Transformations chimiques s'effectuant dans les deux sens

I-Réactions acide -base :

1) Définition de Bronsted :

On appelle acide de Bronsted toute espèce chimique capable de céder un proton H⁺ pendant une transformation chimique. On appelle base de Bronsted toute espèce chimique capable de capter un proton H⁺ pendant une transformation chimique.

2) Notion de couple acide-base :

Un couple acide base (noté A/B) est constitué d'un acide A et de sa base conjuguée B qui sont généralement liés par la demi-équation : $A \rightarrow H^+ + B$

Example: l'acide CH₃COOH peut céder un proton H⁺ pour se transformer à la base CH₃COO⁻.

la base CH₃COO peut capter un proton H⁺ pour se transformer à l'acide CH₃COOH.

la base CH₃COO peut capier un proton il pour se autorités par la demi-équation : $CH_3COOH \xrightarrow{\leftarrow} CH_3COO^- + H^+$ L'acide CH₃COOH et sa base conjuguée CH₃COO sont liés par la demi-équation : $CH_3COOH \xrightarrow{\leftarrow} CH_3COO^- + H^+$

Le couple acide-base correspondant est : CH_3COOH / CH_3COO^-

3) Exemples de quelques couples acide-base :

On donne dans le tableau suivant l'exemple de quelques couples acide-base.

Le couple acide/base	l'acide	la base conjuguée	la demi-équation de la réaction acide -base		
CH3COOH / CH3COO	CH ₃ COOH	CH ₃ COO	CH₃COOH ← CH₃COO¯ + H ⁺		
NH_4^+/NH_3	NH_4^+	NH ₃	$NH_4^+ \longrightarrow NH_3^- + H^+$		
H_3O^+/H_2O	H_3O^+	H_2O	$H_3O^+ \longrightarrow H_2O^- + H^+$		

Remarque : Certaines espèces chimiques se comportent tantôt comme un acide et tantôt comme une base, on les appelle des ampholytes.

Example: H₂O est un ampholyte car dans le couple H₂O/HO il joue le rôle d'un acide. alors que dans le couple H₃O⁺/H₂O, il joue le rôle d'une base.

4) Réactions acide-base :

Au cours d'une réaction acido-basique il y'a échange d'un proton H⁺ entre deux couples acide-base : A₁/B₁ et A₂/B₂. L'équation de la réaction entre l'acide A₁ du 1^{er} couple et la base B₂ du 2^{ème} couple s'écrit :

Exemple :Ecrire l'équation de la réaction acide-base entre l'acide du couple CH₃COOH/CH₃COO et la base du coupleNH₄+/NH₃.

$$\begin{array}{c} \text{Reponse} \\ CH_3COOH & \leftrightarrows & CH_3COO^- + H^+ \\ NH_3 + H^+ & \leftrightarrows & NH_4^+ \\ ---- & CH_3COOH + NH_3 & \to & CH_3COO^- + & NH_4^+ \\ (aq) & (aq) & (aq) & (aq) & (aq) \end{array}$$

II-Définition du pH d'une solution aqueuse:

1)Définition du pH:

Les propriétés acido-basique d'une solution aqueuse dépendent de la concentration des ions oxonium H₃O⁺ liée au pH de la solution par la relation suivante :

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

Le pH est une grandeur sans unité.

[H₃O⁺] est exprimée en mol/L dans la relation de pH.

Rappel sur la fonction logarithme décimale:

sur la fonction logarithme décimale:

$$f(x)=\log x \qquad \text{son domaine de définition est}: \quad]0,+\infty[$$

$$\log 1=0 \qquad \qquad \log(a\times b)=\log a+\log b \qquad \qquad \log\frac{a}{b}=\log a-\log b \qquad \qquad \log\frac{1}{a}=-\log a$$

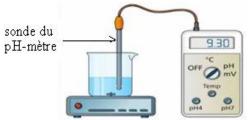
$$\log 10=1 \qquad \qquad \log x^n=n\log x$$

Les deux fonctions log x et 10^x sont des fonctions inverses l'une de l'autre. Et on sait que $f^{-1}[f(x)] = x$

donc on a : $\log 10^x = x$ et $10^{\log x} = x$

2) Mesure du pH:

Pour mesurer le pH d'une solution on utilise le pH-mètre qui se compose d'une sonde de mesure reliée à un voltmètre électronique gradué en unité de pH. On doit étalonner le pH-mètre avant toute mesure.



III-Avancement d'une réaction chimique:

1) Avancement final et l'avancement maximal :

L'avancement d'une réaction est la quantité de matière x des réactifs qui disparait ou des produits qui se forme selon les coefficients stœchiométriques.

L'avancement maximal x_{max} est l'avancement qui correspond à la disparition du réactif limitant.

L'avancement final x_f est la valeur de l'avancement qui correspond à l'état final d'une réaction limitée.

2) Le taux d'avancement final d'une réction chimique:

Le taux d'avancement finale d'une réction chimique est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal.

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

$$0 \le \tau \le 1$$
Pour cette raison on l'exprime souvent en pourcentage %.

$$0 \le \tau \le 1$$

souvent en pourcentage %.

Le taux d'avancement est une grandeur sans unité.

- donc la réaction est totale. •Si: $\tau = 1 \implies x_f = x_{max}$
- •Si: $\tau < 1$ \Rightarrow $x_f < x_{max}$ la réaction est limitée.

3) <u>Détermination éxpérimentale du taux d'avancement final :</u>

On introduit dans un bécher un volume V=500cm³ d'eau distillée et on lui ajoute un volume V=1cm³ d'une solution d'acide éthanoïque pure.

On mesure de le pH du mélange à l'aide d'un pH mètre et on obtient : pH=3,1.

La réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau s'écrit:

La densité de l'acide éthanoïque :
$$d=1,05$$

La masse volumique de l'eau : $\rho_{eau} = 1g / cm^3$

La masse molaire de la molécule d'acide éthanoïque: $M_{(CH_3COOH)} = 60 g / mol$

- 1) Déterminer la quantité de matière initiale de l'acide éthanoïque.
- 2) Dresser le tableau d'avancement de la réaction puis déterminer la valeur de l'avancement maximal.
- 4) Déterminer la valeur de l'avancement final. Quelle est votre conclusion.
- 5) Calculer le taux d'avancement final de la réaction.

1) La quantité de matière initiale de l'acide éthanoïque.
$$n_i = \frac{m_i}{M} = \frac{\rho_a \cdot V}{M} = \frac{d \cdot \rho_{eau} \cdot V_a}{M} = \frac{1,05 \times 1g / cm^3 \times 1cm^3}{60} = 1,75 \times 10^{-2} mol$$

Tableau d'avancement de la réaction :

Equation de la réaction		$CH_3COOH + H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$ (aq) (aq) (aq)			
Les états	avancement	n(CH ₃ COOH)	$n(H_2O)$	n(CH ₃ COO ⁻)	n(H ₃ O*)
état initial	0	72 _i	excès	0	0
état de transformation	x	$n_i - x$	excés	х	x
état final	- X _f	$n_i - x_f$	excés	X _f	X _f

Or l'eau est utilisée en excès, CH₃COOH est le réactif limitant. $n_i - x_{\text{max}} = 0$ donc : $x_{\text{max}} = n_i = 1,75.10^{-2} \text{ mol}$

$$n_i - x_{\text{max}} = 0$$
 donc: $x_{\text{max}} = n_i = 1,75.10^{-2} \, \text{mod}$

3) La stabilité du pH du mélange à pH=3,1 indique que la réaction a atteint son état final.

On a:
$$\begin{cases} [H_3O^+]_f = 10^{-pH} \\ [H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V_S} \end{cases}$$
 donc:
$$\frac{x_f}{V_S} = 10^{-pH}$$

d'où:
$$x_f = V_S \cdot 10^{-pH} = (500 + 1) \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-4} \, mol$$
 donc: $x_f = 4 \cdot 10^{-4} \, mol$

On constate que l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal donc l'acide éthanoïque n'a pas complètement disparait à la fin de la réaction.

La quantité de matière de l'acide éthanoïque restante à la fin de la réaction est :

$$n(CH_3COOH) = n_i - n_f = 1.75 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-4} = 1.71 \times 10^{-2} mol$$

Par conséquence la réaction étudiée n'est pas totale, tous les réactifs et les produits sont présents à l'état final malgré que la réaction a cessé d'évoluer, donc la réaction est limitée.

4) Le taux d'avancement final de cette réaction est:

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{4 \times 10^{-4}}{1.75 \times 10^{-2}} = 2.3 \times 10^{-2} = 2.3\%$$
 $\tau < 1$ donc la réaction est limitée.

Cela signifie que seulement 2,3 % des molécules d'acide éthanoïque ont été transformées pour donner leur base conjuguée et H_3O^+ .

IV-Equilibre chimique d'un système chimque:

1)Notion d'équilibre dynamique

Les ions éthanoate CH₃COO réagissent avec les ions oxoniums H₃O⁺ et cette réaction est aussi une réaction limitée.

$$CH_3COO^- + H_3O^+ \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

C'est la réaction inverse de celle de l'acide éthanoïque avec l'eau. Ces deux réactions se produisent en même temps et conduisent à un équilibre chimique qu'on symbolise par deux flèches:

$$CH_3COOH + H_2O$$

$$(aq)$$

$$(l)$$

$$(2)$$

$$CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$(aq)$$

$$(aq)$$

Lorsque l'équilibre chimique est atteint, les quantités de matière des réactifs et des produits ne varient pas et le système n'évolue plus. C'est ce qu'on appelle un état <u>d'équilibre dynamique</u>.

On constate ceci à partir du tableau d'avancement.

Equation de la réaction		$CH_3COOH + H_2O \xrightarrow{CH_3COO} - + H_3O^+$ (aq) (aq) (aq)			
Les états	avancement	n(CH ₃ COOH)	$n(H_2O)$	n(CH ₃ COO ⁻)	$n(H_3O^+)$
état initial	0	$1,75 \times 10^{-2} mol$	excès	0	0
état de transformation	x	$n_i - x$	exces	x	x
état final	$x_f = 4 \times 10^{-4} mol$	$n_i - x_f = 1.71 \times 10^{-2}$	excés	4×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁴

Lorsque l'équilibre dynamique est atteint la réaction apparait comme s'elle n'évolue plus.

Pour toute transformation limitée, l'écriture de l'équation chimique s'écrit avec deux flèches:

Car la transformation est décrite microscopiquement par deux réactions inverses l'une de l'autre.

2) Interpretation microscopique de l'état d'équilibre d'un système : re le système chimique: $A + B \stackrel{(1)}{\rightleftharpoons} C + D$

On considère le système chimique:

$$A + B \stackrel{(1)}{\rightleftharpoons} C + D$$

A l'état initial le système contient les espèces chimiques A et B, la réaction se produit dans le sens (1) avec la vitesse v₁. Au cours du temps l'avancement augmente, par conséquence :

- Les quantités des espèces A et B ainsi que les chocs entre elles diminuent donc diminution de v_1 .
- Les espèces C et D apparaissent et la réaction se produit dans le sens (2) avec la vitesse v₂ leur quantité ainsi que les chocs entre elles augmentent donc augmentation de v_2 .

Lorsque les deux vitesses v_1 et v_2 s'égalisent: le système n'évolue plus. C'est <u>l'état d'équilibre dynamique.</u> Au niveau macroscopique le système ne semble pas évoluer

3) Exercice d'application:

On considère une solution S d'acide benzoïque .L'équation de sa réaction avec l'eau s'écrit:

$$\begin{array}{c|c} C_6H_5COOH + H_2O & \longrightarrow C_6H_5COO^- + H_3O^+ \\ \text{(aq)} & \text{(l)} & \text{(aq)} & \text{(aq)} \end{array}$$

La mesure de sa conductivité a donné la valeur suivante: $\sigma = 36.1 mS / m$

- 1) Dresser le remplissage du tableau d'avancement suivant:
- 2) Donner l'expression de la conductivité σ du mélange réactionnel en fonction de $\lambda_{H_2O^+}$, $\lambda_{C_cH_5COO^-}$, du volume V de la solution et l'avancement final x_f.
 - 3) Déterminer la valeur de l'avancement final de la dissociation de l'acide benzoïque dans l'eau.

On donne:
$$\lambda_{H_2O^+} = 35mS.m^2 / mol$$
 et $\lambda_{C_2H_2COO^-} = 3{,}23mS.m^2 / mol$

4) En déduire les concentrations molaires finales de H₃O⁺ et C₆H₅COO⁻.

5) Calculer le pH de la solution obtenue.

6) Déterminer le taux d'avancement final sachant que la concentration de la solution est : c=1,18.10⁻²mol/L

-----Réponses -----

1) tableau d'avancement:

Equation de la réaction		$C_6H_5COOH + H_2O \longrightarrow C_6H_5COO^- + H_3O^+$ (ω_f) (ω_f) (ω_f)			
Les états	avancement	n(CH ₃ COOH)	$n(H_2O)$	$n(CH_3COO^-)$	$n(H_3O^*)$
état initial	0	n _o	excès	0 _	0
état de transformation	. x	$n_o - \epsilon x$	excés	х	x
état final	- x _f	$n_o - x_f$	exces	X_f	x_f

2) Or la conductivité se mesure lorsque l'état final est atteint :

$$\sigma = \lambda_{(C,H,COO^{-})} \cdot [C_6H_5COO^{-}] + \lambda_{(H,O^{+})} \cdot [H_3O^{+}] \cdot_{f}$$

D'après le tableau d'avancement on a:

$$n(H_3O^+) = n(C_6H_5COO^-) = x_f$$

$$[H_3O^+] = [C_6H_5COO^-] = \frac{x_f}{V} \qquad \Longrightarrow \qquad \sigma = \left(\lambda_{(C,H,COO^-)} + \lambda_{(H,O^+)}\right) \cdot \frac{x_f}{V}$$

donc:
$$[H_3O^+] = [C_6H_5COO^-] = \frac{x_f}{V}$$

$$\Rightarrow \sigma = \left(\lambda_{(C,H,C00^-)} + \lambda_{(H,O^+)} \right) \cdot \frac{x_f}{V}$$

3) l'avancement final de la dissociation de l'acide benzoïque dans l'eau:

$$x_{f} = \frac{\sigma \cdot V}{\langle c_{e}H_{e}coo^{-}\rangle + \lambda_{(H_{3}O^{+})}}$$

$$x_{f} = \frac{36,1.10^{-3}S m^{-1}.50.10^{-6}m^{3}}{(35+3,23).10^{-3}S.m^{2}mol^{-1}} = 4,72.10^{-5} mol$$

4)
$$\left[C_6H_5COO^-\right] = \left[H_3O^+\right] = \frac{x_f}{V} = \frac{4.72.10^{-5} \, mol}{0.05L} = 0.94.10^{-3} \, \text{mol/L}$$

5)
$$pH = -log[H_3O^+] = -log(0.94.10^{-3}) = 3$$
 car le pH se mesure lorsque l'état final est atteint

6)
$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{x_f}{CV} = \frac{4,72 \times 10^{-5}}{1,18 \times 10^{-2} \times 50 \times 10^{-3}} = 0,08 = 8\%$$
 $\tau < 1 \implies 1 \text{a réaction est limitée.}$

Cela signifie que seulement 8 % des molécules d'acide benzoïque ont été transformées pour donner leur base conjuguée et H_3O^+ .