

- Objectifs :**
- Définir un acide ou une base selon Brønsted.
  - Écrire l'équation de la réaction associée à une transformation acido-basique et identifier dans cette équation les deux couples mis en jeu.
  - Connaître la définition du pH pour les solutions aqueuses diluées.
  - Être capable de mesurer la valeur du pH d'une solution aqueuse avec un pH-mètre.
  - Connaissant la valeur de la concentration et du pH d'une solution d'acide, calculer l'avancement final de la réaction de cet acide sur l'eau et le comparer à l'avancement maximal.
  - Connaître la définition du taux d'avancement final et le déterminer à partir d'une mesure.

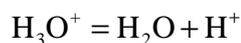
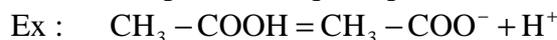
La transformation d'un système chimique est-elle toujours totale ? Existe-t-il des cas où la transformation chimique peut s'effectuer dans les deux sens de l'équation de la réaction ?

## 1. Le pH et sa mesure

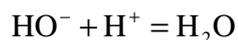
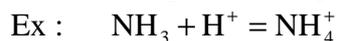
### 1.1. Rappels de la classe de première S

#### 1.1.1. Acides et bases selon Brønsted

Un acide est une espèce chimique capable de céder un proton  $H^+$ .



Une base est une espèce chimique capable de capter un proton  $H^+$ .



#### 1.1.2. Couples acide/base

Deux espèces chimiques constituent un couple acide/base s'il est possible de passer de l'une à l'autre par un transfert de proton  $H^+$ . L'acide et la base d'un couple acide/base sont conjugués l'un de l'autre.

Notation : acide/base écrits dans cet ordre.

Demi-équation acido-basique : acide = base +  $H^+$



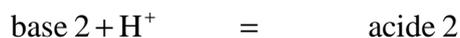
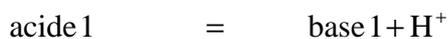
Un ampholyte est une espèce chimique qui peut-être à la fois acide et base ;

Exemple : l'eau qui appartient aux couples  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{HO}_{(aq)}^-$ .

#### 1.1.3. Réaction acido-basique

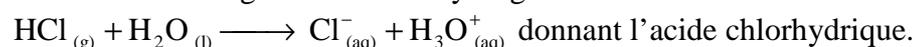
On appelle réaction acido-basique une réaction dans laquelle les réactifs réalisent un transfert de protons  $H^+$ .

Une réaction acido-basique se produit toujours entre un acide et une base appartenant à deux couples acide/base différents.

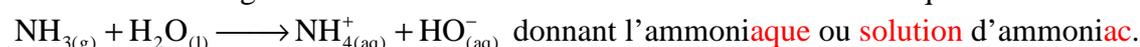


Exemples :

La dissolution du gaz chlorure d'hydrogène dans l'eau est une réaction acido-basique avec l'eau



La dissolution du gaz ammoniac dans l'eau est une réaction acido-basique avec l'eau



Une partie du gaz ne se transforme pas mais se dissous dans la solution.

Réaction entre l'acide éthanoïque et une solution d'ammoniac



## 1.2. Le pH d'une solution

L'ion hydrogène  $H_{(aq)}^+$  réagissant avec une molécule d'eau forme l'ion oxonium  $H_3O^+$ .

### 1.2.1. Définition

$pH = -\log[H_3O^+]$  et par conséquent  $H_3O^+ = 10^{-pH}$ .

$[H_3O^+]$  est ici le nombre sans unité qui mesure la concentration en ions oxonium exprimé en  $mol.L^{-1}$ .

Le pH est une grandeur sans unité.

Cette relation est valable tant que  $[H_3O^+] < 10^{-1}$  ou  $10^{-2} mol.L^{-1}$ .

### 1.2.2. Mesure du pH

Avec du papier pH, une échelle de couleur d'un indicateur coloré ou un pH-mètre électronique correctement étalonné.

## 2. Avancement final d'une réaction

### 2.1. Définition

Certaines réactions chimiques ne sont pas totales, c'est à dire que l'avancement maximal n'est jamais atteint.

L'avancement final  $x_f$  d'une réaction est l'avancement mesuré lorsque plus aucune évolution du système chimique n'est observée. Sa valeur ne peut s'obtenir qu'expérimentalement.

L'avancement maximal  $x_{max}$  d'une réaction est l'avancement de la réaction lorsque le réactif limitant est entièrement consommé.

### 2.2. Mise en évidence expérimentale

On mesure le pH de l'acide chlorhydrique de concentration  $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$  :  $pH = 2$ .

On mesure le pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration  $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$  :  $pH = 2,8$ .

Ces mesures permettent de calculer la concentration  $[H_3O^+]$  qui est égale à  $\frac{x_f}{V}$ .

Pour l'acide chlorhydrique :

état	avancement	HCl	+	H <sub>2</sub> O	→	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+	Cl <sup>-</sup>
E.I.	0 mol	C V		excès		0		0
E.C.T.	x	C V - x		excès		x		x
E.F.	x <sub>f</sub>	CV - x <sub>f</sub>		excès		x <sub>f</sub>		x <sub>f</sub>

$pH = 2 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-2} mol.L^{-1}$  et  $[H_3O^+] = \frac{x_f}{V} = 10^{-2} mol.L^{-1}$  donc  $C - \frac{x_f}{V} = 0 \Leftrightarrow CV - x_f = 0$ .

Il ne reste plus de chlorure d'hydrogène car  $x_f = x_{max}$  : la transformation est totale.

Pour l'acide éthanoïque :

état	avancement	CH <sub>3</sub> COOH	+	H <sub>2</sub> O	→	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
E.I.	0 mol	C V		excès		0		0
E.C.T.	x	C V - x		excès		x		x
E.F.	x <sub>f</sub>	CV - x <sub>f</sub>		excès		x <sub>f</sub>		x <sub>f</sub>

$pH = 2,8 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-2,8} = 1,6 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$  et  $[H_3O^+] = \frac{x_f}{V} = 1,6 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$  donc

$C - \frac{x_f}{V} = 10^{-2} - 1,6 \cdot 10^{-3} = 8,4 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1} \Leftrightarrow CV - x_f > 0$ .

Il reste de l'acide éthanoïque lorsque la transformation chimique atteint son état final  $x_f < x_{max}$  : la transformation n'est pas totale.

Si on ajoute la base conjuguée à une solution :

Pour l'acide chlorhydrique, l'addition d'ion chlorure (chlorure de sodium) ne fait pas varier le pH et on en déduit qu'il n'existe pas de réaction entre les ions chlorure et les ions oxonium  $H_3O^+$ . La réaction inverse de celle du chlorure d'hydrogène ne se produit pas.

L'action du chlorure d'hydrogène sur l'eau est une réaction à sens unique et on indique ceci dans l'équation chimique par une flèche entre les réactifs et les produits.

Pour l'acide éthanoïque, l'addition d'ion éthanoate (éthanoate de sodium) provoque une variation du pH de la solution et on en déduit qu'il existe une réaction entre les ions oxonium et les ions éthanoate (pour le vérifier, ajouter de l'éthanoate de sodium dans de l'acide chlorhydrique).

L'action de l'acide éthanoïque sur l'eau est partielle et il reste encore des réactifs présents dans l'état final car la réaction peut se produire dans les deux sens. La solution obtenue est le siège de deux réactions inverses qui conduisent à un état d'équilibre chimique. Les deux réactions inverses se produisant en même temps, la flèche de l'équation chimique est remplacée par un signe égal.

Donc lorsque l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal, le système chimique est le siège d'un équilibre chimique. Ce cas peut se produire pour tous les types de réactions chimiques.

### 2.3. Taux d'avancement final d'une transformation

Par définition, le taux d'avancement final d'une transformation est le rapport de l'avancement final par

$$\text{l'avancement maximal : } \tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} .$$

Si la transformation est totale  $\tau = 1$ , si la transformation aboutit à un équilibre  $\tau < 1$ .

Dans le cas d'une réaction entre un acide AH et l'eau,  $x_{\text{final}} = n_f(H_3O^+)$  et  $x_{\text{max}} = n_i(AH)$  car l'eau est

toujours en excès (rôle de solvant).  $\tau = \frac{n_f(H_3O^+)}{n_i(AH)} = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C}$ .

La réaction d'un acide sur l'eau est totale si  $10^{-\text{pH}} = C$  ou  $\text{pH} = -\log C$  ou  $[H_3O^+] = C$ .

## 3. Systèmes chimiques en équilibre

### 3.1. Définition

Un système chimique, siège d'une transformation possible, est en équilibre si les concentrations de ses constituants restent constantes au cours du temps. Toutes les espèces chimiques de l'équation sont présentes avec des concentrations constantes.

Cette notion est généralisable aux phases gazeuses.

### 3.2. Modélisation

Toute transformation sera modélisée par une équation de réaction en plaçant entre les réactifs et les produits un signe = (et non plus une flèche).

Le signe = traduit le bilan de matière et la conservation de la charge, mais ne préjuge pas du sens d'évolution du système chimique.

Pour  $A + B = C + D$  :

Si le sens observé correspond à la formation de C et D, on dira que la transformation a lieu dans le sens direct.

Si le sens observé correspond à la disparition de C et D, on dira que la transformation a lieu dans le sens indirect ou inverse.

### 3.3. Interprétation microscopique

Au niveau microscopique, le système qui a atteint son avancement final est le siège de deux réactions opposées, où la quantité de produits formés par l'une est simultanément détruite par l'autre, de telle sorte que la composition en espèces chimiques reste constante : l'équilibre est un état dynamique.