BURHAN

Transformations chimiques qui ont lieu dans les deux sens

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/transformations-chimiques-dans-les-deux-sens/cours

Chapitre	Semestre
Transformations chimiques qui ont lieu dans les deux sens	Semestre 1

Acide et base selon Brønsted

Deux solutions de même concentration

Deux flacons contiennent chacun une solution d'acide, de même concentration apportée $c = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Le premier contient de l'acide chlorhydrique, le second de l'acide éthanoïque.

On plonge tour à tour la sonde d'un pH-mètre dans chaque solution. L'appareil affiche $2{,}00$ pour l'acide chlorhydrique et $3{,}39$ pour l'acide éthanoïque.

> **Devine : Même concentration, deux affichages**
>
> Les deux solutions ont la même concentration apportée, mais les affichages diffèrent. Que peux-tu en conclure ?
>
> **A.** L'écart vient de l'appareil.
>
> **Faux.**
> Le même pH-mètre étalonné mesure les deux solutions : l'écart est réel.
>
> **B.** Les deux acides n'ont pas réagi de la même façon avec l'eau.
>
> **Juste.**
> Juste : à concentration égale, la mesure révèle deux comportements différents.
>
> **C.** Les concentrations apportées ne sont pas égales.
>
> **Faux.**
> La concentration apportée vient de la préparation : elle est la même.
>
> **D.** L'acide éthanoïque ne réagit pas du tout avec l'eau.
>
> **Faux.**
> Rien ne permet de le dire : la mesure montre seulement une différence.
>
> **Correction**
> Le pH-mètre réagit aux ions oxonium $\mathrm{H_3O^+}$. À quantité apportée égale, les deux acides n'en ont pas formé autant. Voyons d'abord ce que fait un acide dans l'eau.

Dans ce chapitre, tu décris les acides et les bases par un échange de proton. Tu mesures un pH et tu en tires la quantité d'ions oxonium formés. Tu découvres ainsi des transformations qui s'arrêtent d'évoluer avant d'avoir consommé tout le réactif limitant.

Un proton cédé, un proton capté

En clair. Le chlorure d'hydrogène HCl est un gaz. Dissous dans l'eau, il donne l'acide chlorhydrique : chaque molécule HCl cède un proton $\mathrm{H^+}$ à une molécule d'eau. Il se forme un ion oxonium $\mathrm{H_3O^+}$ et un ion chlorure $\mathrm{Cl^-}$.

Le proton est un noyau d'hydrogène. Il ne reste jamais seul dans l'eau : une espèce le cède, une autre le capte.

Définition : Acide et base selon Brønsted

Selon Brønsted, un **acide** est une espèce chimique capable de céder au moins un proton $\mathrm{H^+}$.

Une **base** est une espèce chimique capable de capter au moins un proton $\mathrm{H^+}$.

Exemple : Qui cède le proton, qui le capte

- Dans l'eau, HCl cède un proton : c'est un acide. La molécule d'eau qui le capte joue le rôle d'une base.
- L'ammoniac $\mathrm{NH_3}$ peut capter un proton : il devient l'ion ammonium $\mathrm{NH_4^+}$. C'est une base.
- L'acide éthanoïque $\mathrm{CH_3COOH}$ peut céder le proton de son groupe COOH : il devient l'ion éthanoate $\mathrm{CH_3COO^-}$.

Vérifie : Le rôle de l'ion ammonium

L'ion ammonium $\mathrm{NH_4^+}$ peut perdre un proton et redevenir de l'ammoniac. Selon Brønsted, quel est son rôle ?

A. C'est un acide, car il peut céder un proton.
Juste.
Juste : céder un proton, c'est la définition d'un acide.

B. C'est une base, car il vient de l'ammoniac.
Faux.
Il vient d'une base, mais il cède un proton : il joue le rôle d'un acide.

C. Ni l'un ni l'autre, car il porte une charge.
Faux.
Un ion peut être un acide ou une base : la charge ne décide rien.

Correction
$\mathrm{NH_4^+}$ cède un proton et donne $\mathrm{NH_3}$: c'est un acide au sens de Brønsted. Un acide peut être une molécule, un ion positif ou un ion négatif.

Couple acide/base et demi-équation

Rappel : une demi-équation électronique décrit un couple oxydant/réducteur, qui échange des électrons. Ici, c'est un proton qui s'échange. L'acide éthanoïque et l'ion éthanoate ne diffèrent que d'un proton $\mathrm{H^+}$: ce sont les deux formes d'un même couple.

Définition : Couple acide/base et ampholyte

Un acide et la base qu'il forme en cédant un proton constituent un **couple acide/base**, noté acide/base. Pour un couple noté $\mathrm{HA/A^-}$, la **demi-équation acido-basique** s'écrit :

$$\mathrm{HA \rightleftharpoons A^- + H^+}$$

Une espèce qui est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple est un **ampholyte**. L'eau en est un : elle appartient aux couples $\mathrm{H_3O^+/H_2O}$ et $\mathrm{H_2O/HO^-}$.

Exemple : Quatre couples et leurs demi-équations

Couple $\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}$:

$$\mathrm{CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+}$$

Couple $\mathrm{NH_4^+/NH_3}$:

$$\mathrm{NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+}$$

Couple $\mathrm{H_3O^+/H_2O}$:

$$\mathrm{H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+}$$

Couple $\mathrm{H_2O/HO^-}$:

$$\mathrm{H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+}$$

Dans chaque demi-équation, l'acide est à gauche ; sa base et le proton sont à droite.

L'ion hydrogénocarbonate, un ampholyte

Exemple : L'ion hydrogénocarbonate dans deux couples

L'ion hydrogénocarbonate $\mathrm{HCO_3^-}$ est présent dans les eaux minérales. Il peut céder un proton :

$$\mathrm{HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+}$$

Il est alors l'acide du couple $\mathrm{HCO_3^-/CO_3^{2-}}$. Il peut aussi capter un proton :

$$\mathrm{CO_2, H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+}$$

Il est alors la base du couple $\mathrm{CO_2, H_2O/HCO_3^-}$. Acide d'un couple, base d'un autre : c'est un ampholyte, comme l'eau.

À toi : L'ion éthanoate et l'ion ammonium

L'ion éthanoate $\mathrm{CH_3COO^-}$ est-il un acide ou une base ? Écris la demi-équation de son couple. Parmi les couples de cette section, l'ion ammonium est-il un ampholyte ? Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Demande-toi si l'espèce peut céder un proton ou en capter un.
Indice 2
Dans la demi-équation, l'acide s'écrit à gauche ; sa base et le proton à droite.
Indice 3
Point délicat : un ampholyte appartient à deux couples, une fois comme acide, une fois comme base.

Réponse
L'ion éthanoate peut capter un proton : c'est une base, celle du couple $\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}$.

$$\mathrm{CH_3COOH} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3COO^- + H^+}$$

L'ion ammonium n'apparaît que dans le couple $\mathrm{NH_4^+/NH_3}$, comme acide. Ce n'est pas un ampholyte. L'eau et l'ion hydrogénocarbonate, eux, figurent dans deux couples.

Équation d'une réaction acido-basique

Un proton qui passe d'un couple à l'autre

Devine : Le proton de l'acide éthanoïque

On verse une solution d'ammoniac dans une solution d'acide éthanoïque. L'acide éthanoïque cède un proton. Quelle espèce le capte ?

A. L'ion oxonium $\mathrm{H_3O^+}$.

Faux.
$\mathrm{H_3O^+}$ est un acide : il cède un proton, il ne le capte pas.

B. Aucune : le proton reste libre.

Faux.
Un proton ne reste jamais libre dans l'eau.

C. L'ammoniac $\mathrm{NH_3}$.

Juste.
Juste : c'est la base ajoutée ; elle devient $\mathrm{NH_4^+}$.

D. L'ion éthanoate $\mathrm{CH_3COO^-}$.

Faux.
C'est la base formée par l'acide lui-même : le proton passe à une autre espèce.

> **Correction**
> L'acide éthanoïque cède un proton à l'ammoniac, base de l'autre couple. Il se forme l'ion éthanoate et l'ion ammonium. Deux couples interviennent : $\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}$ et $\mathrm{NH_4^+/NH_3}$.

En clair. Une réaction acido-basique met en jeu deux couples. L'acide du premier couple cède un proton ; la base du second couple le capte. Chaque couple apporte sa demi-équation.

Définition : Réaction acido-basique entre deux couples

Une **réaction acido-basique** est un transfert de proton de l'acide d'un couple vers la base d'un autre couple. Avec les couples $\mathrm{acide_1/base_1}$ et $\mathrm{acide_2/base_2}$, son équation s'écrit :

$$\mathrm{acide_1 + base_2 \rightleftharpoons base_1 + acide_2}$$

Elle s'obtient en additionnant les deux demi-équations de façon que le proton $\mathrm{H^+}$ disparaisse : il figure dans les demi-équations, jamais dans l'équation de la réaction.

Additionner deux demi-équations

Méthode : Écrire l'équation d'une réaction acido-basique

1. **Repère les réactifs** : l'acide qui cède le proton, la base qui le capte. Nomme leurs couples.
2. **Écris les deux demi-équations** : celle de l'acide dans le sens où il cède le proton, celle de la base dans le sens où elle le capte.
3. **Additionne-les** : présent à gauche et à droite, le proton s'élimine.
4. **Contrôle** les éléments et les charges, puis indique l'état de chaque espèce.

Exemple : L'acide éthanoïque et l'ammoniac

Couples : $\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}$ et $\mathrm{NH_4^+/NH_3}$.

$$\mathrm{CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+}$$

$$\mathrm{NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+}$$

On additionne ; le proton disparaît :

$$\mathrm{CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + NH^+_{4(aq)}}$$

Contrôle : 2 atomes de carbone, 7 d'hydrogène, 2 d'oxygène et 1 d'azote de chaque côté. Charges : 0 à gauche, $-1+1=0$ à droite.

Attention : Un proton écrit dans l'équation de réaction

✗ Écrire le proton dans l'équation de la réaction :

$$\mathrm{CH_3COOH + NH_3 + H^+} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3COO^- + NH_4^+}$$

✓ Le proton passe directement de l'acide à la base : il figure dans les demi-équations, jamais dans l'équation. Ici, les charges ne seraient même plus conservées : $+1$ à gauche, 0 à droite.

Un acide ou une base face à l'eau

Exemple : L'acide éthanoïque et l'acide chlorhydrique avec l'eau

Avec l'eau, l'acide éthanoïque cède un proton à une molécule d'eau, base du couple $\mathrm{H_3O^+/H_2O}$:

$$\mathrm{CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

Le chlorure d'hydrogène réagit de la même façon :

$$\mathrm{HCl_{(g)} + H_2O_{(\ell)}} \longrightarrow \mathrm{H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}}$$

Le choix de la flèche se justifie par une mesure : c'est l'objet de la section sur l'avancement final.

Exemple : L'ammoniac avec l'eau

L'ammoniac capte un proton cédé par une molécule d'eau. Ici, l'eau est l'acide du couple $\mathrm{H_2O/HO^-}$:

$$\mathrm{NH_{3(aq)} + H_2O_{(\ell)}} \rightleftharpoons \mathrm{NH^+_{4(aq)} + HO^-_{(aq)}}$$

Avec l'acide éthanoïque, l'eau jouait le rôle d'une base ; avec l'ammoniac, elle joue celui d'un acide. C'est son caractère d'ampholyte.

Vérifie : Le couple de l'eau face à l'ammoniac

Dans la réaction de l'ammoniac avec l'eau, à quel couple appartient la molécule d'eau qui réagit ?

A. Au couple $\mathrm{H_3O^+/H_2O}$.

Faux.

Dans ce couple, l'eau est la base : elle capterait un proton. Ici, elle en cède un.

B. Au couple $\mathrm{H_2O/HO^-}$.

Juste.

Juste : l'eau cède un proton et devient l'ion $\mathrm{HO^-}$.

C. Au couple $\mathrm{NH_4^+/NH_3}$.

Faux.

Ce couple est celui de l'ammoniac, pas celui de l'eau.

Correction

L'ammoniac capte le proton : l'eau le cède et devient l'ion hydroxyde $\mathrm{HO^-}$. Elle réagit donc comme l'acide du couple $\mathrm{H_2O/HO^-}$.

Retrouver les couples dans une équation

Pour lire une équation donnée, cherche les paires d'espèces qui diffèrent d'un proton, une de chaque côté. Chaque paire forme un couple. L'espèce qui porte le proton en plus est l'acide du couple.

Vérifie : Les couples d'une équation donnée

On mélange une solution d'acide chlorhydrique et une solution d'ammoniac. L'équation de la réaction s'écrit :

$$\mathrm{H_3O^+_{(aq)} + NH_{3(aq)} \longrightarrow H_2O_{(\ell)} + NH^+_{4(aq)}}$$

Quels sont les deux couples mis en jeu ?

A. $\mathrm{H_3O^+/NH_4^+}$ et $\mathrm{NH_3/H_2O}$

Faux.

Les deux espèces d'un couple ne diffèrent que d'un proton ; ce n'est pas le cas ici.

B. $\mathrm{H_2O/HO^-}$ et $\mathrm{NH_4^+/NH_3}$

Faux.

L'ion $\mathrm{HO^-}$ n'apparaît pas dans l'équation.

C. $\mathrm{H_3O^+/H_2O}$ et $\mathrm{NH_4^+/NH_3}$

Juste.

Juste : $\mathrm{H_3O^+}$ cède un proton et devient $\mathrm{H_2O}$; $\mathrm{NH_3}$ le capte.

D. $\mathrm{H_3O^+/H_2O}$ et $\mathrm{NH_3/NH_4^+}$

Faux.

Le second couple est écrit à l'envers : l'acide se note en premier.

Correction

Chaque couple réunit deux espèces qui diffèrent d'un proton, l'acide noté en premier. $\mathrm{H_3O^+}$ et $\mathrm{H_2O}$ forment le couple $\mathrm{H_3O^+/H_2O}$. $\mathrm{NH_4^+}$ et $\mathrm{NH_3}$ forment le couple $\mathrm{NH_4^+/NH_3}$.

À toi : L'ion ammonium et l'ion hydrogénocarbonate

On mélange une solution d'ions ammonium $\mathrm{NH_4^+}$ et une solution d'ions hydrogénocarbonate $\mathrm{HCO_3^-}$. L'ion ammonium joue le rôle d'acide. Écris les deux demi-équations, puis l'équation de la réaction. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Cherche la base qui capte le proton de l'ion ammonium : c'est l'ion hydrogénocarbonate.
Indice 2
L'ion hydrogénocarbonate capte un proton dans le couple $\mathrm{CO_2, H_2O / HCO_3^-}$.
Indice 3
Point délicat : additionne les demi-équations pour que le proton disparaisse, puis vérifie les charges.

Réponse
Les deux demi-équations :

$$\mathrm{NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+}$$

$$\mathrm{HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons CO_2, H_2O}$$

Leur somme donne l'équation de la réaction :

$$\mathrm{NH_{4(aq)}^+ + HCO_{3(aq)}^- \rightleftharpoons NH_{3(aq)} + (CO_2, H_2O)_{(aq)}}$$

Charges : $+1 - 1 = 0$ à gauche, 0 à droite. Les couples sont $\mathrm{NH_4^+ / NH_3}$ et $\mathrm{CO_2, H_2O / HCO_3^-}$.

pH d'une solution aqueuse et sa mesure

Ce que mesure le pH-mètre

Devine : Une solution diluée dix fois

On dilue dix fois la solution d'acide chlorhydrique : la concentration des ions oxonium passe de $1{,}0 \times 10^{-2}$ à $1{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Le pH-mètre affichait $2{,}00$. Que va-t-il afficher ?

A. $0{,}200$
Faux.
Le pH n'est pas proportionnel à la concentration.

B. $3{,}00$
Juste.
Juste : une concentration divisée par dix augmente le pH d'une unité.

C. $20{,}0$
Faux.
Le pH ne se multiplie pas par dix quand on dilue dix fois.

D. $1{,}00$

Faux.
Le pH diminue quand la concentration en ions oxonium augmente ; ici, elle diminue.

Correction
La concentration passe de 10^{-2} à $10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: l'exposant passe de -2 à -3. Le pH passe de $2{,}00$ à $3{,}00$. Le pH suit l'exposant de la puissance de dix de la concentration.

En clair. Dans les solutions de ce chapitre, la concentration des ions oxonium va de 10^{-1} à $10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ environ. Comparer de tels nombres est malcommode. Le pH les remplace par un nombre simple, lié à l'exposant de la puissance de dix.

Un outil des mathématiques. Le logarithme décimal, noté $\log$, est étudié en mathématiques cette année. Tu en utilises trois propriétés, admises ici :

- $\log 10^{n} = n$ pour tout entier n ;
- si $y = \log x$, alors $x = 10^{y}$;
- la touche $\log$ de la calculatrice donne sa valeur, la touche 10^{x} fait le chemin inverse.

Définition : pH d'une solution aqueuse diluée

Pour une solution aqueuse diluée, le **pH** est défini à partir de la concentration effective des ions oxonium H_3O^+, exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

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

Réciproquement :

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

Le pH est un nombre sans unité. Plus la concentration en ions oxonium est grande, plus le pH est petit. Il se mesure avec un pH-mètre étalonné.

Du pH à la concentration, et retour

Exemple : Les deux solutions de l'entrée du chapitre

- Acide chlorhydrique, $\text{pH} = 2{,}00$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2{,}00} = 1{,}0\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Acide éthanoïque, $\text{pH} = 3{,}39$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3{,}39} = 4{,}1\times10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Dans l'autre sens, une solution où $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2{,}5\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a pour pH $-\log(2{,}5\times10^{-3}) = 2{,}60$.

L'acide éthanoïque a formé environ vingt-cinq fois moins d'ions oxonium que l'acide chlorhydrique.

Chiffres significatifs. Un résultat s'écrit avec autant de chiffres significatifs que la donnée la moins précise. Pour le pH, cette règle se lit sur les décimales. Un pH donné avec deux décimales fournit une concentration à deux chiffres significatifs. Dans l'autre sens, une concentration à deux chiffres significatifs donne un pH à deux décimales.

Attention : Trop de chiffres pour une concentration

✗ « $\mathrm{pH} = 3{,}39$, donc $[\mathrm{H_3O^+}] = 4{,}0738 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. »

✓ Deux décimales au pH donnent deux chiffres significatifs : $[\mathrm{H_3O^+}] = 4{,}1 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Les chiffres en trop ne sont pas mesurés : l'affichage du pH-mètre ne permet pas de les connaître.

Vérifie : Le pH à écrire pour une concentration donnée

Une solution contient $[\mathrm{H_3O^+}] = 5{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Quel pH faut-il écrire ?

A. $\mathrm{pH} = 2{,}30$

Juste.
Juste : $-\log(5{,}0 \times 10^{-3}) = 2{,}30$, arrondi à deux décimales.

B. $\mathrm{pH} = 2{,}3$

Faux.
Deux chiffres significatifs à la concentration demandent deux décimales au pH.

C. $\mathrm{pH} = -2{,}30$

Faux.
Le signe moins de la définition rend le pH positif ici.

D. $\mathrm{pH} = 2{,}301$

Faux.
Trois décimales : plus de précision que la concentration n'en donne.

Correction
$\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}] = -\log(5{,}0 \times 10^{-3}) = 2{,}30$. La concentration a deux chiffres significatifs : le pH garde deux décimales.

Le pH-mètre et son étalonnage

Le montage. Le pH-mètre comporte un boîtier qui affiche le pH et une sonde, reliée au boîtier par un câble. La solution est versée dans un bécher, posé sur un agitateur magnétique. Un barreau aimanté tourne au fond du bécher : la solution reste homogène. La sonde plonge dans la solution sans toucher le barreau.

Avant une série de mesures, on **étalonne** l'appareil avec des solutions étalons dont le pH est connu.

Méthode : Mesurer un pH avec le pH-mètre

1. **Étalonne** l'appareil avec deux solutions étalons, à la température de la salle.
2. **Rince** la sonde à l'eau distillée, puis sèche-la doucement avec un papier absorbant.
3. **Plonge** la sonde dans la solution agitée, sans toucher le barreau, et attends un affichage stable.
4. **Lis** la valeur avec toutes les décimales affichées, puis rince la sonde avant la mesure suivante.

Vérifie : Le rôle du rinçage de la sonde

Pourquoi rince-t-on la sonde à l'eau distillée entre deux mesures ?

A. Pour ramener la sonde à la température de la salle.

Faux.
Le rinçage ne sert pas à régler la température.

B. Pour étalonner l'appareil avant chaque mesure.

Faux.
L'étalonnage utilise des solutions étalons, pas de l'eau distillée.

C. Pour diluer un peu la solution que l'on va mesurer.

Faux.
On sèche la sonde justement pour ne pas diluer la solution.

D. Pour ne pas porter un reste de la solution précédente dans la suivante.

Juste.
Juste : une goutte de la solution précédente fausserait la mesure.

Correction
Une sonde non rincée transporte quelques gouttes de la solution précédente, qui modifient la suivante. On rince à l'eau distillée, puis on sèche doucement pour ne pas diluer.

Lecture et précision d'une mesure

Une mesure, pas une valeur exacte. Un pH-mètre courant affiche deux décimales, mais il n'est juste qu'à $0{,}05$ unité de pH près environ. Un écart de $0{,}05$ sur le pH change la concentration d'un facteur $10^{0{,}05} \approx 1{,}12$, soit environ $12\,\%$. C'est pourquoi une concentration tirée d'un pH garde deux chiffres significatifs, jamais plus.

À toi : Deux conversions entre pH et concentration

Le pH-mètre affiche $2{,}45$ pour une solution d'acide chlorhydrique diluée. Calcule $[\mathrm{H_3O^+}]$. Une autre solution contient $[\mathrm{H_3O^+}] = 8{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$: calcule son pH. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Utilise $[\mathrm{H_3O^+}] = 10^{-\mathrm{pH}}$ et la touche 10^x de la calculatrice.
Indice 2
Pour le pH, utilise $\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}]$, avec la valeur en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.
Indice 3
Point délicat : deux décimales au pH donnent deux chiffres significatifs à la concentration, et inversement.

Réponse
Première solution : $[\mathrm{H_3O^+}] = 10^{-2{,}45} = 3{,}5 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Seconde solution : $\mathrm{pH} = -\log(8{,}0 \times 10^{-4}) = 3{,}10$.

Dans les deux cas, deux décimales au pH répondent à deux chiffres significatifs à la concentration.

Avancement final et avancement maximal

Le tableau d'avancement d'un acide dans l'eau

Devine : Les ions oxonium attendus

On prépare $V = 100{,}0\,\mathrm{mL}$ de la solution d'acide éthanoïque, avec $c = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Si tout l'acide réagissait avec l'eau, quelle serait la concentration des ions oxonium ?

A. $1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$
Juste.
Juste : chaque molécule d'acide qui réagit forme un ion oxonium.

B. $4{,}1 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$
Faux.
C'est la valeur tirée du pH mesuré, pas celle d'une réaction complète.

C. $1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$
Faux.
Tu as repris la quantité d'acide, $1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$: une concentration est une quantité divisée par un volume.

D. $2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$
Faux.
Une molécule d'acide forme un seul ion oxonium, pas deux.

Correction
Si tout l'acide réagissait, on aurait $[\mathrm{H_3O^+}] = c = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, donc un pH de $2{,}00$. Or le pH-mètre affiche $3{,}39$: une partie seulement de l'acide a réagi.

Rappel : le tableau d'avancement suit les quantités de matière, en moles, au cours de la transformation. L'avancement x se mesure en moles. Le réactif limitant fixe l'avancement maximal. Ici, l'eau est le solvant : elle est en très large excès.

Exemple : Tableau d'avancement de l'acide éthanoïque dans l'eau

$$\mathrm{CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

État	Avancement	$\mathrm{CH_3COOH}$	$\mathrm{CH_3COO^-}$	$\mathrm{H_3O^+}$
initial	0	cV	0	0
en cours	x	$cV - x$	x	x
final	x_f	$cV - x_f$	x_f	x_f

L'eau, solvant, est en excès : sa colonne est omise. La quantité initiale d'acide vaut, avec $V = 100{,}0\,\mathrm{mL} = 0{,}1000\,\mathrm{L}$:

$$\begin{aligned} n_0 &= cV \\ &= 1{,}0 \times 10^{-2} \times 0{,}1000 \\ &= 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

L'avancement maximal

Exemple : L'acide, seul réactif limitant

L'eau ne peut pas manquer : le réactif limitant est l'acide. Il serait entièrement consommé si $cV - x_{\max} = 0$:

$$\begin{aligned} x_{\max} &= cV \\ &= 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Avec l'acide chlorhydrique de même concentration et de même volume, on trouve la même valeur, $x_{\max} = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$.

Attention : L'eau prise pour le réactif limitant

✗ « L'eau est un réactif : je compare sa quantité à celle de l'acide pour trouver le limitant. »

✓ L'eau est le solvant, en très large excès : elle n'est jamais limitante.

Seule la quantité d'acide fixe l'avancement maximal : $x_{\max} = cV$. C'est en comparant x_f à cette valeur que l'on conclut.

L'avancement final tiré de la mesure

Exemple : Avancement final des deux solutions

À l'état final, $n_f(\mathrm{H_3O^+}) = x_f$: la quantité d'ions oxonium donne l'avancement final. On la tire du pH : $x_f = [\mathrm{H_3O^+}]_f \cdot V$.

- Acide chlorhydrique, $\mathrm{pH} = 2{,}00$: $x_f = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 0{,}1000 = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$.
- Acide éthanoïque, $\mathrm{pH} = 3{,}39$: $x_f = 4{,}1 \times 10^{-4} \times 0{,}1000 = 4{,}1 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol}$.

Pour l'acide chlorhydrique, $x_f = x_{\max}$. Pour l'acide éthanoïque, $x_f < x_{\max}$: il reste de l'acide.

Définition : Avancement final, avancement maximal et transformation limitée

L'**avancement maximal** $x_{\max}$ est la valeur que prendrait l'avancement si le réactif limitant était entièrement consommé ; il se calcule avec le tableau d'avancement.

L'**avancement final** x_f est la valeur de l'avancement quand le système n'évolue plus ; il se détermine à partir d'une mesure.

- Si $x_f = x_{\max}$, la transformation est **totale** ; son équation s'écrit avec la flèche $\longrightarrow$.
- Si $x_f < x_{\max}$, la transformation est **limitée** : elle a lieu dans les deux sens et son équation s'écrit avec le symbole $\rightleftharpoons$.

Vérifie : La flèche de l'acide éthanoïque

Pour l'acide éthanoïque, $x_f = 4{,}1 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol}$ et $x_{\max} = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$. Comment écrire l'équation de sa réaction avec l'eau ?

A. Avec $\longrightarrow$: la transformation est totale.
Faux.
Une transformation totale atteint $x_{\max}$; ici, x_f est bien plus petit.

B. Avec $\rightleftharpoons$: la transformation est limitée.
Juste.
Juste : $x_f < x_{\max}$, la transformation a lieu dans les deux sens.

C. Avec $\longrightarrow$: l'acide est le limitant.
Faux.
L'acide est bien le limitant, mais il n'est pas entièrement consommé.

Correction
Comme $x_f < x_{\max}$, la transformation est limitée : on écrit le symbole $\rightleftharpoons$ entre réactifs et produits.

$$\mathrm{CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

Une transformation qui a lieu dans les deux sens

Pourquoi tout l'acide ne réagit-il pas ? Les ions éthanoate et oxonium formés réagissent aussi entre eux : ils redonnent de l'acide éthanoïque et de l'eau. La transformation a lieu dans le sens direct et dans le sens inverse. La composition cesse d'évoluer quand les deux sens se compensent. Le symbole $\rightleftharpoons$ rappelle ces deux sens.

Devine : L'allure de l'avancement au cours du temps

Comment évolue l'avancement d'une transformation limitée au cours du temps ?

A. Il monte jusqu'à $x_{\max}$, puis redescend jusqu'à x_f.

Faux.

L'avancement ne passe jamais par $x_{\max}$: le sens inverse agit dès que des produits se forment.

B. Il reste nul, car la réaction se fait dans les deux sens.

Faux.

Le sens direct l'emporte d'abord : l'avancement augmente.

C. Il augmente, puis atteint un palier $x_f < x_{\max}$.

Juste.

Juste : il croît, puis se stabilise sous $x_{\max}$.

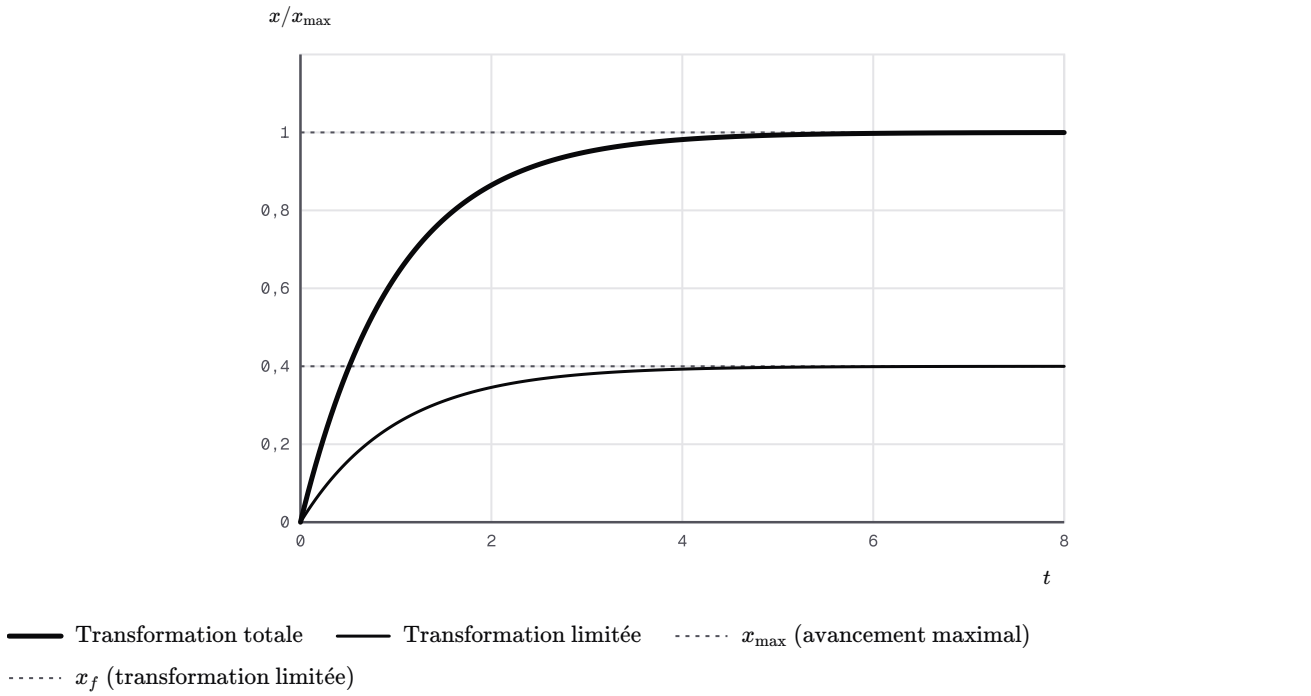
D. Il augmente sans jamais se stabiliser.

Faux.

La composition finit par ne plus évoluer : l'avancement atteint un palier.

Correction

L'avancement part de zéro et augmente. Il se stabilise à x_f, inférieur à $x_{\max}$, quand les deux sens se compensent.



Modèle d'allure de l'avancement x au cours du temps, rapporté à x max : la transformation totale atteint x max, la limitée plafonne plus bas.

Sur la figure, les valeurs ne sont pas mesurées : seule l'allure compte. Les deux courbes atteignent un palier quand le système n'évolue plus. Pour la transformation totale, ce palier est $x_{\max}$. Pour la transformation limitée, il est plus bas : c'est x_f.

À toi : Avancements de 250 mL de la même solution

On prépare $V = 250{,}0\,\text{mL}$ de la même solution d'acide éthanoïque, $c = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; son pH est encore $3{,}39$. Calcule $x_{\max}$ et x_f, puis conclus. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
L'acide est le réactif limitant : $x_{\max} = c\,V$, avec V en litres.
Indice 2
$x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V$, avec $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}}$.
Indice 3
Point délicat : convertis $250{,}0\,\text{mL}$ en $0{,}2500\,\text{L}$ avant de calculer.

Réponse
Avec $V = 0{,}2500\,\text{L}$:

$$\begin{aligned} x_{\max} &= c\,V \\ &= 1{,}0 \times 10^{-2} \times 0{,}2500 \\ &= 2{,}5 \times 10^{-3}\,\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_f &= 10^{-3{,}39} \times 0{,}2500 \\ &= 1{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol} \end{aligned}$$

Comme $x_f < x_{\max}$, la transformation est limitée, comme pour $100{,}0\,\mathrm{mL}$.

Taux d'avancement final

Comparer deux transformations

Devine : La bonne grandeur pour comparer

Deux transformations n'ont pas le même avancement maximal. Pour dire laquelle va le plus loin, que faut-il comparer ?

A. Leurs avancements finals x_f.

Faux.

Un grand volume donne un grand x_f, même si peu d'acide réagit.

B. Leurs avancements maximaux $x_{\max}$.

Faux.

$x_{\max}$ dit ce qui pourrait réagir, pas ce qui réagit.

C. Les volumes des deux solutions.

Faux.

Le volume ne dit rien de la part de l'acide qui a réagi.

D. Le quotient $\dfrac{x_f}{x_{\max}}$ de chacune.

Juste.

Juste : il mesure la part de l'avancement maximal atteinte.

Correction

Le quotient $\dfrac{x_f}{x_{\max}}$ dit quelle part de l'avancement maximal est atteinte à l'état final. Il permet de comparer deux systèmes de tailles différentes.

Définition : Taux d'avancement final

Le **taux d'avancement final** d'une réaction est le quotient de son avancement final par son avancement maximal :

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

C'est un nombre sans unité, tel que $0 < \tau \leq 1$, que l'on peut aussi exprimer en pourcentage. Pour une transformation totale, $\tau = 1$; pour une transformation limitée, $\tau < 1$.

Exemple : Taux d'avancement final des deux solutions de départ

Avec les avancements de la section précédente, pour $V = 100{,}0\,\mathrm{mL}$:

$$\tau_{\mathrm{HCl}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-3}}{1{,}0 \times 10^{-3}} = 1{,}0$$

$$\tau_{\mathrm{CH_3COOH}} = \frac{4{,}1 \times 10^{-5}}{1{,}0 \times 10^{-3}} = 4{,}1 \times 10^{-2}$$

La première transformation est totale. La seconde est limitée, avec $\tau = 4{,}1\,\%$: environ quatre molécules d'acide éthanoïque sur cent ont cédé leur proton.

Le taux d'avancement tiré du pH

Pourquoi le pH suffit-il ? Dans la réaction d'un acide avec l'eau, x_f se lit sur les ions oxonium, donc sur le pH. $x_{\max}$ se lit sur la concentration apportée c. Les deux quantités se calculent dans le même volume V : le volume disparaît du quotient. La relation suivante en découle.

Propriété : Taux d'avancement final de la réaction d'un acide avec l'eau

Un acide HA est introduit dans l'eau avec la concentration apportée c ; la solution a un volume V et son pH est mesuré à l'état final. Si les ions oxonium proviennent uniquement de la réaction de l'acide avec l'eau, alors :

$$x_f = 10^{-\mathrm{pH}} \cdot V$$

$$\tau = \frac{10^{-\mathrm{pH}}}{c}$$

avec V en litres, c en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et x_f en moles.

Démonstration

Étape 1. La réaction de l'acide avec l'eau a pour équation :

$$\mathrm{HA_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

Dans le tableau d'avancement, l'état initial comporte $n_0(\mathrm{HA}) = cV$ et aucun ion $\mathrm{A^-}$ ni $\mathrm{H_3O^+}$; l'eau, solvant, est en large excès.

Étape 2. À l'avancement x, il reste $cV - x$ moles d'acide et il s'est formé x moles d'ions $\mathrm{H_3O^+}$. L'eau ne peut pas être limitante : l'acide l'est, et $cV - x_{\max} = 0$ donne $x_{\max} = cV$.

Étape 3. À l'état final, $n_f(\mathrm{H_3O^+}) = x_f$, donc $x_f = [\mathrm{H_3O^+}]_f \cdot V$. Par définition du pH, $[\mathrm{H_3O^+}]_f = 10^{-\mathrm{pH}}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, d'où $x_f = 10^{-\mathrm{pH}} \cdot V$.

Étape 4. Par définition du taux d'avancement final :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{10^{-\mathrm{pH}} \cdot V}{cV}$$

Le volume se simplifie : $\tau = \dfrac{10^{-\mathrm{pH}}}{c}$.

À retenir : Le geste de la preuve du taux d'avancement

Le geste : exprimer x_f et $x_{\max}$ dans le même volume V, puis simplifier. L'hypothèse clé : les ions oxonium viennent seulement de la réaction de l'acide avec l'eau. Pour l'acide éthanoïque :

$$\tau = \frac{10^{-3{,}39}}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 4{,}1 \times 10^{-2}$$

C'est la valeur trouvée avec le tableau d'avancement.

Vérifie : L'hypothèse de la relation

Dans l'établissement de $\tau = \dfrac{10^{-\mathrm{pH}}}{c}$, quelle hypothèse permet d'écrire $x_f = [\mathrm{H_3O^+}]_f \cdot V$?

A. Tous les ions oxonium viennent de l'acide.

Juste.

Juste : c'est l'hypothèse de l'énoncé, utilisée à l'étape 3 de la preuve.

B. L'eau, solvant, est en très large excès.

Faux.

Cette hypothèse sert à trouver $x_{\max}$, à l'étape 2.

C. La transformation étudiée est totale.

Faux.

La relation vaut que la transformation soit totale ou limitée : ce n'est pas une hypothèse de la preuve.

D. Le volume de la solution vaut un litre.

Faux.

V se simplifie à l'étape 4 : sa valeur n'intervient pas.

Correction

À l'état final, la quantité d'ions oxonium vaut x_f seulement si tous viennent de la réaction de l'acide avec l'eau. On écrit alors $x_f = [\mathrm{H_3O^+}]_f \cdot V$: c'est l'étape 3 de la preuve.

La méthode complète sur un exemple

Méthode : Calculer l'avancement final et le taux d'avancement depuis le pH

1. **Écris** l'équation de la réaction de l'acide avec l'eau.
2. **Dresse** le tableau d'avancement : l'acide est le réactif limitant, donc $x_{\max} = c\,V$.
3. **Calcule** $[\mathrm{H_3O^+}]_f = 10^{-\mathrm{pH}}$, puis $x_f = [\mathrm{H_3O^+}]_f \cdot V$, avec V en litres.

4. **Calcule** $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$ et conclus : totale si $\tau = 1$, limitée si $\tau < 1$.

Exemple : Taux d'avancement final de l'acide méthanoïque

Une solution d'acide méthanoïque, $c = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $V = 100{,}0\,\text{mL}$, a un pH de $2{,}90$.

$$\text{HCOOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$$

État	Avancement	HCOOH	HCOO^-	H_3O^+
initial	0	cV	0	0
final	x_f	$cV - x_f$	x_f	x_f

$x_{\max} = cV = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}$, puis :

$$x_f = 10^{-2{,}90} \times 0{,}1000 = 1{,}3 \times 10^{-4}\,\text{mol}$$

$$\tau = \frac{1{,}3 \times 10^{-4}}{1{,}0 \times 10^{-3}} = 0{,}13$$

$\tau < 1$: la transformation est limitée, avec $\tau = 13\,\%$.

À toi : L'ion ammonium, un acide dans l'eau

Une solution de chlorure d'ammonium apporte des ions ammonium NH_4^+, avec $c = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $V = 100{,}0\,\text{mL}$. Son pH vaut $5{,}63$. Écris l'équation de la réaction de l'ion ammonium avec l'eau, dresse le tableau d'avancement, puis calcule $x_{\max}$, x_f et τ. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1

L'ion ammonium est l'acide du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$; l'eau capte son proton.

Indice 2

$x_{\max} = cV$ et $x_f = 10^{-\text{pH}} \cdot V$, avec $V = 0{,}1000\,\text{L}$.

Indice 3

Point délicat : garde deux chiffres significatifs, car le pH a deux décimales.

Réponse

$$\text{NH}^+_{4(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$$

Tableau d'avancement, l'eau étant en excès :

État	Avancement	NH_4^+	NH_3	H_3O^+
initial	0	cV	0	0

État	Avancement	$\mathrm{NH_4^+}$	$\mathrm{NH_3}$	$\mathrm{H_3O^+}$
en cours	x	$cV - x$	x	x
final	x_f	$cV - x_f$	x_f	x_f

L'ion ammonium est le réactif limitant :

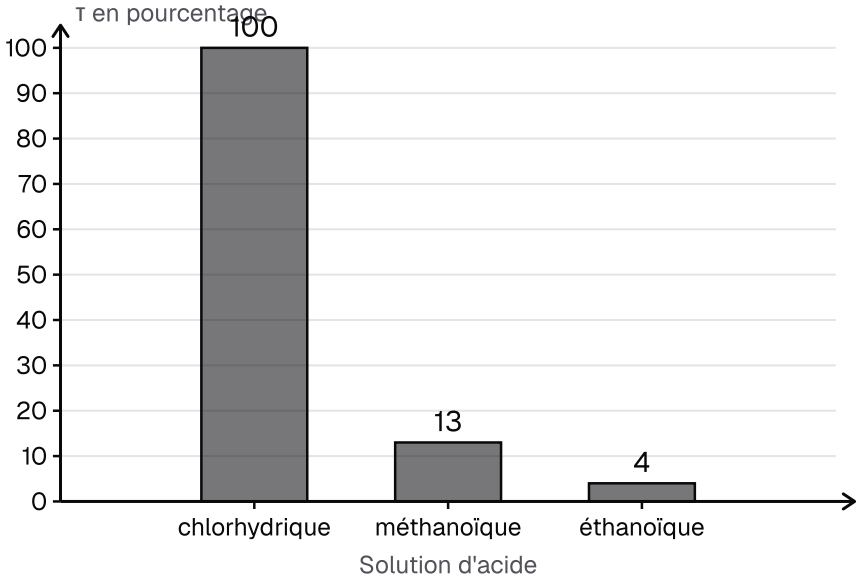
$$\begin{aligned} x_{\max} &= cV \\ &= 1{,}0 \times 10^{-2} \times 0{,}1000 \\ &= 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_f &= 10^{-5{,}63} \times 0{,}1000 \\ &= 2{,}3 \times 10^{-7}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{2{,}3 \times 10^{-7}}{1{,}0 \times 10^{-3}} \\ &= 2{,}3 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

La transformation est très limitée : τ est bien plus petit que 1.

Trois acides à la même concentration



Taux d'avancement final de trois acides de même concentration, en pourcentage arrondi à l'unité, calculés depuis les pH mesurés.

Vérifie : Lecture du diagramme des trois acides

D'après le diagramme, parmi les deux transformations limitées, laquelle va le plus loin ?

A. Celle de l'acide chlorhydrique.

Faux.

Sa transformation est totale, pas limitée.

B. Celle de l'acide éthanoïque.

Faux.

Son taux, environ 4 %, est le plus faible des trois.

C. Celle de l'acide méthanoïque.

Juste.

Juste : environ 13 %, contre environ 4 % pour l'acide éthanoïque.

Correction

Les deux transformations limitées sont celles des acides méthanoïque et éthanoïque. Le taux de l'acide méthanoïque, $13\,\%$, dépasse celui de l'acide éthanoïque, $4{,}1\,\%$: sa transformation va plus loin.

Une observation, pas encore une explication. À la même concentration, des acides différents ont des taux d'avancement finals différents. Les chapitres suivants permettent d'expliquer cet écart.

État d'équilibre et interprétation microscopique

Une composition qui n'évolue plus

Devine : Le pH d'une solution laissée au repos

La solution d'acide éthanoïque reste fermée, à température constante. Une heure plus tard, on mesure de nouveau son pH. Qu'affiche le pH-mètre ?

A. $3{,}39$: la composition n'a pas changé.

Juste.

Juste : l'état final est atteint, les quantités ne varient plus.

B. $2{,}00$: l'acide a fini de réagir.

Faux.

L'acide éthanoïque ne réagit pas en entier : sa transformation avec l'eau est limitée.

C. Une valeur qui continue de croître.

Faux.

La composition ne change plus : le pH reste constant.

D. Une valeur qui continue de baisser.

Faux.

Plus aucune évolution n'est mesurable à l'état final.

Correction

L'état final est atteint très vite. Ensuite, le pH reste $3{,}39$: les quantités de toutes les espèces restent constantes. On dit que le système est dans un **état d'équilibre**.

À l'échelle macroscopique, rien ne bouge : le pH est constant, et les quantités de $\mathrm{CH_3COOH}$, $\mathrm{CH_3COO^-}$ et $\mathrm{H_3O^+}$ aussi. Pourtant, la transformation a lieu dans les deux sens. Les deux sens s'arrêtent-ils, ou continuent-ils en se compensant ?

Les chocs efficaces dans les deux sens

Rappel : une réaction a lieu lors d'un choc efficace entre entités réactives. Plus ces entités sont nombreuses dans un volume donné, plus il y a de chocs efficaces par unité de temps.

Devine : Les chocs du sens inverse au départ

Au départ, la solution ne contient que l'acide et l'eau. Comment évolue le nombre de chocs efficaces entre ions éthanoate et ions oxonium ?

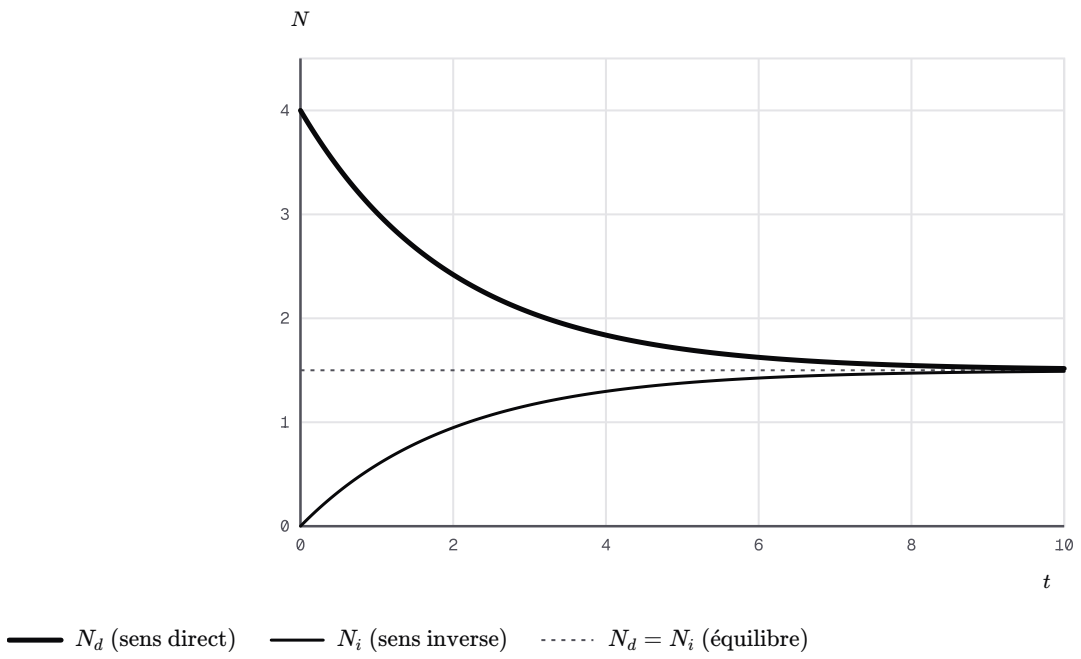
A. Il est maximal au début, puis il diminue.
Faux.
Au début, ces ions sont absents : aucun choc entre eux.

B. Il reste nul, car ces ions ne réagissent pas.
Faux.
Ces ions réagissent entre eux : c'est le sens inverse.

C. Il augmente sans jamais se stabiliser.
Faux.
Il se stabilise quand les quantités cessent d'évoluer.

D. Il part de zéro et augmente.
Juste.
Juste : plus ces ions sont nombreux, plus ils se rencontrent.

Correction
Au départ, ces ions sont absents : le sens inverse n'a pas lieu. Ils se forment, leurs chocs efficaces augmentent, puis leur nombre se stabilise.



Modèle d'allure : nombres de chocs efficaces par unité de temps dans le sens direct (N d) et dans le sens inverse (N i). Ils deviennent égaux.

Dans le sens direct, le nombre de chocs efficaces diminue : l'acide est consommé. Dans le sens inverse, il augmente : les ions se forment. Quand les deux nombres sont égaux, chaque réaction dans un sens est compensée par une réaction dans l'autre. La composition ne change plus.

Propriété : État d'équilibre et interprétation microscopique

Lorsqu'une transformation est limitée, le système atteint un **état d'équilibre** : à l'échelle macroscopique, les quantités de matière des réactifs et des produits n'évoluent plus.

À l'échelle microscopique, la réaction se poursuit dans les deux sens. À l'équilibre, par unité de temps, les chocs efficaces entre réactifs (sens direct) sont aussi nombreux que les chocs efficaces entre produits (sens inverse) : les deux sens se compensent. L'équilibre est **dynamique**.

Un équilibre dynamique

Un modèle admis. Cette description microscopique est un modèle : on l'admet, car elle rend compte des mesures. Elle explique qu'une transformation limitée garde à la fois des réactifs et des produits, en quantités constantes.

Vérifie : Ce qui se passe à l'équilibre

À l'équilibre, la solution d'acide éthanoïque contient des molécules d'acide, des ions éthanoate et des ions oxonium. Que se passe-t-il à l'échelle microscopique ?

A. Plus aucun choc efficace n'a lieu entre les entités.

Faux.
Les entités se rencontrent toujours : la réaction continue.

B. Les deux sens continuent, au même rythme.
Juste.
Juste : les deux sens se compensent, l'équilibre est dynamique.

C. Seul le sens inverse continue, lentement.
Faux.
Le sens inverse seul ferait baisser les quantités d'ions.

D. Seul le sens direct continue, lentement.
Faux.
Le sens direct seul consommerait tout l'acide.

Correction
À l'équilibre, les chocs efficaces continuent dans les deux sens. Ils sont aussi nombreux par unité de temps dans chaque sens : les quantités restent constantes. L'équilibre est dynamique.

Attention : Un équilibre pris pour un arrêt

✗ « Le pH ne change plus : la réaction est terminée. »

✓ La composition ne change plus, mais la réaction continue dans les deux sens, au même rythme.

À l'équilibre, les deux sens se compensent exactement. Une transformation limitée n'est jamais « terminée » : elle est à l'équilibre.

À toi : Une solution d'ammoniac à l'équilibre

Une solution d'ammoniac a atteint son état d'équilibre. Décris cet état à l'échelle macroscopique, puis à l'échelle microscopique. Nomme les espèces qui se rencontrent dans chaque sens. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Écris d'abord l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.
Indice 2
Le sens direct met en jeu $\mathrm{NH_3}$ et $\mathrm{H_2O}$; le sens inverse, $\mathrm{NH_4^+}$ et $\mathrm{HO^-}$.
Indice 3
Point délicat : « rien ne change » vaut pour les quantités, pas pour les chocs.

Réponse

$$\mathrm{NH_{3(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons NH_{4(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-}$$

À l'échelle macroscopique, les quantités de $\mathrm{NH_3}$, $\mathrm{NH_4^+}$ et $\mathrm{HO^-}$ restent constantes.

> À l'échelle microscopique, des molécules $\mathrm{NH_3}$ et $\mathrm{H_2O}$ réagissent : c'est le sens direct. Des ions $\mathrm{NH_4^+}$ et $\mathrm{HO^-}$ réagissent aussi : c'est le sens inverse, avec autant de chocs efficaces par unité de temps.

Le mot du prof. Tu sais maintenant reconnaître un état d'équilibre et l'interpréter. Le chapitre suivant décrit cet état par deux grandeurs nouvelles : le quotient de réaction et la constante d'équilibre.

Déterminer un taux d'avancement par une mesure de pH

L'acide benzoïque, un conservateur

L'acide benzoïque $\mathrm{C_6H_5COOH}$ est un solide blanc, peu soluble dans l'eau. Il sert de conservateur dans certaines boissons. On veut déterminer le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau par une mesure de pH.

Donnée : $M(\mathrm{C_6H_5COOH}) = 122{,}0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$.

Devine : Ce qu'il faut connaître en plus du pH

Pour calculer τ avec la relation $\tau = \dfrac{10^{-\mathrm{pH}}}{c}$, que faut-il connaître en plus du pH ?

A. Le volume de solution versé dans le bécher.

Faux.

Le volume se simplifie dans la relation : il n'intervient pas.

B. La masse molaire de l'eau.

Faux.

L'eau est le solvant : sa quantité n'intervient pas.

C. La concentration apportée c de la solution.

Juste.

Juste : il faut donc préparer la solution avec soin.

D. La température de la salle, seulement.

Faux.

La température compte pour l'étalonnage, mais elle ne remplace pas c.

Correction

La relation demande le pH et la concentration apportée c. La concentration se calcule à partir de la masse d'acide dissoute et du volume de la fiole jaugée.

Préparer la solution et monter la mesure

Exemple : Concentration de la solution préparée

On pèse $m = 0{,}305\,\mathrm{g}$ d'acide benzoïque, introduits dans une fiole jaugée de $500{,}0\,\mathrm{mL}$. On ajoute de l'eau distillée, on agite longtemps jusqu'à dissolution complète, puis on complète au trait de jauge.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0{,}305}{122{,}0} = 2{,}50 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{2{,}50 \times 10^{-3}}{0{,}5000} = 5{,}00 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

Méthode : Montage, protocole, exploitation de la mesure

Montage. Un bécher contient environ $50\,\mathrm{mL}$ de la solution. Il est posé sur un agitateur magnétique ; un barreau aimanté tourne au fond. La sonde du pH-mètre, tenue par une pince, plonge dans la solution sans toucher le barreau.

Protocole. Étalonne le pH-mètre avec deux solutions étalons. Rince et sèche la sonde, plonge-la, attends un affichage stable, puis lis le pH. Recommence deux fois, en rinçant la sonde entre deux lectures.

Exploitation. Fais la moyenne des trois lectures. Calcule $[\mathrm{H_3O^+}]_f$, puis x_f et τ avec le tableau d'avancement. Compare τ à 1 pour conclure.

Les mesures et leur exploitation

Voici trois lectures successives, la sonde étant rincée entre chacune :

Lecture	1	2	3
pH	$3{,}26$	$3{,}28$	$3{,}27$

La moyenne vaut :

$$\mathrm{pH} = \frac{3{,}26 + 3{,}28 + 3{,}27}{3} = 3{,}27$$

Vérifie : L'intérêt de trois lectures

Pourquoi fait-on trois lectures du pH plutôt qu'une seule ?

A. Pour étalonner l'appareil pendant la mesure.
Faux.
L'étalonnage se fait avant, avec des solutions étalons.

B. Pour limiter l'effet d'une lecture isolée un peu fausse.
Juste.
Juste : la moyenne est plus sûre qu'une seule lecture.

C. Pour laisser au solide le temps de se dissoudre.

Faux.

La dissolution se fait avant, dans la fiole jaugée.

Correction

Chaque lecture peut s'écarter un peu de la valeur vraie : sonde mal stabilisée, solution mal agitée. La moyenne de trois lectures limite l'effet d'un écart isolé. Ici, les trois lectures restent à $0{,}01$ près de la moyenne.

Exemple : Équation et tableau d'avancement de l'acide benzoïque

$$\mathrm{C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

État	Avancement	$\mathrm{C_6H_5COOH}$	$\mathrm{C_6H_5COO^-}$	$\mathrm{H_3O^+}$
initial	0	cV	0	0
final	x_f	$cV - x_f$	x_f	x_f

Pour la fiole entière, $V = 0{,}5000\,\mathrm{L}$. L'acide est le réactif limitant :

$$\begin{aligned} x_{\max} &= cV \\ &= 5{,}00 \times 10^{-3} \times 0{,}5000 \\ &= 2{,}50 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Exemple : Avancement final et taux d'avancement de l'acide benzoïque

Avec $\mathrm{pH} = 3{,}27$:

$$\begin{aligned} [\mathrm{H_3O^+}]_f &= 10^{-3{,}27} \\ &= 5{,}4 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_f &= 5{,}4 \times 10^{-4} \times 0{,}5000 \\ &= 2{,}7 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

$$\tau = \frac{2{,}7 \times 10^{-4}}{2{,}50 \times 10^{-3}} = 0{,}11$$

Soit $\tau = 11\,\%$.

Conclusion. $\tau = 0{,}11 < 1$: la transformation de l'acide benzoïque avec l'eau est limitée. Environ une molécule d'acide sur neuf a cédé son proton ; les autres restent sous forme d'acide.

Précision, erreurs et sécurité

Sources d'erreur. Un étalonnage fait à une autre température décale toutes les lectures. Une sonde mal rincée apporte un reste de la solution précédente. Un solide mal dissous rend la concentration réelle plus faible que c.

Précision. Avec une incertitude d'environ $0{,}05$ sur le pH, τ n'est connu qu'à environ $12\,\%$ près : deux chiffres significatifs suffisent.

Sécurité. Porte une blouse et des lunettes : la poudre d'acide benzoïque irrite les yeux. Ne goûte jamais une solution du laboratoire.

À toi : Le calcul fait avec le volume du bécher

Un camarade fait le calcul avec le volume du bécher, $V = 50{,}0\,\text{mL}$, au lieu de celui de la fiole. Calcule $x_{\max}$, x_f et τ avec ce volume. Trouve-t-il le même taux d'avancement final ? Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Convertis : $V = 50{,}0\,\text{mL} = 0{,}0500\,\text{L}$.
Indice 2
Garde $c = 5{,}00 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 5{,}4 \times 10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
Indice 3
Point délicat : les deux avancements changent avec le volume ; regarde ce que devient leur quotient.

Réponse

$$\begin{aligned} x_{\max} &= 5{,}00 \times 10^{-3} \\ &\quad \times 0{,}0500 \\ &= 2{,}50 \times 10^{-4}\,\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_f &= 5{,}4 \times 10^{-4} \\ &\quad \times 0{,}0500 \\ &= 2{,}7 \times 10^{-5}\,\text{mol} \end{aligned}$$

$$\tau = \frac{2{,}7 \times 10^{-5}}{2{,}50 \times 10^{-4}} = 0{,}11$$

Le taux est le même : x_f et $x_{\max}$ sont tous deux divisés par dix. C'est ce que dit la relation $\tau = \dfrac{10^{-\text{pH}}}{c}$, où le volume ne figure pas.

Ce qu'il faut savoir faire.

- reconnaître un acide, une base, un couple et un ampholyte ; écrire une demi-équation ;
- écrire l'équation d'une réaction acido-basique et nommer ses deux couples ;
- passer du pH à la concentration des ions oxonium, avec les bons chiffres significatifs ;
- dresser le tableau d'avancement, calculer $x_{\max}$, x_f et τ, puis conclure ;

- décrire un état d'équilibre aux deux échelles.

Le mot du prof. Pour la réaction d'un acide avec l'eau, une mesure de pH et la concentration apportée suffisent pour savoir si la transformation est totale ou limitée. Garde ce réflexe pour les chapitres qui suivent.

SOURCES

Référentiel BURHAN du chapitre « Transformations chimiques qui ont lieu dans les deux sens » (2bac · pc · physique-chimie)