart des pH-mètres donne une valeur de pH à 0,05 unités près. Par conséquent, si la valeur du pH d'une solution mesurée par un pH-mètre est $\text{pH} = 4,8$ alors le pH de la solution est encadré par : $4,75 < \text{pH} < 4,85$.

Ainsi la concentration en ion oxonium est encadré par : $10^{-4,85} < [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] < 10^{-4,75}$ ou bien :

$$1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} < [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] < 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{Valeur moyenne : } [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = 10^{-4,8} = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'incertitude relative sur la mesure est donc : $\frac{1,78 - 1,58}{1,58} = 13 \% !$

La concentration en ion oxonium sera donc écrite avec deux chiffres significatifs : $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = 1,6 \text{ mol.L}^{-1}$.

4. Une transformation chimique est-elle toujours totale ? (Voir T.P.)

4.1. Dissolution du chlorure d'hydrogène

On envisage la dissolution de 10^{-2} mol de chlorure d'hydrogène, espèce chimique gazeuse à température ambiante dans l'eau pour obtenir 1,0 L de solution aqueuse. La solution aqueuse obtenue est une solution d'acide chlorhydrique. En effet, au cours de la dissolution, une réaction acido-basique entre les couples $\text{HCl}_{(\text{g})} / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ a lieu : $\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

Établissons un tableau d'avancement de la mise en solution du chlorure d'hydrogène $\text{HCl}_{(\text{g})}$.

équation de la réaction		$\text{HCl}_{(\text{g})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	=	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
état du système	avancement	$n(\text{HCl}_{(\text{g})})$		$n(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})})$		$n(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})})$		$n(\text{Cl}^-_{(\text{aq})})$
Initial	0	10^{-2}		<i>solvant</i>		0		0
final (transformation étudiée)	x_f	$10^{-2} - x_f$		<i>solvant</i>		x_f		x_f
maximal (transformation totale)	$x_{\text{max}} = 10^{-2}$	0		<i>solvant</i>		10^{-2}		10^{-2}

Dans l'état final, la quantité de matière en ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ est : $n_f(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}) = x_f = [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_f \times V = 10^{-\text{pH}} \times V$

L'**avancement final** x_f d'une transformation est l'avancement mesuré lorsque le système chimique n'évolue plus. L'**avancement maximal** x_{max} d'une transformation représente l'avancement correspondant à une transformation totale, c'est-à-dire une transformation où le réactif limitant est entièrement consommé.

On définit le **taux d'avancement** τ d'une transformation par l'expression : $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$.

- Si $\tau = 0$ alors $x_f = 0$: la réaction n'a pas avancé, il n'y a **pas eu de transformation** !
- Si $\tau = 1$ alors $x_f = x_{\text{max}}$: la réaction a avancé jusqu'à consommation totale du réactif limitant : la **transformation est totale** !
- Dans le cas général $0 < \tau < 1$: la transformation est alors non totale ; on parle de **transformation limitée**.

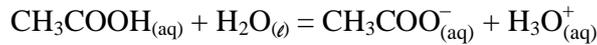
On mesure expérimentalement $\text{pH} = 2,0$; on en déduit $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow x_{\text{f}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

En conséquence : $\tau = \frac{x_{\text{f}}}{x_{\text{max}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 1$: la dissolution du chlorure d'hydrogène est une transformation totale.

4.2. Dissolution de l'acide éthanóique

On envisage la dissolution de 10^{-2} mol d'acide éthanóique (acide acétique), espèce chimique liquide à température ambiante, dans l'eau pour obtenir 1,0 L de solution aqueuse : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\ell)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$

Une réaction acido-basique entre les couples $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ a lieu :



Établissons un tableau d'avancement de cette transformation :

équation de la réaction		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$=$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
état du système	avancement	$n(\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})})$		$n(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)})$		$n(\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})})$		$n(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})})$
Initial	0	10^{-2}		<i>solvant</i>		0		0
final (transformation étudiée)	x_{f}	$10^{-2} - x_{\text{f}}$		<i>solvant</i>		x_{f}		x_{f}
maximal (si transformation totale)	$x_{\text{max}} = 10^{-2}$	0		<i>solvant</i>		10^{-2}		10^{-2}

Dans l'état final, la quantité de matière en ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ est : $n_{\text{f}}(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}) = x_{\text{f}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}} \times V = 10^{-\text{pH}} \times V$

On mesure **expérimentalement** $\text{pH} = 3,4$; on en déduit $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow x_{\text{f}} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

10^{-2} mol d'acide éthanóique ont été introduits. Seules $4,0 \cdot 10^{-4}$ moles sont sous forme d'ions éthanóate $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$. La réaction avec l'eau n'est donc pas totale ! C'est la détermination expérimentale de l'avancement final qui permet de déterminer si une transformation est totale ou limitée !

$\tau = \frac{x_{\text{f}}}{x_{\text{max}}} = \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 4,0 \cdot 10^{-2} = 4,0 \%$: la réaction de dissociation de l'acide éthanóique est limitée.

$n(\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})})_{\text{f}} = n(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})})_{\text{f}} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ et $n(\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})})_{\text{f}} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$: réactifs et les produits coexistent.

5. État d'équilibre d'un système chimique

Certaines transformations sont quasi-totales, d'autres sont limitées. Dans le cas général, on doit considérer qu'une transformation est limitée, car la réaction chimique qui lui est associée peut avoir lieu dans les deux sens :



Une transformation n'est pas toujours totale et la réaction chimique qui lui est associée a lieu dans les deux sens !

Dans l'état final les réactifs et les produits de la transformation coexistent : les quantités de matière n'évoluent plus. Quel symbole utiliser pour écrire la réaction chimique ? Celle-ci résultant de processus pouvant avoir lieu dans le sens qualifié de **direct (1)** ou dans le **sens inverse (2)**, le choix du signe « = » témoigne du fait que la transformation observable correspond à la superposition du **sens (1)** et du **sens (2)**. Nous écrivons donc : **A + B = C + D**.

Dans le cas général, une réaction chimique résulte d'un **équilibre** entre le sens direct et le sens inverse.

En conclusion l'approche conceptuelle développée en introduction s'avère valide.

Dans l'état final réactifs et produits coexistent en quantités constantes : **le système n'évolue plus à l'échelle macroscopique** : le système chimique a atteint un état d'équilibre.

Pourtant à l'échelle microscopique, des chocs efficaces entre espèces réactives et espèces produites continuent à avoir lieu, mais dans un même laps de temps, les chocs efficaces entre espèces réactives sont en même nombre que les chocs efficaces entre espèces produites. L'état d'équilibre correspond à une réaction qui s'effectue dans le **sens 1** avec la même vitesse (non nulle) que dans le **sens 2**, de sorte que la formation et la disparition d'une espèce se réalisent à la même vitesse : **Un équilibre chimique est un équilibre dynamique.**

Ajoutons à la solution, à volume constant, l'espèce chimique A intervenant dans la réaction. La concentration de l'espèce A augmente. Par conséquent le nombre de chocs efficaces dans lequel intervient l'espèce A augmente : la vitesse de la réaction dans le **sens 1** augmente brusquement au moment de l'ajout. On consomme alors d'avantage de B, et donc la vitesse de la **réaction 1** a ensuite tendance à diminuer. En parallèle on obtient d'avantage de C et de D

que dans l'équilibre initial et l'augmentation de la concentration en C et en D accroît la probabilité de rencontre de ces deux espèces et par conséquent le nombre de chocs efficaces entre elles : la vitesse de la **réaction 2** augmente. Lorsque la vitesse de la **réaction 1** est de nouveau égale à la vitesse de la **réaction 2**, on obtient à nouveau un état d'équilibre. Les quantités de matière de chaque espèce sont différentes de l'état d'équilibre précédent : c'est un nouvel état d'équilibre. **L'état d'équilibre dépend des quantités de chaque espèce initialement introduites.**

Pour tester : <http://phet.colorado.edu/sims/reactions-and-rates/reactions-and-rates.jnlp>