

# La transformation d'un système chimique - pH

## 1. Une transformation chimique n'est pas toujours totale et la réaction a lieu dans les deux sens (2H)

### COMPÉTENCES EXIGIBLES

#### CONTENUS

- Introduction du pH et de sa mesure.
- Mise en évidence expérimentale sur une transformation chimique donnée, d'un avancement final différent de l'avancement maximal.
- Symbolisme d'écriture de l'équation de la réaction : le signe égal =.
- État d'équilibre d'un système chimique.
- Taux d'avancement final d'une réaction :  $\zeta = x_{\text{final}}/x_{\text{maximal}}$ .
- Interprétation à l'échelle microscopique de l'état d'équilibre en termes de cinétique : chocs efficaces entre entités réactives d'une part et entités produites d'autre part.

- 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.

**A chercher seul (corrigé)**

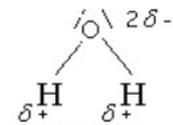
**A faire**

## 1. Définition et mesure du pH

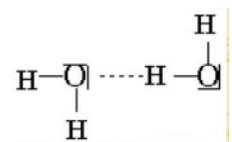
### 1. L'eau solvant

La molécule d'eau a pour formule brute  $H_2O$

La molécule d'eau est une molécule polaire car les liaisons OH sont polarisées



Entre deux molécules d'eau existent des liaisons de faible énergie appelées liaisons hydrogène. Ces liaisons sont responsables des propriétés particulières de l'eau :  $T_{eb}$  élevée, augmentation de volume quand on passe de l'eau (liquide) à la glace(solide)...



On appelle solvant, toute substance liquide qui a la capacité d'en dissoudre une autre  
On appelle soluté, l'espèce chimique, molécule ou ion, dissoute dans le solvant

Le mélange homogène obtenu (soluté + solvant) est appelé solution  
Lorsque le solvant est l'eau, on parle de solution aqueuse.  
Les propriétés de la molécule d'eau en font un bon solvant pour les composés ioniques et moléculaires.

## 2. Le pH des solutions aqueuses

Le pH est une grandeur sans unité qui permet de quantifier le caractère acide d'une solution.

Il est défini à partir de la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ions oxonium) de la solution par la relation:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ soit } [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-\text{pH}}$$

**Remarque:** en réalité on a :  $\text{pH} = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+]/ C^\circ)$  avec  $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  donc rapport sans dimension !!!:  $\log 10^x = x$  ;  $\log a^n = n \log a$  ;  $\log ab = \log a + \log b$

*Exemples:* si  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  alors  $\text{pH} = 3$  si  $\text{pH} = 10$  alors  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$

Validité de la définition: cette relation  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  n'est valable que pour des solutions aqueuses suffisamment diluées c'est à dire :

$$10^{-13} \text{ mol.L}^{-1} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit } 13 > \text{pH} > 1$$

En dehors de ce domaine le pH existe mais n'est pas défini par la relation précédente.  
**quand pH augmente ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  diminue**

On mesure le pH :

- Avec un indicateur coloré : Un indicateur coloré est une substance organique acido-basique présentant deux teintes franchement distinctes qui changent en fonction de la valeur du pH.
- Avec un papier indicateur de pH : C'est un papier imbibé d'un mélange de plusieurs indicateurs colorés puis séché. Quand on dépose une goutte de solution à l'aide d'un agitateur en verre, il prend une couleur que l'on compare avec une échelle de teintes graduée en pH.

Ces deux méthodes sont simples, rapides mais peu précises

- A l'aide d'un pH-mètre : C'est un appareil qui mesure la f.é.m d'une pile constituée de deux électrodes l'une (électrode de référence) ayant un potentiel rédox constant et l'autre (électrode de verre) dont le potentiel est une fonction affine du pH.
- (Remarque : souvent les deux électrodes sont combinées). Une fois étalonné, il fournit une mesure précise du pH à 0,05 unité de pH

**Précision de la mesure du pH:**

Supposons, ce qui est le cas le plus fréquent, que le pH soit connu à 0,05 unité de pH près.

Évaluons sur un exemple l'incertitude relative sur la  $[H_3O^+]$  calculée:

Exemple:  $pH = 3,5 \pm 0,05$

Dans ce cas, l'incertitude relative sur le pH est :  $\frac{\Delta pH}{pH} = \frac{0,05}{3,5} = 1,5\%$

L'incertitude sur la valeur de la  $[H_3O^+]$  est:

pH	3,45	3,5	3,55
$[H_3O^+] = 10^{-pH}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$3,55 \cdot 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$2,82 \cdot 10^{-4}$

$$\text{L'incertitude absolue est } \Delta[H_3O^+] = (3,55 \cdot 10^{-4} - 2,82 \cdot 10^{-4})/2 = 0,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$
$$\text{D'où } [H_3O^+] = 3,16 \cdot 10^{-4} \pm 0,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{L'incertitude relative est } \frac{\Delta[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{0,36 \cdot 10^{-4}}{3,16 \cdot 10^{-4}} = 0,11 \text{ soit } 11\%$$

On évitera donc d'exprimer les concentrations issues de la mesure de pH avec plus de 3 chiffres significatifs.

## 2. Application de la mesure du pH à l'étude d'une transformation chimique

### 1. Notion de couple Acide /Base ; réaction acido basique:

#### Rappel :

- Un couple Acide / Base est constitué par deux espèces conjuguées qui échangent un proton selon le schéma : Acide = Base + H<sup>+</sup>
- Cette demi-équation protonique illustre la théorie de Brönsted des acides et des bases.
- Un acide est une espèce chimique (ion, molécule) susceptible de céder un proton
- Une base est une espèce chimique (ion, molécule) capable de capter un proton

Pour les couples du type AH / A<sup>-</sup> (ex : CH<sub>3</sub>COOH(aq) / CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>(aq) ) on a le schéma AH = A<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>  
(forme acide moléculaire)

Pour les couples du type BH<sup>+</sup> / B (ex : NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(aq) / NH<sub>3</sub> (aq) ) on a le schéma BH<sup>+</sup> = B + H<sup>+</sup>  
(forme acide ionique)

#### Les couples de l'eau :

- Le couple H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> / H<sub>2</sub>O : L'ion hydronium est un acide puisqu'il est capable de céder un proton. Dans ce couple l'eau est la base

- Le couple  $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-(\text{aq})$  : L'ion hydroxyde est une base puisqu'il est capable de capter un proton. Dans ce couple l'eau est l'acide

L'eau peut se comporter à la fois comme un acide ou comme une base est un ampholyte (ou amphotère)

### Réaction acide - base :

**Définition selon Brønsted :** une réaction acide base correspond à un transfert de proton de l'acide d'un couple vers la base de l'autre couple. Une réaction acide base résulte donc de l'interaction entre 2 couples acide/base

## 2. Le pH des solutions aqueuses d'acide éthanoïque:

Que se passe-t-il lorsqu'on mélange de l'acide éthanoïque et de l'eau ?

0,1 mol d'acide éthanoïque pur + 100 mL d'eau

La transformation chimique associée à cette réaction est-elle totale ?

État final attendu:

L'acide éthanoïque est le réactif limitant donc l'état final attendu est :  
 $x_{\max} = 0,010 \text{ mol}$  Or :  
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = x_{\max} / V$  et  $V = 100 \text{ mL}$   
Donc la valeur attendue du pH est :  
 $\text{pH} = 1,0$ .

Equation	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	0,010		∞		0		0
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	$0,010 - x$		∞		$x$		$x$
Quantité de matière attendue dans l'état final (mol)	$0,010 - x_{\max} = 0$		∞		$x_{\max} = 0,010$		$x_{\max} = 0,010$

État final effectif : La mesure du pH dans l'état final donne une valeur proche de 3

Compte tenu des incertitudes sur la mesure du pH, on considère :  $3,0 < \text{pH} < 3,2$

pour la concentration molaire en ions oxonium, on peut écrire :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

et donc  $x_{\text{final}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ .

On constate donc que :  $x_{\text{final}} < x_{\max}$  (avec  $x_{\max} = 0,010 \text{ mol}$ ).

On peut alors compléter le tableau comme suit :

Quantité de matière effective dans l'état final (mol)	$\approx 0,010 - 8 \cdot 10^{-5}$	beaucoup	$\approx 8 \cdot 10^{-5}$	$\approx 8 \cdot 10^{-5}$
---	-----------------------------------	----------	---------------------------	---------------------------

$$\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\max}} \text{ Dans ce cas } \zeta < 8 \cdot 10^{-3} < 1$$

## Conclusion

L'état final est atteint alors que le réactif limitant,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , n'a pas entièrement disparu. L'exploitation des mesures montre que tous les réactifs et produits sont simultanément présents dans l'état final. La transformation n'est donc pas totale  $\zeta < 1$

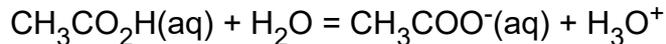
## Interprétation :

Il existe deux réactions inverses l'une de l'autre. Ces deux réactions sont simultanées : en effet les molécules d'acide éthanoïque réagissent avec des molécules d'eau et forment des ions éthanoate et des ions oxonium qui, à leur tour, sont susceptibles de réagir. Il y a donc superposition des deux réactions simultanées :

- une réaction directe :  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$  (1)
- une réaction inverse :  $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$  (2)

Cet état final est appelé état **d'équilibre chimique** ou **équilibre chimique**. Il est caractérisé par la constance des paramètres physiques et chimiques et par la présence simultanée de tous les réactifs et produits dans l'état final. On parle **d'équilibre dynamique** car il est toujours le siège des deux réactions inverses l'une de l'autre et simultanées qui s'effectuent avec des vitesses égales.

L'équation de cette réaction s'écrit alors :



## 3. Comment caractériser une transformation qui n'est pas totale ?

- Avancement :  $x_{\text{final}} < x_{\text{max}}$
- Taux d'avancement : avec  $\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} < 1$