

Chapitre 4

Les deux sens d'une réaction chimique

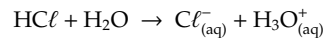
RÉVISION ET RÉSUMÉ

Le pH et sa mesure Le pH est lié à la concentration des ions oxonium H_3O^+ par :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Solution d'acide chlorhydrique Dans une telle solution, on a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = c$.

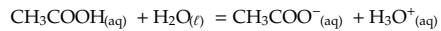
La transformation entre le chlorure d'hydrogène gazeux $\text{HCl}_{(g)}$ et l'eau est **totale** :



On dit que l'acide chlorhydrique est un **acide fort** dans l'eau.

Solution d'acide éthanoïque Dans une telle solution, on a $[\text{H}_3\text{O}^+] < c$.

La transformation entre l'acide éthanoïque et l'eau n'est pas totale :



On dit que l'acide éthanoïque est un **acide faible** dans l'eau.

Équilibre chimique Une transformation non-totale et réversible donne lieu à un équilibre

chimique, c'est-à-dire une situation dans laquelle les réactifs et les produits coexistent à des concentrations fixes, constantes.

On utilise un signe égal (=) ou une double flèche (\rightleftharpoons) pour indiquer l'existence d'un équilibre dans une équation-bilan.

Équilibre dynamique À l'état d'équilibre, il y a constamment des réactifs qui se transforment en produits (sens $\xrightarrow{1}$) et inversement des produits qui se transforment en réactifs (sens $\xleftarrow{2}$).

Les vitesses de ces deux transformations étant *égales*, les concentrations respectives des réactifs et des produits restent constantes et fixes.

Taux d'avancement Le taux d'avancement τ d'une réaction est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal :

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

MOTS CLÉS

| | | | |
|-------|----------|-------------------|---------------------|
| Acide | pH | Avancement final | Équilibre |
| Base | pH-mètre | Taux d'avancement | Réaction réversible |

QUESTIONS

Q1 En prenant deux exemples, expliquer ce que sont un acide fort et un acide faible.

Q2 Reprendre la question précédente en introduisant le taux d'avancement final.

Q3 N°5 p. 114 : **Équilibre dynamique.**

Q4 Comment appelle-t-on une espèce qui est à la fois l'acide d'un couple acide-base et la base d'un autre couple acide-base ?

Q5 Comment qualifie-t-on un système lorsque les quantités de matière des différentes espèces qu'il contient n'évoluent plus ?

Q6 Calculez la concentration molaire des ions H_3O^+ dans une solution d'acide chlorhydrique de pH égal à 2,8, puis dans une solution d'ammoniac $\text{NH}_3_{(aq)}$ de pH égal à 9,2.

Q7 N°13 p. 115 : **pH et concentration**

EXERCICES

N'oubliez pas l'exercice résolu page 113 du livre.

Force des acides

4.1 Préparation de l'acide chlorhydrique

Une solution d'acide chlorhydrique a été obtenue en dissolvant 1,0 L de chlorure d'hydrogène $\text{HCl}_{(g)}$ dans l'eau distillée, de façon à obtenir un volume de solution égal à 1,0 L.

- Écrire l'équation-bilan de la dissolution du chlorure d'hydrogène gazeux dans l'eau.
- Calculez la concentration molaire de cette solution.
- Calculez le pH de cette solution. Justifiez le calcul.

On désire, à partir de la solution précédente, préparer 200 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de pH égal à 2,7.

- Calculez le volume de solution mère à diluer pour réaliser cette préparation.
- Indiquez le mode opératoire et la verrerie nécessaire.

4.2 L'acide bromhydrique

L'acide bromhydrique est une solution de bromure d'hydrogène HBr dans l'eau.

On mesure la conductance d'une solution d'acide bromhydrique de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une cellule conductimétrique constituée de deux électrodes de platine de surface $S = 1,0 \text{ cm}^2$ et distantes d'une longueur $\ell = 1,0 \text{ cm}$.

On trouve $G = 4,28 \text{ mS}$.

- Calculer la conductivité de la solution. Préciser l'unité.
- En déduire la valeur de la concentration molaire des ions H_3O^+ dans la solution. Préciser l'unité.
- Quel est le taux d'avancement final de la réaction du bromure d'hydrogène sur l'eau ?
Conclure : le bromure d'hydrogène est-il un acide fort ou un acide faible ?

Données : Conductivités molaires ioniques :

$$\begin{cases} \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} \\ \lambda_{\text{Br}^-} = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} \end{cases}$$

4.3 L'acide fluorhydrique

L'acide fluorhydrique est une solution de fluorure d'hydrogène HF dans l'eau. Le pH d'une solution S_1 d'acide fluorhydrique, de concentration $c_1 = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, est égal à 2,6.

- La réaction du fluorure d'hydrogène avec l'eau est-elle totale ? Justifier la réponse.
- Comment doit-on écrire l'équation de cette réaction ? L'écrire.
- Calculer son taux d'avancement final.

Solution saturée

4.4 Dissolution du chlorure d'argent

On introduit progressivement du chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$ dans de l'eau. Lorsque le solide ne se dissout plus, on mesure la conductivité de la solution : $\sigma = 0,19 \text{ mS.m}^{-1}$.

- Écrire l'équation de la réaction de dissolution du chlorure d'argent dans l'eau.
- Construire le tableau d'évolution de la réaction en notant V le volume de la solution.
- Calculer les concentrations des espèces ioniques en solution. Peut-on qualifier le chlorure d'argent de solide peu soluble dans l'eau ?

Données : conductivités molaires ioniques :

$$\lambda(\text{Ag}^+) = 6,2 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda(\text{Cl}^-) = 7,6 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

Effet de la dilution

4.5 Modification du taux d'avancement

Une solution S d'acide propanoïque $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ de concentration apportée $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH égal à 3,9.

- Écrire l'équation de la réaction entre l'acide et l'eau.
- Déterminer le taux d'avancement final de cette réaction. Est-elle totale ?
- Par dilution de S , on obtient une solution S' d'acide propanoïque de concentration apportée $c' = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Le taux d'avancement final vaut alors $\tau = 0,40$.

3.a. Dans quel sens a évolué la réaction lors de la dilution ?

3.b. Calculer le pH de la solution S' .

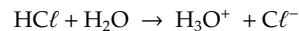
4.6 N°21 p. 116 : Même pH, τ différents

Corrigé 4

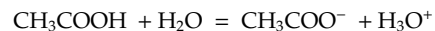
Les deux sens d'une réaction chimique

QUESTIONS

Q1 Un acide fort est un acide qui se dissocie totalement dans l'eau :



Un acide faible est un acide qui ne se dissocie par totalement dans l'eau :



Q2 Pour un acide fort, l'avancement final x_f est égal à l'avancement maximal x_{\max} , donc le taux d'avancement τ vaut 1 :

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

Pour un acide faible, la réaction de dissociation est limitée, donc :

$$x_f < x_{\max} \Rightarrow \tau = \frac{x_f}{x_{\max}} < 1$$

Q3 Réponse c. Les deux vitesses étant égales, ni la réaction directe ni la réaction inverse ne prends le dessus.

Q4 Ampholyte ou amphotère.

Q5 On dit que le système est à l'équilibre.

Q6 Dans les deux cas, il faut appliquer la formule :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Pour la solution acide :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,8} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour la solution basique :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9,2} = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

Q7 Le pH augmente de deux unités lorsque la concentration en ions oxonium est divisée par 100. Définition du pH :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Si on divise la concentration par 100 :

$$-\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{100}\right) = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] + \log 100 = \text{pH} + 2$$

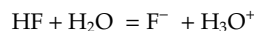
EXERCICES

4.1 Préparation de l'acide chlorhydrique

4.2 L'acide bromhydrique

4.3 L'acide fluorhydrique

a. À priori, on écrit l'équation-bilan comme un équilibre :



On calcule la concentration en ion oxonium à l'aide du pH :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,6} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Si la dissociation de l'acide dans l'eau était totale, on obtiendrait une concentration $c_1 = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour les ions oxonium. Le concentration réelle est inférieure, car la réaction est limitée.

b. Il faut conserver une écriture avec un signe égal, marque de l'équilibre chimique.

c. L'avancement maximal correspond à la dissolution complète :

$$x_{\max} = c_1 V$$

où l'on a noté V le volume de la solution. L'avancement final correspond à la dissolution partielle :

$$x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] V$$

Le taux d'avancement final est le rapport :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] V}{c_1 V} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_1}$$

Application numérique :

$$\tau = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{9,8 \cdot 10^{-3}} = 0,26$$

4.4 Dissolution du chlorure d'argent

4.5 Modification du taux d'avancement

1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

2. Taux d'avancement final :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c}$$

Application numérique :

$$\tau = \frac{10^{-3,9}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 0,13$$

Réaction non-totale, limitée, équilibre.

3. Effet de la dilution.

3.a. Le taux d'avancement a augmenté : la dilution favorise la dissociation de l'acide. C'était prévisible, parce qu'une dilution est un ajout d'eau H_2O , donc un des réactifs, et l'équilibre chimique « modère » cet ajout en se déplaçant dans le sens direct (sens 1).

3.b. On réutilise la formule ci-dessus :

$$\tau' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c'} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \tau' c'$$

Calcul du pH :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(\tau' c')$$

Application numérique :

$$\text{pH} = -\log(0,40 \times 1,0 \cdot 10^{-4}) = 4,4$$

4.6 N°21 p. 116 : Même pH, τ différents

1. Taux d'avancement de la réaction de dissociation d'acide méthanoïque :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c}$$

Application numérique :

$$\tau = \frac{10^{-2,4}}{0,10} = 0,031$$

Réaction non-totale, limitée, équilibre.

2. La réaction étant totale,

$$c = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Application numérique :

$$c = 10^{-2,4} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

3. Calculons la quantité de matière contenue dans $V = 700 \text{ mL}$ de solution :

$$n = cV = 4,0 \cdot 10^{-3} \times 0,700 = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On suppose que le chlorure d'hydrogène est un gaz qui peut être considéré comme parfait. Loi des gaz parfaits :

$$PV_{\text{gaz}} = nRT \Rightarrow V_{\text{gaz}} = \frac{nRT}{P}$$

Application numérique : ne pas oublier de convertir la température en kelvin :

$$V_{\text{gaz}} = \frac{2,8 \cdot 10^{-3} \times 8,314 \times (25 + 273)}{1,0 \cdot 10^5} \\ \Rightarrow V_{\text{gaz}} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

En convertissant en dm^3 ou mL : $V = 69 \text{ mL}$.

4. Le chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) ajouté est sans effet sur le pH ; en revanche, il ne faut pas oublier que cet ajout s'accompagne d'eau.

En ajoutant 100 mL aux 100 mL de solution, on a une dilution par deux, donc la nouvelle concentration apportée d'acide chlorhydrique est de :

$$c' = \frac{c}{2} = \frac{4,0 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Comme l'acide est fort, sa dissociation dans l'eau est totale, $[\text{H}_3\text{O}^+] = c'$ et par suite :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(2,0 \cdot 10^{-3}) = 2,7$$

Le pH a augmenté de 0,3 unités.

★★