Chapitre 2 : Une transformation non totale d'un système chimique

1. Rappels sur les couples acide/base

1.1 Définitions selon Brønsted

Définition

Un **acide** de Brønsted est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons :

$$\text{Acide} \longrightarrow \text{Base} + \text{H}^+.$$

Une **base** de Brønsted est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs protons :

$$\text{Base} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Acide}.$$

1.1.1 Exemples d'acides et de bases

Espèce	Nature	Écriture associée
Acide butanoïque	Acide	$C_3H_7CO_2H \rightleftharpoons C_3H_7CO_2^- + H^+$
Ion ammonium	Acide	$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$
Ion oxonium	Acide	$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$
Ion butanoate	Base	$C_3H_7CO_2^- + H^+ \rightleftharpoons C_3H_7CO_2H$
Ammoniac	Base	$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$
Ion hydroxyde	Base	$HO^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$

1.2 Couple acide/base

Définition

Un **couple acide/base** est constitué de deux espèces conjuguées qui ne diffèrent que par un proton :

$$\text{Acide} \rightleftharpoons \text{Base} + \text{H}^+.$$

On note conventionnellement le couple sous la forme : Acide/Base.

Couple	Base	Acide	Demi-équation
NH_4^+/NH_3	Ammoniac	Ion ammonium	$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$
HCO_3^-/CO_3^{2-}	Ion carbonate	Ion hydrogénocarbonate	$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$
$CO_2, H_2O/HCO_3^-$	Ion hydrogénocarbonate	Dioxyde de carbone dissous	$CO_2, H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$
HCO_2H/HCO_2^-	Ion méthanoate	Acide méthanoïque	$HCO_2H \rightleftharpoons HCO_2^- + H^+$

1.3 Les couples de l'eau

L'eau appartient aux deux couples : H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^-.

Dans le premier couple, l'eau est une base :

$$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+.$$

Dans le second couple, l'eau est un acide :

$$H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+.$$

Propriété

L'eau peut se comporter comme un acide ou comme une base.
Elle est une espèce **ampholyte** (ou amphotère) acido-basique.

1.4 Réaction acido-basique

Une réaction acido-basique correspond à un transfert de proton entre l'acide d'un premier couple et la base d'un second couple.

$$\text{Acide}_1 \rightleftharpoons \text{Base}_1 + H^+$$
$$\text{Base}_2 + H^+ \rightleftharpoons \text{Acide}_2$$

En additionnant les deux demi-équations :

$$\boxed{\text{Acide}_1 + \text{Base}_2 \rightleftharpoons \text{Base}_1 + \text{Acide}_2}$$

2. pH des solutions aqueuses

2.1 Définition du pH

Définition

Le **pH** est une grandeur sans unité qui quantifie le caractère acide ou basique d'une solution aqueuse diluée :

$$\boxed{pH = -\log\left[\mathrm{H_3O^+}\right]}$$

avec $\left[\mathrm{H_3O^+}\right]$ exprimée en $\mathrm{mol\,L^{-1}}$.
La relation inverse est :

$$\boxed{\left[\mathrm{H_3O^+}\right] = 10^{-pH}}.$$

Cette relation est utilisée pour les solutions suffisamment diluées : $C \leq 1 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$.

2.1.1 Exemples

Concentration en ions oxonium	pH correspondant
$\left[\mathrm{H_3O^+}\right] = 1 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$	$pH = 3$
$\left[\mathrm{H_3O^+}\right] = 7{,}4 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$	$pH \simeq 4,13$
$\left[\mathrm{H_3O^+}\right] \simeq 4{,}17 \times 10^{-7}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$	$pH = 6,38$
$\left[\mathrm{H_3O^+}\right] \simeq 3{,}16 \times 10^{-13}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$	$pH = 12,5$

Propriété

Lorsque le pH augmente, la concentration $\left[\mathrm{H_3O^+}\right]$ diminue.
Une solution est d'autant plus acide que son pH est faible.

2.2 Mesure du pH

Deux méthodes sont couramment utilisées :

— le papier indicateur universel, qui donne une valeur approximative ;

— le pH-mètre étalonné, qui fournit une mesure plus précise, généralement au centième.



3. Transformations chimiques non totales

3.1 Avancement maximal et avancement final

Définition

L'**avancement maximal** $\mathbf{x_{max}}$ est l'avancement atteint si le réactif limitant est entièrement consommé.
L'**avancement final** $\mathbf{x_f}$ est l'avancement mesuré lorsque l'état macroscopique du système n'évolue plus.

— Pour une transformation non totale : $\mathbf{x_f} < \mathbf{x_{max}}$.

— La valeur de x_f est déterminée expérimentalement, par exemple à partir du pH, d'une concentration, d'une masse ou d'une autre grandeur mesurée.

3.2 Taux d'avancement final

Définition

Le **taux d'avancement final** est défini par :

$$\boxed{\tau = \frac{x_f}{x_{max}}}.$$

— Si $\tau = 1$, la transformation est totale.

— Si $0 \leq \tau < 1$, la transformation est non totale, ou limitée.

Application – Comparaison d'un acide fort et d'un acide faible

On considère deux solutions de volume $V = 100\,\text{mL}$ et de concentration identique $C = 1 \times 10^{-2}\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$:

— une solution d'acide chlorhydrique de pH égal à 2 ;

— une solution d'acide éthanoïque de pH égal à 3,4.

Calculer, dans chaque cas, le taux d'avancement final de la réaction avec l'eau et conclure.

Exemple

3.2.1 Solution d'acide chlorhydrique

La réaction est : $HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$.

	$HC\ell$ +	H_2O ⟶		H_3O^+ +	$C\ell^-$
t=0	$1{,}0.10^3$	excès		0	0
t=0	$C.V = 1{,}0.10^3$	excès		0	0
t_f	$1{,}0.10^3 - x_f$	excès		x_f	x_f

La quantité initiale d'acide vaut : $n_0 = C\,V = 10^{-2} \times 0,100 = 1,0 \times 10^{-3}$ mol.
Ainsi : $x_{\max} = 1,0 \times 10^{-3}$ mol.
Comme $pH = 2$: $\left[H_3O^+\right] = 1,0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$.
Donc : $x_f = \left[H_3O^+\right] V = 10^{-2} \times 0,100 = 1,0 \times 10^{-3}$ mol.

$$\boxed{\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = 1}$$

La transformation est totale : l'acide chlorhydrique est un **acide fort** dans l'eau.

3.2.2 Solution d'acide éthanoïque

La réaction est : $CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3CO_2{}^-$.

	CH_3COOH + H_2O ⟶			CH_3COO^- +	H_3O^+
t=0	$C.V = 1{,}0.10^{-3}$	excès		0	0
t_f	$1{,}0.10^{-3} - x_f$	excès		x_f	x_f

On a encore : $x_{\max} = 1,0 \times 10^{-3}$ mol.
Comme $pH = 3,4$: $\left[H_3O^+\right] = 10^{-3,4} \simeq 3,98 \times 10^{-4}\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$.
Alors : $x_f = \left[H_3O^+\right] V = 3,98 \times 10^{-4} \times 0,100 = 3,98 \times 10^{-5}$ mol.

$$\boxed{\tau = \frac{3,98 \times 10^{-5}}{1,0 \times 10^{-3}} = 3,98 \times 10^{-2} \simeq 4\%}$$

La transformation est limitée : l'acide éthanoïque est un **acide faible** dans l'eau.

Remarque

Toutes les réactions chimiques ne sont pas totales. Une transformation limitée se caractérise par $\tau < 1$.

4. Équilibre chimique

4.1 Transformation dans les deux sens

Lors d'une transformation limitée, les réactifs et les produits coexistent à l'état final.

La réaction directe et la réaction inverse se produisent simultanément :

$$\boxed{A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1}.$$

Définition

Un **équilibre chimique** est un état dynamique dans lequel la réaction directe et la réaction inverse sont simultanées et ont la même vitesse.
À l'équilibre et à l'échelle macroscopique, les concentrations restent constantes.

4.2 Interprétation microscopique

À l'équilibre, les espèces continuent à entrer en collision et à réagir. Les produits formés par la réaction directe sont consommés par la réaction inverse au même rythme.

Remarque

Il est faux d'affirmer que les réactions se sont arrêtées à l'équilibre. Elles continuent dans les deux sens, avec des vitesses égales.

5. Application : réaction entre les ions argent et le cuivre

Application – Transformation totale ou limitée ?

On verse $V = 20{,}0\,\text{mL}$ d'une solution de nitrate d'argent telle que :

$$[Ag^+]_0 = [NO_3^-]_0 = 0{,}15\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}.$$

On ajoute $m(\text{Cu}) = 0{,}127\,\text{g}$ de cuivre en poudre. La solution devient bleue et il se forme un dépôt d'argent de masse $m(\text{Ag}) = 0{,}3237\,\text{g}$.
Données :

$$M(\text{Cu}) = 63{,}5\,\text{g}\,\text{mol}^{-1}, \qquad M(\text{Ag}) = 107{,}9\,\text{g}\,\text{mol}^{-1}.$$

La réaction est-elle totale ou limitée ?

Exemple

L'équation de la réaction est : $2\,Ag^+ + Cu \longrightarrow 2\,Ag + Cu^{2+}$.
Les quantités initiales sont :
$n_0(Ag^+) = C\,V = 0,15 \times 20,0 \times 10^{-3} = 3,0 \times 10^{-3}\,\text{mol}$,
$n_0(Cu) = \dfrac{m}{M} = \dfrac{0,127}{63,5} = 2,0 \times 10^{-3}\,\text{mol}$.

	$2\,Ag^+$	+ Cu	→	$2Ag$	Cu^{2+}
Etat initial	3.10^{-3}	2.10^{-3}		0	0
Etat intermédiaire	$3.10^{-3} - 2x$	$2.10^{-3} - x$		$2x$	x
Etat final	$3.10^{-3} - 2x_f$	$2.10^{-3} - x_f$		$2x_f$	x_f

Si Ag^+ est limitant : $3,0 \times 10^{-3} - 2x_{\max} = 0 \quad \Longrightarrow \quad x_{\max} = 1,5 \times 10^{-3}\,\text{mol}$.
Si Cu est limitant : $2,0 \times 10^{-3} - x_{\max} = 0 \quad \Longrightarrow \quad x_{\max} = 2,0 \times 10^{-3}\,\text{mol}$.
Donc : $x_{\max} = 1,5 \times 10^{-3}\,\text{mol}$.
À l'état final : $n(Ag) = 2x_f = \dfrac{m(Ag)}{M(Ag)}$,
soit : $x_f = \dfrac{0,3237}{2 \times 107,9} = 1,5 \times 10^{-3}\,\text{mol}$.
Ainsi : $x_f = x_{\max} \quad \Longrightarrow \quad \tau = 1$.
La transformation est totale.

À retenir

Notion	Résultat essentiel
Couple acide/base	$\text{Acide} \rightleftharpoons \text{Base} + H^+$
Réaction acido-basique	$\text{Acide}_1 + \text{Base}_2 \rightleftharpoons \text{Base}_1 + \text{Acide}_2$
pH	$pH = -\log[H_3O^+]$
Concentration en ions oxonium	$[H_3O^+] = 10^{-pH}$
Taux d'avancement final	$\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$
Transformation totale	$\tau = 1$
Transformation limitée	$0 \leq \tau < 1$
Équilibre chimique	Vitesses directe et inverse égales