

## C04 - Réactions s'effectuant dans les deux sens

### Notion d'équilibre chimique

#### 1. Rappels sur les acides et les bases

##### 1. Acides et bases, définition selon Brønsted :

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

→ L'espèce engendrée est une base.

→ Acide = Base +  $H^+$

Exemples :

- Acide éthanoïque :  $CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$
- Chlorure d'hydrogène :  $HCl = H^+ + Cl^-$

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

→ L'espèce engendrée est un acide.

→ Base +  $H^+$  = Acide

Exemples :

- Ammoniac :  $NH_3 + H^+ = NH_4^+$
- Ion hydroxyde :  $HO^- + H^+ = H_2O$       ou       $HO^- + H_3O^+ = 2 H_2O$

##### 2. Couples et demi-équation acido-basique :

♦ Un couple acide/base est l'ensemble d'un acide et d'une base susceptibles d'échanger un ion hydrogène  $H^+$  selon la demi-équation acido-basique :

→ Acide = Base +  $H^+$

→ Ils sont dits acide et base conjugués.

► Un ampholyte est une espèce chimique qui peut être à la fois acide et base.

##### 3. Equation d'une réaction acide-base :

✓ Une réaction acido-basique résulte de l'action de l'acide  $A_1$  d'un couple acide/base  $A_1/B_1$  sur la base  $B_2$  d'un autre couple acide/base  $A_2/B_2$  :

→  $A_1 = B_1 + H^+$

→  $B_2 + H^+ = A_2$

→  $A_1 + B_2 \rightarrow B_1 + A_2$

Le sens d'écriture de cette demi-équation est inversé.

Il y a transfert de proton de l'acide  $A_1$  à la base  $B_2$ .

Application :

- Pour les couples ci-dessous, écrire la réaction de l'acide sur l'eau.
  - Acide éthanoïque/ion éthanoate.
  - Ion ammonium/ ammoniac.
- Ecrire l'équation des réactions suivantes :
  - Réaction entre ions ammonium et ions éthanoate.
  - Réaction entre l'ammoniac et l'acide éthanoïque.
  - Réaction se produisant quand on mélange une solution d'acide chlorhydrique avec une solution d'hydroxyde de sodium.

**2. Le pH et sa mesure****1. Définition**

- Toutes les solutions aqueuses contiennent des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ . On va donc comparer cette concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Les valeurs de ces concentrations s'étalant sur 15 ordres de grandeur, ne sont pas faciles à manipuler.
- Le chimiste utilise donc une autre grandeur, le **pH** (potentiel Hydrogène), défini comme suit :

**pH = - log<sub>10</sub> [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]**  
ou  
**[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 10<sup>-pH</sup>**

**[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]** : concentration molaire en ions **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**, en mol.L<sup>-1</sup>  
**pH** : pas d'unité,

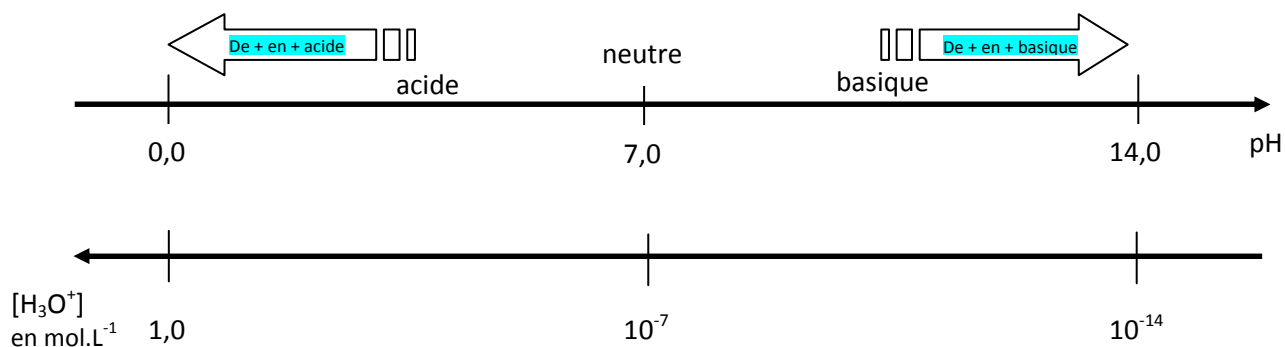
- ◆ Cette définition n'est valable qu'en solutions aqueuses diluées, c'est-à-dire : **[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] < 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>**.
- ◆ **L'échelle des pH d'une solution aqueuse varie de 0 à 14.**

Application :

- Le pH d'un vinaigre est 2,84. Quelle est la concentration molaire volumique des ions oxonium dans ce vinaigre ?
- Une eau savonneuse contient des ions oxonium dont la concentration molaire volumique est  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 8,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ . Quel est son pH ?

## 2. Propriétés fondamentales

- A 25°C :
- Un milieu dont le **pH est inférieur à 7,0** est qualifié d'**acide**.
  - Un milieu dont le **pH est supérieur à 7,0** est dit **basique**.
  - Un milieu est dit **neutre**, si son **pH est égale à 7,0**.



- ✓ Le pH d'une solution varie avec la température.
- ✓ Plus le pH est grand, plus  $[H_3O^+]$  est petit.

## 3. Comment mesure-t-on le pH ?

- ◆ La mesure d'un pH s'effectue avec un **pH-mètre**. La mesure est réalisée avec une sonde (ou électrode) et basée sur une différence de potentiel entre deux solutions (une dans l'appareil fixe et celle dont on veut mesurer le pH). La mesure est donnée avec la précision d'un chiffre après la virgule.
- ◆ On peut également apprécier le pH d'une solution à l'aide de **papier pH**.
- ◆ On peut connaître la nature de la solution (acide, basique ou neutre) en utilisant un **indicateur coloré**. La couleur prise par la solution permet de situer le pH de cette solution.

## 3. Avancement d'une transformation chimique

### 1. Avancement final et avancement maximal

- ★ L'**avancement** d'une transformation chimique est qualifiée de **maximal** si l'un des réactifs disparaît entièrement au cours de la transformation. Ce réactif est qualifié de **réactif limitant**.

- Certaines transformations chimiques entre deux espèces chimiques ne sont **pas totales**. Ces **transformations chimiques** sont dites **limitées**. Aucun des réactifs mis en présence dans le milieu réactionnel ne disparaît entièrement.

- ★ Dans ce cas, l'**avancement final**, noté  $x_f$ , est l'avancement atteint par la transformation lorsque cette dernière est terminée.
- ★ L'**avancement maximal**, noté  $x_{max}$ , est l'avancement théorique atteint par la transformation, en supposant cette dernière totale ou quantitative.

- La valeur de l'avancement final ne peut s'obtenir que de façon expérimentale par la mesure, effectuée directement dans le milieu réactionnel, d'une grandeur liée à une ou à plusieurs espèces présentes.

## 2. Evolution d'une transformation

◆ Au cours d'une transformation chimique limitée, lorsque l'avancement final est atteint, l'**adjonction** d'un supplément d'un **réactif** ou d'un **produit** dans le milieu réactionnel **fait évoluer la transformation** dans un sens ou dans l'autre (*sens direct : vers la droite, sens inverse : vers la gauche*).

◆ C'est la raison pour laquelle, la flèche de l'équation est remplacée par un signe =. Ce signe égal ne présume pas du sens dans lequel s'effectue la transformation.

◆ Une transformation chimique dont **l'avancement final est différent de l'avancement maximal** peut **évoluer dans les deux sens**.

### Application :

1. On introduit dans une fiole jaugée de 1 litre une masse de 6,00g d'acide éthanóique et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Le pH de cette solution à 25 °C, notée  $S_1$ , est alors 2,91. Quel est l'avancement final de la transformation chimique entre l'acide éthanóique et l'eau ? Quelle conclusion en tirer ?
2. La solution précédente est dans son état final. On ajoute quelques gouttes d'acide éthanóique pur à un litre de cette solution  $S_1$ . On constate que son pH a diminué,  $\text{pH} = 2,59$ . Dans quel sens a évolué la transformation ?
3. On ajoute quelques cristaux d'éthanoate de sodium à un litre de la solution  $S_1$  : la variation de volume est alors négligeable. On constate que le pH de la solution a augmenté,  $\text{pH} = 3,92$ . Dans quel sens a évolué la transformation ?

### 3. Taux d'avancement final d'une réaction

Le **taux d'avancement final  $\tau$**  d'une réaction est le rapport de l'avancement final à l'avancement maximal :

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

$\tau$  : nombre sans unité compris entre 0 et 1.

$x_f$  et  $x_{max}$  : exprimés dans la même unité

#### Remarques :

- $\tau$  s'exprime en écriture décimal, mais le plus souvent en %.
- **Lorsque la transformation est totale, l'avancement final atteint l'avancement maximal.**

- Si le taux d'avancement final d'une réaction associée à une transformation est de  **$\tau = 1$** , la transformation est dite **totale**.
- S'il est **inférieur à 1**, la transformation est dite **non totale** ou **limitée**.

#### Application :

On considère une solution d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentration  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Donner l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque sur l'eau.
2. On considère un litre d'acide éthanoïque, calculer l'avancement maximal de la réaction.
3. Le pH de la solution en fin de réaction est  $\text{pH} = 2,6$ . Calculer la valeur de l'avancement final de la réaction.
4. En déduire le taux d'avancement final de la réaction.

## 4. Etat d'équilibre d'un système chimique

### 1. Définition

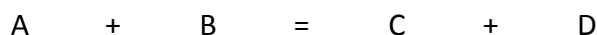
- Une réaction chimique dont l'avancement final est différent de l'avancement maximal semble ne plus évoluer lorsqu'elle atteint son avancement final.
- Mais en fait, comme on l'a vu précédemment, elle peut évoluer dans le sens direct, ou dans le sens inverse par ajout, respectivement de l'un des réactifs ou de l'un des produits.
- On dit que le système, constitué par l'ensemble des réactifs et des produits, a atteint un état d'équilibre, appelé **état d'équilibre dynamique**.
- En **apparence, plus rien ne semble se passer** : en fait, deux réactions se produisent simultanément en sens inverse, ce qui annule leurs effets.

Un **système chimique**, siège d'une transformation possible, est **en équilibre** si les **concentrations de ses constituants restent constantes au cours du temps**.

### 2. Aspect microscopique

On considère la réaction de deux réactifs A et B qui donnent deux produits C et D.

Cette réaction évolue vers un état d'équilibre dynamique :



#### a- Vitesse de réaction et équilibre

- ▶ Pour une température donnée, et un volume donné de réactif, la vitesse de réaction entre A et B est proportionnelle au nombre de chocs efficaces entre les espèces chimiques A et B.  
*Au début de la réaction, il n'y a aucune entité C et D. La vitesse de réaction entre A et B est à son maximum.*
- ▶ *Plus la réaction avance, plus le nombre d'entités A et B diminue et plus le nombre d'entités C et D augmente. Donc la vitesse de réaction entre A et B diminue progressivement et celle entre C et D augmente progressivement.*
- ▶ *Il arrive un moment où les deux vitesses sont égales en valeur absolue. A ce stade, le système n'évolue plus macroscopiquement.  
En réalité et par unité de temps, il se forme autant de A et B qu'il en disparaît. Il en est de même avec C et D.*
- ▶ L'état d'équilibre dynamique du système est atteint.

#### b- Conclusion

**L'état d'équilibre** d'un système chimique **est atteint** lorsque la **vitesse** de réaction **entre les réactifs** est **égale**, en valeur absolue, à la **vitesse** de réaction **entre les produits** de la réaction.