

# ***Matière en transformation***

## **Chapitre 3 La transformation chimique (1<sup>ère</sup> partie) : généralités et applications**

### **I – Présentation générale**

La chimie : le monde entre  $10^{-10}$  et  $10^{-8}$  m.

Domaines de la chimie fondamentale : structure et transformation

- les objets de la chimie (atomes ions molécules), les écritures de formules, les règles de stabilité.
- Les transformations chimiques, qui consistent en des modifications au niveau des nuages électroniques externes.

La réaction chimique : elle modélise toute transformation observée dont nous sommes convaincus de la nature chimique. Elle peut être vue en tant qu'interprétation (« c'est A qui a réagi avec B pour donner C ») de la transformation observée (« un précipité s'est formé lorsque j'ai mélangé ces deux solutions »)

L'équation de la réaction : elle permet de visualiser la réaction envisagée, on y trouve notamment la stœchiométrie de la réaction, c'est-à-dire les proportions dans lesquelles les réactifs doivent réagir entre eux. On associe volontiers à l'équation de réaction un tableau d'avancement faisant intervenir les quantités effectivement mise en œuvre lors de la réalisation de la transformation.

#### Caractéristiques de la transformation chimique

Une fois les notions précédentes bien assimilées, nous pouvons commencer à nous poser des questions concrètes :

- Cette transformation, elle fonctionne ?
- Comment fonctionne cette transformation ?

Ces questions peuvent être précisées si nous maîtrisons certaines grandeurs :

- Cette transformation est-elle totale ou limitée ? (le réactif limitant est-il, ou non, entièrement consommé ?)
- Cette transformation est-elle toujours « instantanée » ? Que vaut la vitesse de la réaction proposée ?
- Cette transformation se développe-t-elle en une ou plusieurs étapes ?
- ...

Et enfin :

- Sur quels paramètres puis-je travailler pour améliorer ma transformation, c'est-à-dire la rendre rapide, totale, respectueuse de l'environnement et des ressources ?

## II Une transformation chimique a obligatoirement une durée

### 1) Suivis cinétiques (2 TP)

Par conductimétrie, voir séance...  $x(t)$  proportionnel à  $\sigma(t)$ , seuls les produits de la réaction sont des ions.

Par spectrophotométrie, voir séance...  $A(t)$  proportionnelle à la concentration d'un réactif, d'où une expression  $x = f(A)$  un peu plus lourde.

### 2) Réactions lentes, facteurs cinétiques : présentation

#### a) Introduction

Suite au TP de suivi cinétique par conductimétrie, nous pouvons conclure sans ambiguïté : la transformation de chlorure de tertibutyle en tertibutanol a demandé une certaine durée (quelques minutes à température ambiante).

Cette première expérience nous permet donc de considérer le temps comme un paramètre éventuellement important, voire même fondamental lors de l'étude d'une transformation chimique.

Notons toutefois que cela dépend de la catégorie de réaction chimique considérée, ainsi que de la notion, assez relative, de ce que nous décidons d'appeler « réaction lente » :

- Les réactions acide-base en solution aqueuse, consistant en un échange d'ion  $H^+$  entre une espèce donneuse d' $H^+$  (l'acide) et une espèce accepteuse d' $H^+$  (la base), sont très rapides et leur durée sera toujours négligée. Nous considérerons que l'état final d'une réaction acide-base est toujours atteint instantanément.
- Les réactions de la chimie organique (l'hydrolyse de  $Me_3CCl$  en est une) sont en général lentes, du fait qu'elles nécessitent souvent que les réactifs s'approchent les uns des autres de manière très précise, ce qui n'est pas forcément compatible avec une agitation aléatoire (« thermique ») de ces réactifs.
- Les réactions d'oxydo-réduction, donnant lieu à un échange d'électrons entre une espèce donneuse d'électrons (le réducteur) et une espèce accepteuse d'électrons (l'oxydant), peuvent être lentes ou rapides.

#### b) Le temps de demi-réaction

Définition : le temps de 1/2 réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction parvienne à la moitié de sa valeur finale.

Intérêt : la connaissance de  $t_{1/2}$  permet d'avoir une idée de la durée nécessaire à l'achèvement de la transformation étudiée.

En effet, certaines évolutions de l'avancement de la réaction montrent que, lorsque l'on approche de  $x_{max}$ , la réaction devient souvent très lente et que l'on peut attendre longtemps pour passer, par exemple, de  $x = 0,99 \cdot x_{max}$  à  $x = x_{max}$ .

*Voir par exemple le graphe  $x = f(t)$  à  $0^\circ C$  de notre premier suivi cinétique : l'état final de la transformation n'a jamais été atteint, mais  $t_{1/2}$  était manifestement accessible.*

Proposer une valeur du « temps de réaction » n'est donc pas forcément très significatif.

Indiquer la valeur de  $t_{1/2}$  est beaucoup plus clair.

- méthodes de détermination de  $t_{1/2}$  : Exploitation à partir des courbes expérimentales tracées en TP (selon le TP réalisé) où de l'allure de courbes quelconques.

- choix d'une méthode de suivi d'une transformation selon la valeur de  $t_{1/2}$  : suivant la valeur de  $t_{1/2}$ , il faut choisir une méthode de mesure (des concentrations des espèces formées ou consommées par exemple) qui soit rapide par rapport à la transformation étudiée, il faut que le temps de réponse de la méthode de mesure soit très inférieur à  $t_{1/2}$ . *Discussion*

*(voir l'annexe 2 : « suivi des réactions rapides »)*

c) Les paramètres qui influencent la vitesse d'une réaction (les facteurs cinétiques)

*Il s'agit d'une séance d'expériences présentées par le professeur permettant de mettre en évidence un ensemble de résultats. Les élèves disposent d'une feuille de suivi sur laquelle ils doivent proposer descriptions, équations des réactions, interprétations des observations, commentaires et conclusions.*

$\alpha$  – introduction : film (réaction oscillante)

Un film d'introduction montre bien qu'une évolution chimique peut avoir un caractère temporel mesurable et que, par ailleurs elle peut s'avérer complexe. Ce que l'on observe n'est nullement une transformation faisant des sortes d'aller-retour, il y a évolution en permanence dans le sens de formation des produits, mais selon des chemins qui varient...

$\beta$  – Première série d'expériences

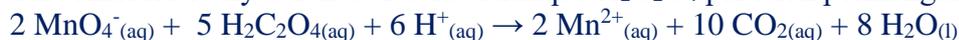
Nous proposons ici quelques expériences mettant en évidence le déroulement lent de certaines transformations chimiques ainsi que les paramètres influençant la vitesse d'une réaction.

Les deux expériences proposées, en plus de mettre en évidence la lenteur des transformations, permettent de dégager deux premiers facteurs cinétiques : la température et la concentration (initiale) des réactifs.

## Fiche élève :

### 1- Influence de la température

On considère l'oxydation de l'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  par l'ion permanganate en milieu acide :



Dans trois béchers, simultanément (à une même date  $t_0$ ), on mélange les réactifs dans les mêmes proportions et aux mêmes concentrations. Dans le bécher n° 1, la température est d'environ  $0^\circ\text{C}$ , dans le bécher n°2, environ  $20^\circ\text{C}$ , dans le n°3, environ  $50^\circ\text{C}$ .

- Ecrire les demi-équations d'oxydo réduction des deux couples Ox / Red mis en jeu.
- Observer l'évolution de la transformation dans chaque bécher, commenter, conclure.

### 2- Influence de la concentration en réactif

Dismutation des ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  en milieu acide.



Dans trois béchers on a réalisé à la même date les mélanges suivants :

- **Bécher n°1** : 50 mL d'une solution de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})$  à  $0,1 \text{ mL.L}^{-1}$  + 5 mL d'acide chlorhydrique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  + 0 mL d'eau déminéralisée.
- **Bécher n°2** : 40 mL d'une solution de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})$  à  $0,1 \text{ mL.L}^{-1}$  + 5 mL d'acide chlorhydrique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  + 10 mL d'eau déminéralisée.
- **Bécher n°3** : 30 mL d'une solution de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})$  à  $0,1 \text{ mL.L}^{-1}$  + 5 mL d'acide chlorhydrique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  + 20 mL d'eau déminéralisée.

- Ecrire les demi-équations d'oxydo réduction des deux couples Ox / Red mis en jeu.
- Observer l'évolution de la transformation dans chaque bécher, commenter, conclure.

### Conclusions (attendues sur CRTP)

*Les transformations chimiques ne sont donc pas instantanées (elles ne peuvent pas l'être si on commence à réfléchir un peu...), le système chimique évolue sur une certaine durée avant d'atteindre son état final. La durée d'une transformation peut s'avérer facilement mesurable (si manifestement elle est de l'ordre de quelques secondes ou quelques minutes, ...)*

*Température et concentration des réactifs sont, en général, des facteurs cinétiques.*

*Si T augmente, la vitesse de la réaction chimique augmente (la transformation se réalise plus rapidement)*

*si  $c_{réac}$  augmente, la vitesse de la réaction chimique augmente... (en général).*

Il existe d'autres facteurs cinétiques, par exemple :

- la surface de contact (voir TP suivi s'apo CCM) entre les réactifs
- l'apport d'un catalyseur.

$\gamma$  – Deuxième série d'expériences (catalyse)

**définition d'un catalyseur : un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans figurer dans l'équation de la réaction.**

(il participe à la réaction, se fixe aux réactifs pour améliorer l'efficacité des chocs entre espèces, pour fragiliser certaines liaisons, mais il y a forcément une phase de la transformation au cours de laquelle il est restitué tel qu'il était au départ)

**Un catalyseur permet donc d'atteindre plus rapidement l'état final de la transformation, mais ne peut aucunement modifier cet état.** (l'effet du catalyseur est le même pour la réaction directe et la réaction inverse)

*Version 2 : Un catalyseur est un composé qui provoque l'accélération d'un processus réactionnel, qui permet d'augmenter la vitesse de réaction. Grace au catalyseur, on atteint l'état final plus vite, mais on ne modifie pas cet état final. Une catalyse est sans effet sur l'équilibre thermodynamique d'une réaction.*

*Elle provoque un abaissement de la barrière d'énergie (d'activation) à franchir, l'effet obtenu étant le même dans les deux sens, pour la réaction directe et la réaction inverse. (c'est pourquoi l'état d'équilibre n'est pas modifié)*

*Cette modification d' $E_a$  s'accompagne donc d'une modification du mécanisme réactionnel (en particulier du nombre d'étapes). Théoriquement, le nouveau processus réactionnel prévoit la restitution du catalyseur qui peut donc être introduit dans le milieu réactionnel en très petite quantité.*

*La réaction catalysée demande globalement moins d'énergie, le chemin réactionnel (le mécanisme) a été modifié. Ex : au lieu d'une seule étape difficile sans catalyseur, on a plusieurs étapes, aucune d'entre elles n'étant difficile. Le catalyseur se fixe sur un des réactifs et modifie la structure de sorte que l'accrochage de l'autre réactif est plus facile (la présence du catalyseur accroché fragilise certaines liaisons, ainsi les chocs sont plus facilement efficaces) ...Puis, à la fin, le catalyseur est décroché, souvent au cours de la constitution de la structure finale d'un des produits.*

Remarques: -La catalyse est un processus très important dans l'industrie.  
-On dit parfois "catalyse positive" (présence d'un catalyseur) et "catalyse négative" (présence d'un inhibiteur).

Nous allons présenter les trois grandes familles de catalyses:

- La catalyse homogène;**
- la catalyse hétérogène;**
- la catalyse enzymatique.**

### **Catalyse homogène**

Le catalyseur, les réactifs, les produits constituent une seule phase. Tout ce qui est extérieur à cette phase (par exemple les parois du réacteur) est sans influence sur la réaction. Nous citerons trois exemples :

- Réaction en phase gazeuse  
*ex :  $2 O_{3(g)} \rightarrow 3 O_{2(g)}$  catalysée par  $Cl_{2(g)}$*
- Catalyse acide-base (phase liquide)  
*ex: hydrolyse d'ester, mutarotation du glucose, ...*
- Catalyse rédox (*le potentiel rédox du couple du catalyseur est intermédiaire entre les potentiels rédox des couples des espèces de la réaction, voir AP*)

**Expérience : décomposition du tartrate double de Na et K par  $H_2O_2$  catalysée par les ions  $Co^{2+}$  (roses).** *L'expérience est réussie si on voit réapparaître le rose de  $Co^{2+}$  en fin d'expérience (restitution du catalyseur).*

### **Catalyse hétérogène**

Le catalyseur et les réactifs constituent des phases différentes. Le cas le plus courant est celui de réactions entre gaz catalysées par un solide ou un liquide. La réaction se fera à la frontière entre les deux phases, à l'interface (gaz-solide, gaz-liquide).

### **Expérience : SEA chloroforme sur toluène catalysée par $AlCl_3$ solide.**

*Supplément à propos des réaction avançant en catalyse hétérogène (nous considérons une réaction entre gaz catalysée par un solide)*

Facteurs influençant la vitesse de la réaction : -la concentration en espèces gazeuses sur le solide  
-la surface spécifique du solide (maximum, bien sur)

Mécanisme des réactions gaz-solide (Langmuir 1916)

*le processus peut être décomposé en cinq étapes (5 séries de comportements)*

- a) diffusion des réactifs sur le catalyseur
- b) adsorption sur le catalyseur
- c) interaction en surface des réactifs adsorbés
- d) désorption des produits
- e) diffusion des produits

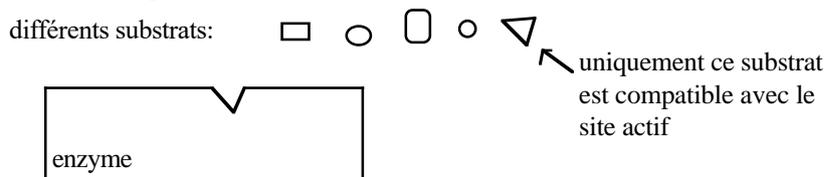
*a) et e) correspondent à des processus physiques (de déplacement de molécule).  
b), c) et d) correspondent à des processus chimiques*

*Comment ça marche ? Disons pour simplifier que les réactifs sont faciles à dissocier une fois adsorbés, physiquement... Langmuir a étudié les phénomènes d'adsorption plus quantitativement, pour les relier aux pressions des gaz présents et donc éventuellement à des expressions de vitesses.*

## Catalyse enzymatique

Des réactions chimiques (dans les systèmes vivants en particulier) sont catalysées par des enzymes. Les enzymes sont des macromolécules qui possèdent un point particulier : le site actif. Sur ce site actif le substrat vient se fixer puis se transformer (soit directement, soit par réaction avec une autre substance).

le mécanisme est intermédiaire entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. On peut en faire la représentation suivante:



Caractéristique d'une telle catalyse:

- spécificité importante ;
- effet cinétique considérable (  $v$  est multipliée par  $10^{11}$  à  $10^{12}$ )

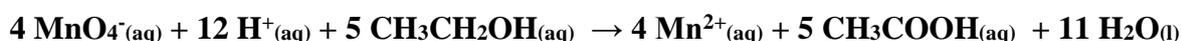
Le substrat est maintenu à la surface de l'enzyme et la molécule S ainsi fixée est activée (réagit mieux). Il y a activation mais aussi orientation (suivant la façon dont la molécule de substrat se fixe)

**Expérience : décomposition de  $H_2O_2$  par la catalase (enzyme présent dans le navet)**

## Annexe 1 : suivis cinétiques par spectrophotométrie

### a) Oxydation de l'éthanol par les ions permanganate, suivi cinétique par des mesures spectrophotométriques

*Equation de la réaction :*



*Mise en œuvre du mélange réactionnel :*

5 mL ( $n_1$  mol) d'éthanol absolu  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (densité 0,79) , 10 mL (excès) d'acide sulfurique à 1 mol.L<sup>-1</sup>, 5 mL ( $n_2$  mol) d'une solution de permanganate de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$ ) à  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

*Suivi cinétique :*

Dès que le dernier réactif est introduit, lancer le chronomètre (manuel, ou bien celui de l'acquisition informatique, selon la méthode choisie), agiter rapidement et transvaser une partie du mélange dans une cuve de spectrophotométrie que l'on installe dans un porte-cuve associé au spectrophotomètre. Procéder alors régulièrement à des mesures d'absorbance en notant bien entendu à chaque fois la date  $t$  (si vous avez opté pour une acquisition informatique, tout se fait automatiquement).

*Exploitation :*

- Calculer les quantités de matière  $n_1$  et  $n_2$  et justifier rigoureusement que l'ion permanganate est le réactif limitant.
- Justifier le choix de la longueur d'onde de travail (530 nm).
- Rappeler la loi de Beer-Lambert reliant absorbance et concentration de l'espèce responsable de l'absorption (définir chaque grandeur intervenant dans la relation et présenter son unité).
- Expliquer la relation entre l'absorbance  $A$  mesurée à la date  $t$  et l'avancement de la réaction mesurée à la date  $t$  :

$$A(t) = \epsilon_{530} \times l \times \frac{n_2 - 4x(t)}{V_{\text{sol}}} \quad (1)$$

- En déduire l'expression :  $x(t) = \frac{1}{4} \left( n_2 - \frac{A(t) \times V_{\text{sol}}}{\epsilon_{530} \times l} \right)$  (2)

*Souci :*

On ne connaît pas la valeur du facteur  $\frac{V_{\text{sol}}}{\epsilon_{530} \times l}$  ...

... Pour le déterminer on va considérer l'état :  $\{t = 0, x = 0, A = A_0\}$ .

Pour connaître la valeur initiale de l'absorbance ( $A_0$ ), correspondant à un avancement nul et donc à l'expression (1) pour  $x = 0$  :  $A_0 = \epsilon_{530} \times l \times \frac{n_2}{V_{\text{sol}}}$ , on peut procéder à une mesure acceptable (à 530 nm) à l'aide du mélange suivant : 15 mL d'eau + 5 mL de la solution de permanganate de potassium.

*Retour (serein) à l'exploitation des mesures :*

Une fois  $A_0$  connue, on peut en déduire la valeur de  $\frac{V_{sol}}{\epsilon_{530} \times l}$  (on rappelle que  $n_2$  est connue) et enfin calculer (ou faire calculer par Regressi) toutes les valeurs de  $x(t)$  à partir de toutes les valeurs de  $A(t)$  mesurées.

On trace  $x = f(t)$

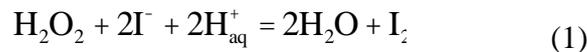
On détermine le  $t_{1/2}$

On est content

## b) Oxydation des ions iodures par le peroxyde d'hydrogène

### Présentation

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydoréduction entre les ions iodure et le peroxyde d'hydrogène en milieu acide :



Cette réaction est **lente** et nous pouvons suivre son **avancement au cours du temps** en mesurant l'absorbance du milieu réactionnel au cours du temps. En effet, parmi les quatre espèces de la réaction, trois sont incolores et une est colorée :  $\text{I}_2$  est jaune -orangé. Il absorbe donc dans la zone complémentaire du domaine de la lumière visible :

dans le bleu vers 450 nm.

La quantité de matière de  $\text{I}_2$  formé correspond à l'avancement de la réaction.

L'allure de la courbe  $A = f(t)$  sera identique à celle de la courbe  $x = f(t)$ .

### Mise en œuvre

On introduit dans un erlenmeyer :

- 10 mL d'acide sulfurique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (pour acidifier le milieu) ;
- 50 mL d'une solution de KI à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'ions  $\text{I}^-$ ) ;
- 14 mL d'eau oxygénée à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ) :  $t = 0 \text{ s}$ , la réaction démarre.
- Verser rapidement une partie du milieu réactionnel dans une cuve spectrophotométrique, installer la cuve dans le spectrophotomètre et lancer l'acquisition (tous les réglages sont fait : choix de la longueur d'onde, choix de la durée entre chaque mesure).
- La courbe se trace seule.

## Annexe 2 : diversité des méthodes de suivi des réactions chimiques

Il nous a semblé évident que pour suivre le déroulement au cours du temps d'une transformation chimique, il fallait procéder à une série de dosages directs d'un produit ou d'un réactif de la réaction et d'exploiter les résultats obtenus (tracé de courbes de quantités de matières en fonction du temps, par exemple).

En fait si l'objectif est toujours d'accéder à des valeurs de concentrations de réactifs ou de produits sans perturber le déroulement de la réaction, les méthodes de détermination sont très variées.

- méthode directe: prélever à intervalles de temps réguliers un volume négligeable du milieu réactionnel et en effectuer un titrage instantané. Ceci convient pour des réactions lentes. on peut éventuellement tremper le système avant de procéder au dosage.

- méthode indirecte: mesurer à des instants donnés dans le milieu réactionnel une grandeur directement reliée à la concentration de réactifs ou de produits.

- pouvoir rotatoire de la solution ;
- absorbance (à longueur d'onde choisie) ;
- pH ;
- pression totale d'un mélange gazeux ;
- indice de réfraction ;
- conductivité électrique ;
- absorbance ;

## Annexe 3 : suivi de réactions rapides

Une réaction rapide est une réaction se faisant en moins d'une seconde, et ça peut aller jusqu'à des durées très courtes ( $10^{-9}$ s). Ce sont par exemple les réactions faisant intervenir des espèces transitoires, des intermédiaires réactionnels (radicaux, carbocations,...).

On comprend aisément que les méthodes classiques d'accès aux valeurs de concentrations ne sont plus utilisables. Il existe donc des techniques spécifiques aux mesures de concentrations au cours de réactions rapides.

Avant les mesures, on essaie d'augmenter le temps de réaction, on diminue la température. Ce choix n'est toutefois pas toujours possible, en particulier dans le cas de réaction biologiques (et c'est justement dans ce domaine que les études cinétiques sont les plus intéressantes).

techniques	$t_{1/2}$ (s)
conventionnelle	$10^3 \rightarrow 1$
écoulement continu ou stoppé	$1 \rightarrow 10^{-3}$
radiolyse flash ou pulsée	$1 \rightarrow 10^{-6}$
RMN	$1 \rightarrow 10^{-5}$
RPE	$10^{-4} \rightarrow 10^{-9}$
saut de pression	$1 \rightarrow 10^{-5}$
saut de température	$1 \rightarrow 10^{-6}$
fluorescence	$10^{-6} \rightarrow 10^{-9}$

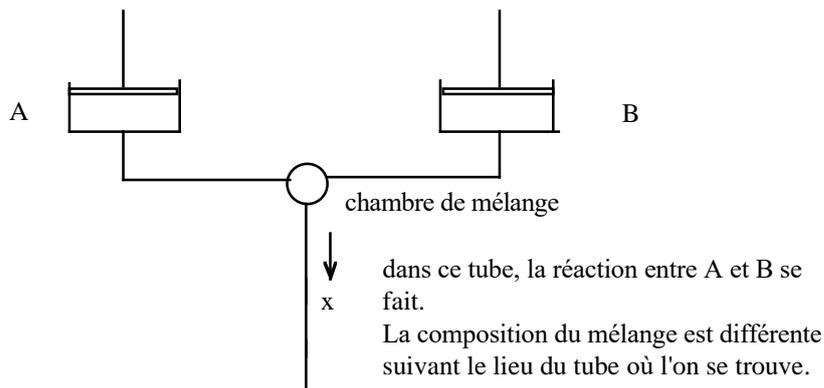
Parmi ces méthodes, il y a:

- 1) les méthodes de perturbations;
- 2) les méthodes de compétitions.

Pour 1), on a un système en équilibre, on le perturbe et on étudie comment il retourne à l'équilibre (il relaxe).

Pour 2), Il y a un phénomène physique qui va faire évoluer le système suivant un mécanisme qui va entrer en compétition avec le mécanisme chimique. On fait des comparaisons,... On peut remonter à la constante d'équilibre.

## Méthodes d'écoulement (flow methods, 1923)



On a:

$$-\frac{d[A]}{dx} = \frac{-d[A]}{dt} \cdot \frac{dt}{dx} \quad \left( \frac{dx}{dt} \text{ est la vitesse du flux en } m \cdot s^{-1} \text{ par exemple} \right)$$

Si on fait une observation à 1 cm de la chambre, cette observation équivaut à un temps de réaction de  $\frac{10^{-2}}{10} = 10^{-3} \text{ s}$

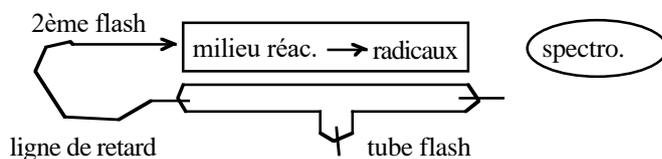
On peut utiliser un écoulement continu ou stoppé (avec un barrage quelque part).

Limites de la méthode:

- turbulences, écoulement non continu, viscosité variable,...Problèmes!
- En phase gazeuse, impossible d'obtenir un écoulement rapide à basse pression.
- On est obligé de disposer de quantités importantes de réactifs.

## Flash photolyse et radiolyse pulsée

Flash photolyse (Worrish et Porter années 50-60): c'est une technique d'analyse des radicaux libres formés grâce à un flash UV. L'analyse se fait par absorption (spectro.).



Il faut déclencher le 2<sup>ème</sup> flash quand le taux de radicaux est assez important et à différents instants après le premier flash. La durée d'un flash est d'environ  $100^m \text{ s}$ .

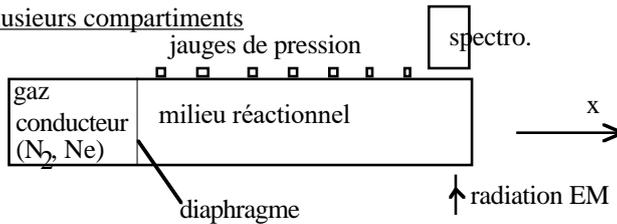
Radiolyse pulsée: on remplace le flash UV par une radiation ionisante (ex: source de rayons X).

## RPE-RMN

Ces techniques permettent de mesurer rapidement des vitesses d'échanges de protons.

## Tubes à onde de choc

tube à plusieurs compartiments



On fait augmenter la pression et à un moment, le gaz va être projeté à très grande vitesse dans le milieu réactionnel ( $v > v_{\text{son}}$ ). Il se produit une compression adiabatique, la température peut augmenter de 5000 K en une microseconde. On mesure alors P en différents points du tube, on en déduit T et on peut ainsi connaître le profil thermique en fonction de la position, on peut remonter à la cinétique... (c'est une technique bien adaptée pour des réactions du genre auto oxydation, décompositions en phases gazeuse).

## Technique des faisceaux moléculaires

Deux faisceaux moléculaires issus de deux fours se rencontrent au niveau d'un détecteur. On étudie les collisions (chocs élastiques, inélastiques entre réactifs), la réaction est vraiment bimoléculaire, cette technique est très propre, très pure.

Evidemment on travaille à pression très faible.

## Techniques de relaxation chimique

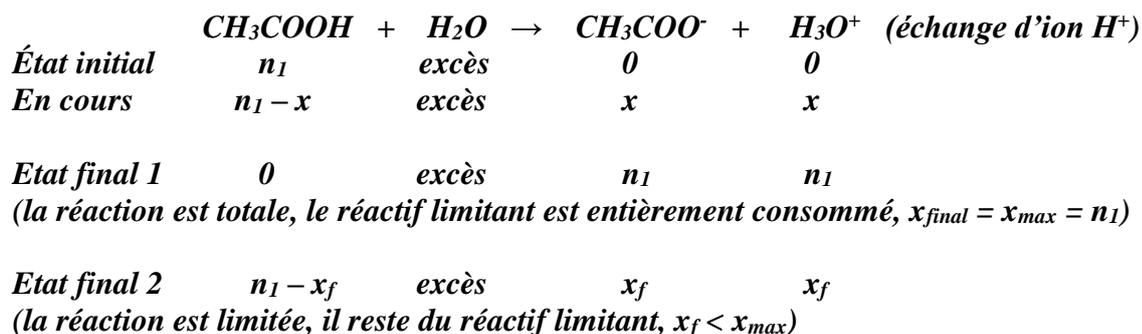
Le système évolue vers l'équilibre et est perturbé par une intervention soudaine (augmentation de P, de T, chocs, ...), il est donc placé hors de l'équilibre. Alors il relaxe, revient vers un nouvel état d'équilibre. On étudie cette relaxation (on trace une courbe de relaxation). A partir de la mesure de  $\bar{t}$ , le temps de relaxation, on déduit k la constante de vitesse de la réaction.

### III La transformation chimique n'est pas forcément totale

#### 1) Qu'est-ce que cela signifie ?

Tout simplement que lorsque l'état final de la transformation est atteint, le réactif limitant n'a pas été entièrement consommé.

Exemple :



« **état final** » : les quantités de matière des espèces liées par la réaction étudiée ne changent plus, restent constantes, plus aucune évolution n'est décelable à notre échelle : l'avancement de la réaction devenu constant, peut être noté  $x_f$ .

« **réactif limitant pas entièrement consommé** » : l'avancement n'atteint pas sa valeur maximum  $x_{\text{max}}$ ,  $x_f < x_{\text{max}}$

Nous allons mettre en œuvre des transformations chimiques :

- Connaissant les quantités apportées de chaque réactif ainsi que la réaction chimique envisagée, nous pourrions prévoir par calcul la valeur de  $x_{\text{max}}$ .
- Puis nous réaliserons des mesures permettant de caractériser l'état final, afin de déterminer la valeur de  $x_f$ .
- Enfin nous comparerons  $x_f$  et  $x_{\text{max}}$ .

**Si  $x_f = x_{\text{max}}$ , la réaction est totale et si  $x_f < x_{\text{max}}$ , la réaction est limitée.**

Limitée par quoi ? Nous finirons bien par l'expliquer...

#### 2) L'exemple des réactions acide-base :

**Réactions consistant en un échange d'ion  $\text{H}^+$ .**

**En solution aqueuse, équation générale :**  $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{B}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{A}^{-}(\text{aq}) + \text{BH}_{(\text{aq})}$

Ce sont des réactions toujours très rapides dans l'eau, ce qui nous permet de considérer que l'état final est atteint instantanément, dès la mise en présence des réactifs.

a) Présentation

- **Espèce chimique acide (ci-dessus, c'est AH) : donneuse d'H<sup>+</sup>**
- **espèce chimique basique (ci-dessus, c'est B<sup>-</sup>) : accepteuse d'H<sup>+</sup>**
- **Couples acide/base :**

Le couple d'espèces AH/A<sup>-</sup> est appelé couple acide/base, on passe de l'une à l'autre et inversement par perte (acide → base) ou gain (base → acide) d'H<sup>+</sup>.

Exemples célèbres : H<sub>2</sub>O/HO<sup>-</sup>      H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O      CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>      HCl/Cl<sup>-</sup>

**Remarque : ampholyte, amphotère :** espèce qui peut jouer les deux rôles, acide ou base, selon les réactifs auxquels elle est confrontée. Le plus célèbre des ampholytes (la plus célèbre des espèces amphotères) : H<sub>2</sub>O (acide du couple H<sub>2</sub>O/HO<sup>-</sup> et base du couple H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O).

Donc :

- Si l'on apporte une espèce acide AH en solution aqueuse, on peut envisager une réaction ac-b avec H<sub>2</sub>O (qui jouera le rôle de base) avec formation d'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>
  - Si l'on apporte une espèce basique A<sup>-</sup> en solution aqueuse, on peut envisager une réaction ac-b avec H<sub>2</sub>O (qui jouera le rôle d'acide) avec formation d'ion HO<sup>-</sup>
- (écriture des équations de réaction)

**b) Le pH des solutions aqueuses**

**Présentation**

Le pH est une grandeur qui permet d'indiquer si un milieu est acide ou basique. Pour les solutions aqueuses à 25 °C, un pH < 7 caractérise une solution acide, un pH > 7 une solution basique et un pH = 7 une solution neutre.

Que trouve-t-on derrière cette notion apparemment simple et accessible ?

**Les milieux acides et basiques**

Adaptons à notre cadre (la chimie) les trois termes présentés dans le titre.

“milieu”                      les solutions aqueuses  
“acide”                      ça pique !... Mais ce n'est qu'un point de vue macroscopique.

Les espèces chimiques responsables de l'acidité d'un milieu – on les appellera désormais les espèces acides ou les acides - ont une propriété commune, elles ont facilement tendance à se débarrasser d'une partie de leur structure : un ion H<sup>+</sup>. On peut donc les noter AH et considérer qu'elles peuvent se transformer en A<sup>-</sup>. Mais attention, pour qu'un acide libère son H<sup>+</sup>, il faut qu'il ait en face une espèce susceptible de fixer ce H<sup>+</sup> : une base.

Il se trouve que l'ion H<sup>+</sup> est très soluble dans l'eau, parce qu'il se fixe facilement sur la molécule H<sub>2</sub>O pour former H<sub>3</sub>O<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> l'ion oxonium. Dans ces conditions, l'eau (solvant) a joué le rôle de base.

**Le pH est justement défini en lien étroit avec la concentration en ions oxonium :**

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \quad \text{ou} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

(les touches « log » et « 10<sup>x</sup> » sont disponibles sur la calculatrice, donc pas de souci)

- **“basique”**

cette notion se définit en opposition à la précédente. Une espèce chimique est basique si elle a facilement tendance à raccrocher un ion  $H^+$ . On peut la noter  $B^-$  et considérer alors qu'elle peut se transformer en  $BH$  en fixant  $H^+$ .

Une solution aqueuse basique contient donc très peu d'ions  $H^+_{(aq)}$  (ou  $H_3O^+_{(aq)}$ ) car ils ont été fixés par l'espèce basique qui a été apportée dans cette solution.

D'où proviennent les  $H^+$  fixés par  $B^-$  (on supposera que  $B^-$  est la seule espèce apportée dans l'eau) ?

D'ions  $H_3O^+$  initialement présents dans la solution, mais aussi, pourquoi pas, de l'eau qui joue le rôle d'acide, cède des  $H^+$  et devient  $HO^-$  (ion hydroxyde).

- **Conséquence**

Dans une solution aqueuse acide, il y a plus d'ions oxonium que d'ions hydroxyde.

Dans une solution aqueuse basique, il y a plus d'ions hydroxyde que d'ions oxonium.

Dans une solution aqueuse neutre il a autant d'ions hydroxyde que d'ions oxonium.

L'ion hydroxyde  $HO^-$  est en quelque sorte le représentant de la basicité en solution aqueuse, l'ion oxonium  $H_3O^+$  celui de l'acidité...

c) Les réactions des acides avec l'eau

**TP « mesures du pH de solutions aqueuses acides »**

Nous disposons de solutions aqueuses acides, c'est à dire de solutions dans lesquelles nous avons apporté une espèce acide à une concentration connue.

Nous disposons de solutions aqueuses basiques, c'est à dire de solutions dans lesquelles nous avons apporté une espèce basique à une concentration connue.

La concentration est la même pour toutes les solutions :  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les espèces acides apportées (toutes entièrement dissoutes) :

HCl pour une première série de mesures (pH de solutions d'acide chlorhydrique de concentrations  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ )

$CH_3COOH$  pour une deuxième série de mesures (pH de solutions d'acide éthanoïque de concentrations  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ )

***S'il y a réaction chimique ce sera une réaction acide-base entre l'espèce apportée et l'eau, une réaction rapide, telle que l'état final de la transformation est atteint quasiment instantanément.***

- **Nous mesurons le pH de toutes ces solutions (nous procédons nous-mêmes à des dilutions pour obtenir les solutions de plus faibles concentrations)**
- **Les résultats sont discutés par rapport aux réactions attendues et à la concentration en ions oxonium attendue.**
- **Il faut conclure quant à la nature (totale ou limitée) de chaque transformation mise en œuvre.**

d) Parenthèse : le produit ionique de l'eau

Préliminaire : pH de solutions de soude

La soude ou hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}_{(s)}$  se dissout totalement dans l'eau selon la réaction :

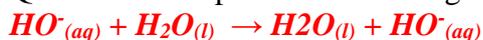


Ainsi, une solution de soude de concentration  $c$  sera une solution de  $(\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)})$  dans laquelle  $[\text{Na}^+] = [\text{HO}^-] = c$

Le pH de quelques solutions de soude a été mesuré et les valeurs sont présentées dans le tableau ci-dessous :

$c$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$
pH	12	11	10

Quelle réaction pouvait-on envisager entre  $\text{HO}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  ?



Mais alors d'où proviennent les  $\text{H}_3\text{O}^+$  détectés (d'après les valeurs du pH) ?

*Il y en avait déjà dans l'eau avant apport des  $\text{HO}^-_{(aq)}$  de la soude ?*

Comment interpréter la valeur  $\text{pH} = 7$  dans l'eau pure (à  $25^\circ\text{C}$ ) ?

*$2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$  avec obtention à l'équilibre de  $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  d' $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions  $\text{HO}^-$ . Nous avons donc affaire à une réaction très limitée puisque la concentration d' $\text{H}_2\text{O}$  dans  $\text{H}_2\text{O}$  vaut environ  $56 \text{ mol.L}^{-1}$ ...*

Un point commun à toutes ces solutions (les trois solutions de soude et l'eau pure) ?



On généralise ?

**Oui ! Dans toutes solutions aqueuses à une température donnée, le produit des valeurs des concentration en ions oxonium et en ions hydroxyde prend une valeur constante notée  $K_e$  et appelée constante d'autoprotolyse de l'eau (on dit aussi produit ionique de l'eau).**

**A  $25^\circ\text{C}$ ,  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$**

**$K_e$  est sans unité** (ce point sera commenté ultérieurement).

e) Les réactions des bases avec l'eau (TP, 3<sup>ème</sup> série de mesures)

Mesures du pH de solutions d'ammoniaque  $\text{NH}_3_{(aq)}$

$\text{NH}_3$  est la base du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

Réaction envisagée entre  $\text{NH}_3_{(aq)}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  ?

Mesure de pH ?

La réaction est-elle totale ?

f) Conclusions : acides et bases forts ou faibles

Dans toutes les réactions considérées au a), l'acide ou la base apportée est largement le réactif limitant (l'eau solvant étant l'autre réactif).

Si les mesures nous permettent de constater qu'il a été entièrement consommé, c'est à dire que sa concentration finale  $x_f/V = x_{\max}/V$ , la réaction est dite **totale** et la flèche symbolisant la transformation sera une **simple flèche** ("→") de gauche à droite. L'acide (ou la base) est alors qualifié de **fort** (en solution aqueuse).

Si les mesures mène à  $x_f/V < x_{\max}/V$ , la réaction est dite **limitée**, l'acide (ou la base) est qualifié de **faible** et c'est une **double flèche** ("⇌") qui symbolise la transformation.

**Cette double flèche est un symbole tout à fait intéressant, qui explique que la réaction est limitée parce qu'un équilibre a été atteint entre la réaction envisagée et la réaction inverse se faisant à la même vitesse.**

**Donc :**

**Acide fort :**

**totalemment dissocié dans l'eau ; réaction totale avec  $H_2O_{(solvant)}$  ;  $pH = -\log c_A$  ; dans une solution d'acide fort de concentration  $c_A$ ,  $[H_3O^+] = c_A$ .**

**Acide faible :**

**partiellement dissocié dans l'eau ; réaction limitée avec  $H_2O_{(solvant)}$  ;  $pH > -\log c_A$  ; dans une solution d'un acide fort de concentration  $c_A$ ,  $[H_3O^+] < c_A$ .**

**Base forte :**

**réaction totale avec  $H_2O_{(solvant)}$  ;  $pH = 14 + \log c_B$  ; dans une solution de base forte de concentration  $c_B$ ,  $[HO^-] = c_B$ .**

**Base faible :**

**réaction limitée avec  $H_2O_{(solvant)}$  ;  $pH < 14 + \log c_B$  ; dans une solution de base faible de concentration  $c_B$ ,  $[HO^-] < c_B$ .**

g) Nouvelle question : lorsqu'une réaction est limitée, peut-on lui associer une valeur caractéristique constante ?

Pourquoi poser cette question ?

Parce que nous en avons trouvé une :  $K_e = 10^{-14}$  associée à l'état d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau  $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$ .

Cet équilibre s'établit dans toutes les solutions aqueuses, dans toutes les solutions aqueuses (à 25 °C) nous pouvons écrire  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$ .

Ceci concerne toutes les solutions aqueuses, mais cela ne caractérise qu'une seule réaction...

Toutes les réactions chimiques sont-elles caractérisées par une valeur constante caractéristique de l'équilibre ?

La réponse est oui et la grandeur est appelée constante d'équilibre.

**Nous allons traiter la question dans le cadre de réactions d'acides avec l'eau du type**



**pour lesquelles la constante est notée  $K_A$  est s'appelle constante d'acidité du couple  $\text{AH}/\text{A}^-$**

Ensuite nous pourrions généraliser la notion de constante d'équilibre.

**Séance TP n°3 : pH de solutions d'acides ou de base à différentes concentration. A la recherche de constantes d'équilibre.**

Les solutions disponibles (acide éthanoïque, éthanoate de sodium, toutes à la concentration  $c_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sont diluées (10 fois, puis 100 fois) et les pH correspondants sont mesurés. Les résultats sont consignés dans un tableau qui contient par ailleurs les pH de solutions d'autres acides et bases qui ne seront pas mesurés.

Espèce /concentration	$1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
$\text{NH}_4^+_{(aq)}$	<b>5,6</b>	<b>6,1</b>	<b>6,5</b>
$\text{NH}_3_{(aq)}$	<b>10,6</b>	<b>10,1</b>	<b>9,6</b>
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$			
$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$	<b>8,4</b>		

- Nous considérons le couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  pour le pH de solutions d'acide éthanoïque ou d'ion éthanoate (mesures).
- Nous considérons le couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  pour le pH de solutions d'ammonium ou d'ammoniac (données).

L'objectif est de dégager de ces résultats l'existence d'une grandeur de valeur constante caractéristique de l'état d'équilibre correspondant à l'état final de deux réactions :

- La réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau menant à un équilibre dans lequel  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  coexistent.
- La réaction de l'ammoniac avec l'eau menant à un équilibre pour lequel  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NH}_3$  coexistent.

### Remarque :

Notons qu'une solution à l'équilibre dans laquelle coexistent un acide et sa base conjuguée peut être indifféremment le résultat d'une réaction initiale entre l'acide du couple et l'eau ou entre la base du couple et l'eau.

C'est pourquoi, si nous mettons en œuvre une réaction (1) :  $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$ , à l'équilibre de cette réaction, nous serons aussi à l'équilibre de toutes les réactions acide-base possible entre les espèces présentes : celle de l'eau ( $2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^{+}_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$ ), la réaction (2) :  $A^{-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons AH_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$ , etc.

Partant des résultats de valeurs de pH de solutions de  $AH_{(aq)}$  ou de  $A^{-}_{(aq)}$ , nous choisissons de les exploiter pour caractériser uniquement l'équilibre de la réaction de type (1). Dans les solutions de  $AH_{(aq)}$  cela nous semble normal puisqu'il s'agit de la réaction que nous attendions, dans les solutions de  $A^{-}_{(aq)}$ , c'est un peu moins évident, mais comme du  $AH_{(aq)}$  se forme par réaction entre  $A^{-}_{(aq)}$  et  $H_2O_{(l)}$ , nous pouvons envisager qu'une réaction entre ces  $AH_{(aq)}$  désormais présents dans la solution et le solvant  $H_2O_{(l)}$  va atteindre son équilibre.

Dans toutes les solutions de  $AH$  ou  $A^{-}$ , nous caractériserons l'état d'équilibre de la réaction  $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$ , que cette réaction soit la principale réaction (dans les solutions de  $AH_{(aq)}$ ) ou une réaction marginale (dans les solutions de  $A^{-}_{(aq)}$ )

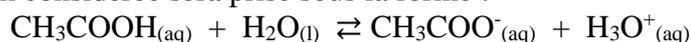
### **Détermination des concentrations de chaque espèce à l'équilibre, recherche d'une valeur constante commune à toute les solutions d'un couple acide base donné (une constante d'équilibre)**

Vous devez déterminer les constantes d'équilibre associées aux réactions :



A l'aide des valeurs de pH de solutions d'acide éthanoïque ou d'ion éthanoate, il faut aussi trouver une valeur commune... Quelques pistes d'explications s'imposent :

- Nous sommes convaincus que dans chacune de ces solutions (lignes 4 et 5 du tableau), il y a coexistence de l'acide éthanoïque et de sa base conjuguée, l'ion éthanoate, à l'équilibre.
- Il s'agit de considérer une grandeur d'équilibre, une sorte de balance qui prend toujours la même position et dans laquelle apparaissent les valeurs les plus immédiates caractérisant l'état d'équilibre : les proportions dans lesquelles se trouvent  $CH_3COOH_{(aq)}$  et  $CH_3COO^{-}_{(aq)}$ .
- Les quantités de chaque espèce, les proportions à l'équilibre seront présentées à l'aide des valeurs de concentrations à l'équilibre (notées :  $[CH_3COOH]_{\text{éq}}$  et  $[CH_3COO^{-}]_{\text{éq}}$ ). On pourra utiliser la concentration en ions hydroxyde ou oxonium.
- La réaction considérée sera prise sous la forme :



Enfin, nous reprendrons un raisonnement identique pour exploiter les résultats des valeurs de pH de solutions d'ammonium  $NH_4^{+}_{(aq)}$  ou d'ammoniaque  $NH_{3(aq)}$ .

### ***Principe des calculs***

La valeur de la concentration apportée en soluté (acide ou basique), la réaction considérée (on suppose donc que c'est la seule, ou la principale...) et la valeur du pH (caractéristique de l'équilibre) doivent nous permettre de déterminer les concentrations à l'équilibre de toutes les espèces de la réaction. Une fois l'état d'équilibre caractérisé et les concentrations calculées, nous rappelons qu'elles peuvent être utilisées pour caractériser l'état d'équilibre de n'importe quelle autre réaction acide-base possible dans la même solution.

Aide : la valeur  $K_e = 10^{-14}$  du produit  $\left[ \text{H}_3\text{O}^+ \right]_{\text{éq}} \cdot \left[ \text{HO}^- \right]_{\text{éq}}$  nous sera très utile pour l'exploitation des résultats obtenus pour toutes les solutions testées (acide éthanoïque, éthanoate, ammonium, ammoniaque). Rappelons que nous considérons désormais que cette relation est valide dans n'importe quelle solution aqueuse à 25°C.

### ***Procédons à des essais, des calculs d'expressions, ...***

Les concentrations étant connues, il s'agit maintenant de les mettre en rapport, de tenter de dégager une valeur constante, un quotient, un produit de concentrations... ???

Un « **quotient réactionnel** » noté  $Q_r$ , prenant une valeur constante  $K$  à l'équilibre...

*Correction :*

*Nous avons réalisé un nombre de mesures suffisant pour annoncer que nous avons trouvé une grandeur caractéristique d'une réaction donnée dont la valeur à l'équilibre prend une valeur constante, quelles que soient les conditions initiales de concentrations apportées en réactifs.*

*Cette grandeur est appelée quotient de réaction  $Q_r$*

*Définition (appliquée uniquement dans le cadre de réactions en solution aqueuse et pour des espèces dissoutes (ne concerne pas les espèces non dissoutes et le solvant) :*

*pour une transformation donnée :  $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$  ,  
 $Q_r$  est un nombre sans dimension, qui dépend de la température et qui s'exprime sous la forme suivante :*

$$Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

*avec, par exemple,  $[A]$  nombre sans unité (sans dimension) ayant la valeur de la concentration en A (en mol.L<sup>-1</sup>), idem pour  $[B]$ ,  $[C]$  et  $[D]$ .*

*A l'eau (solvant) et à toutes les espèces non dissoutes ou non mélangées homogènement (constituant des phases à part, donc) on attribuera la valeur 1 dans l'expression du  $Q_r$*

*Cette définition est valable quel que soit l'état de transformation du système (équilibre ou pas, état initial, état intermédiaire, ...) il pourra être intéressant de comparer deux valeurs cruciales de  $Q_r$  :*

- celle caractérisant l'état initial (si on connaît le volume réactionnel et les quantités de matières introduites, il sera aisé de calculer  $Q_{r,ini}$*
- celle caractérisant l'équilibre (si on peut mesurer directement ou non les concentrations à l'équilibre, on peut calculer  $Q_{r,eq}$ .*

***C'est  $Q_{r,eq}$ , la valeur du  $Q_r$  à l'équilibre, qui a une valeur constante, quelles que soient les concentrations initiales, cette valeur dépend de la nature du système chimique et de la température. On l'appelle alors : **CONSTANTE D'ÉQUILIBRE*****

***Et on la note :K***

*Ordres de grandeur attendus :*

*Pour la réaction (a),  $K = 10^{-14}$*

*Pour la réaction (b),  $K = 10^{-5}$*

*Pour la réaction (c),  $K = 10^{-9}$*

***Expression d'une constante d'acidité (notée  $K_A$ ) : présentez vos résultats, proposez une valeur pour la constante d'équilibre du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.***

h) Conclusions, définitions, généralisation ( $K_A$ ,  $pK_A$ ,  $K_e$ ,  $K^0$ )

Une constante d'équilibre particulière :

Le  $K_A$  d'un couple AH/A<sup>-</sup> : valeur à l'équilibre du quotient réactionnel caractéristique de la réaction de l'acide du couple avec H<sub>2</sub>O solvant.

Autrement dit, pour la réaction :  $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$  , (1)

$K_A$  est la valeur à l'équilibre de  $Q_{r,eq} = \frac{a_{A^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{AH} \cdot a_{H_2O}}$ .

Les grandeurs notées "a" désignent les activités des espèces de la réaction.

L'activité est une grandeur sans unité. La valeur  $K_A$  n'a donc pas d'unité non plus.

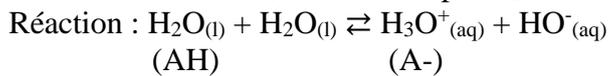
L'activité du solvant H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> vaut 1.

L'activité d'une espèce dissoute prend la même valeur que la concentration en mol.L<sup>-1</sup> de cette espèce.

Notre expression devient donc :  $K_A = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$

Dans toute solution dans laquelle on a apporté AH ou A<sup>-</sup>, le quotient s'établit à la valeur  $K_A$  constante, qui ne dépend que de la température.

Une autre constante célèbre, celle du couple H<sub>2</sub>O/HO<sup>-</sup> :



C'est la réaction d'autoprotolyse de l'eau,  $K_A = K_e = 10^{-14} = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}}{[H_2O]_{eq}}$

Cette relation peut être considérée et utilisée dans **toutes** les solutions aqueuses !

**Remarques :**

- La notion de constante d'équilibre est absolument générale. A toute réaction on peut associer un quotient réactionnel qui prendra une valeur constante caractéristique K à l'équilibre de la réaction. L'appellation « constante d'acidité » et la notation  $K_A$  sont exclusivement réservées aux réactions de type (1).

- Plus  $K_A$  est petite, plus la réaction est limitée, plus l'acide est faible (et plus la base est forte, puisque si la réaction directe est très limitée, cela implique que la réaction inverse est peu limitée)

- Si  $K_A$  devient très grande, la réaction peut aisément être considérée comme totale (et même l'être réellement pour les très grandes valeurs)

- On travaille volontiers avec  $pK_A = -\log K_A \dots$   $K_A = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$

devient :  $pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right)$

**Ainsi, plus le  $pK_A$  du couple est petit, plus l'acide du couple est fort et la base du couple faible, et inversement.**

Ainsi, lorsqu'il y a plus de AH que de A<sup>-</sup> dans le milieu ( $[AH] > [A^-]$ ),  $pH < pK_A$  (et inversement).

Si  $pH = pK_A$ , alors  $[AH] = [A^-]$ .

Exemples de couples célèbres (valeurs à 298 K)

H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O :	$K_A = 1$	$pK_A = 0$
H <sub>2</sub> O/HO <sup>-</sup>	$K_A = 10^{-14}$	$pK_A = 14$
CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> :	$K_A = 2 \cdot 10^{-5}$	$pK_A = 4,8$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>		$pK_A = 9,2$

Et aussi :

HCl/Cl <sup>-</sup>	$pK_A = -7$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$pK_A = -2$
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$pK_A = 2$
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH/CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	$pK_A = 16$

N.B. :

- acides faibles :  $0 < pK_A < 14$
- acides forts :  $pK_A < 0$
- bases fortes :  $pK_A > 14$

En solution aqueuse, l'espèce la plus acide **effectivement présente** est l'ion oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> (tout acide plus fort aura réagi entièrement avec H<sub>2</sub>O<sub>(solvant)</sub>).

En solution aqueuse, l'espèce la plus basique effectivement présente est l'ion hydroxyde HO<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> (toute base plus forte aura réagi entièrement avec H<sub>2</sub>O<sub>(solvant)</sub>).

On aime bien dire que l'eau (solvant) nivelle la force des acides et des bases...

### 3) Mais à quoi sert K ?

- a. Connaître le K d'une réaction, permet de se faire une idée de la possibilité de celle-ci.
- b. Ainsi, lorsque dans un milieu donné plusieurs réactions sont envisageables, on choisira pour simplifier (on fait donc une approximation) de ne considérer que celle qui est caractérisée par une valeur de K nettement supérieure aux autres.
- c. Connaître le  $K_A$  d'un couple acide/base, c'est-à-dire la constante d'équilibre de la réaction de l'acide de ce couple avec l'eau solvant, permet de situer ce couple dans un classement des acides et des bases forts ou faibles.
- d. Mieux : si dans un milieu donné on a apporté plusieurs acides et plusieurs bases, on simplifiera l'étude en considérant uniquement la réaction acide-base dont la constante d'équilibre est la plus grande (voir b.), c'est-à-dire la réaction entre l'espèce la plus acide initialement présente et l'espèce la plus basique initialement présente, c'est-à-dire entre l'acide du couple de plus petit  $pK_A$  et la base du couple de plus grand  $pK_A$ . Exemple de calcul à partir d'un mélange  $NH_{3(aq)} / CH_3COOH_{(aq)}$ .
- e. A quoi sert le  $pK_A$  ? voir c. et d., avec en plus un lien direct avec le pH (que l'on mesure) et qui nous permet de raisonner rapidement sur la présence ou l'absence d'espèces de couples acide/base dans un milieu donné (par exemple en construisant des diagrammes de prédominance).

### 4) Applications

- a) Réaction totale ?

#### **Réactions de dosage : mise en œuvre de dosages acido-basiques**

Si la réaction est considérée comme rapide et totale,  
elle peut servir de réaction de dosage...  
(d'une espèce acide par une base ou d'une espèce basique par un acide)

*Voir TP dosages.*

#### **Conclusions, commentaires et suppléments :**

- 5) A l'équivalence d'une réaction de dosage acido-basique, il y a un saut de pH. Détecter ce saut de pH mène donc à la détermination de l'équivalence (schémas).
- 6) Comment déterminer précisément le point d'équivalence sur la courbe ?  
(méthode des tangentes, méthode de la dérivée)

- b) Les indicateurs colorés

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide/base, noté  $InH/In^-$ , tel que  $InH$  et  $In^-$  n'ont pas la même couleur en solution aqueuse.

#### **Comment peut-il être utilisé pour détecter l'équivalence d'une réaction de dosage ?**

*Mise en œuvre expérimentale et discussion... Voir TP dosages*

**Correction : dosage colorimétrique acide-base**

*Nous savons désormais comment évolue le pH lors d'un dosage à l'aide d'une réaction acide-base (il y a un saut de pH à l'équivalence)*

*Aujourd'hui, nous utiliserons un indicateur coloré acido-basique pour détecter cette équivalence.*

*C'est un couple acide-base  $InH/In^-$  tel que la forme acide  $InH$  et la forme basique  $In^-$  n'ont pas la même couleur en solution. Selon l'environnement de l'indicateur, il se trouve sous une forme ou sous une autre. Chaque indicateur possède ce que l'on appelle sa zone de virage, c'est à dire un domaine étroit de valeurs de pH pour lesquelles les deux formes sont présentes, ce qui mène donc à une teinte intermédiaire.*

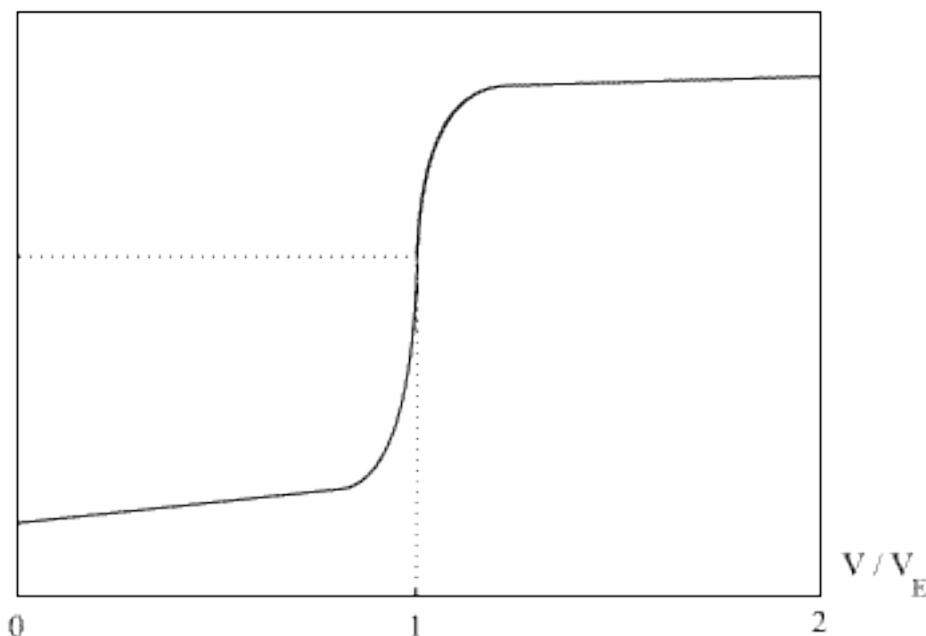
*Si, à l'équivalence d'une réaction de dosage acide-base, le pH change brutalement et traverse la zone de virage de l'indicateur, on peut détecter l'équivalence par observation du changement de couleur.*

*L'idéal étant de connaître un indicateur dont la zone de virage est entièrement contenue dans le saut de pH observé à l'équivalence.*

*Encore mieux : on est capable de prévoir par un calcul la valeur du pH à l'équivalence, il faut alors utiliser un indicateur dont la zone de virage contient cette valeur  $pH_E$ .*

*Nous rappelons ci-dessous l'allure de la courbe d'évolution du pH obtenue lorsque nous dosons des ions oxoniums ( $H_3O^+_{(aq)}$ ) par des ions hydroxydes ( $HO^-_{(aq)}$ ).*

pH

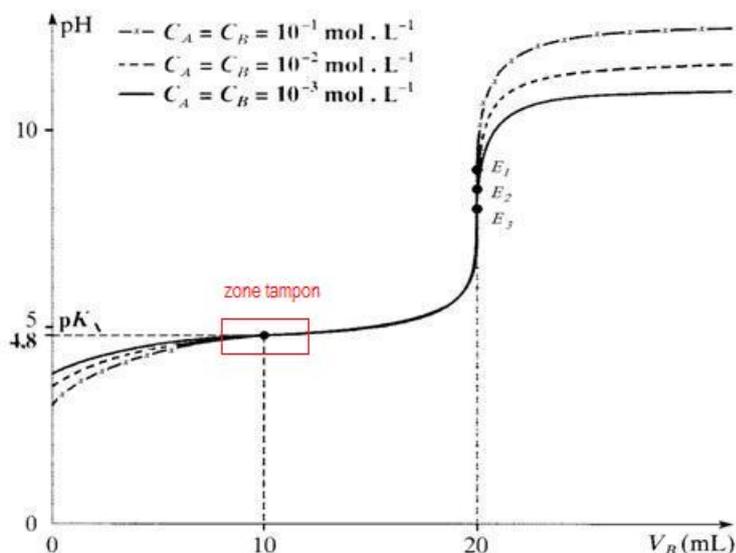


**Doc 2 : zones de virages de quelques indicateurs colorés acido-basiques**

rouge de métacrésol	rouge	jaune	1,2-2,8
hélianthine	rouge	jaune	3,1-4,4
bleu de bromocrésol	jaune	bleu	3,8-5,4
rouge de chlorophénol	jaune	rouge	4,8-6,4
rouge de bromophénol	jaune	rouge	5,2-6,8
bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0-7,6
rouge neutre	rouge	jaune	6,8-8,0
rouge de crésol	jaune	rouge	7,2-8,8
phénolphtaléine	incolore	rouge violacé	8,2-10,0
jaune d'alizarine R	jaune	rouge	10,0-12,1
carmin d'indigo	bleu	jaune	11,6-14,0

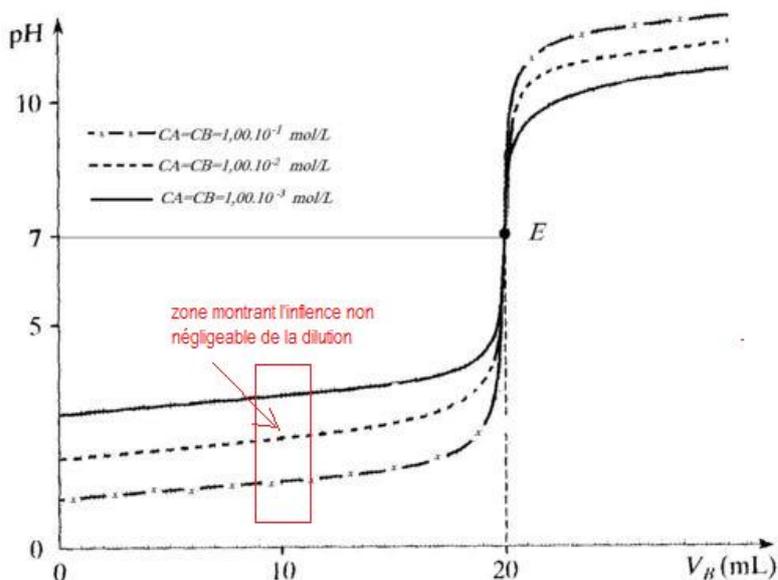
c) Solutions tampons

**Zone tampon** : si l'on observe la courbe de dosage d'un acide (ou d'une base) faible, on note une zone dans laquelle le pH varie très doucement. Cette zone est appelée zone tampon.



Dans cette zone le pH est très peu sensible aux perturbations : addition d'acide, de base, dilution.

Remarque : cette zone tampon n'existe pas malgré les apparences dans une courbe de dosage d'acide (ou de base) fort(e), le pH y est en particulier très sensible à la dilution (voir ci-dessous).



**Solution tampon, définition** : mélange d'un acide faible  $AH_{(aq)}$  et de sa base conjuguée  $A^{-}_{(aq)}$  dans des proportions convenables telles que le pH de la solution sera empêché de varier sensiblement par ajout modéré d'acide fort, de base forte, ou par dilution.

La zone tampon se situe dans l'intervalle  $pK_A - 1 < pH < pK_A + 1$

En solution aqueuse, la zone tampon concerne donc exclusivement des  $pK_A$  de valeurs situées entre 0 et 14, c'est-à-dire les  $pK_A$  de couples acide faible / base faible.

Au cours d'un dosage acido-basique, on atteint la zone tampon lorsque l'on se trouve à la demi-équivalence (lorsque l'on a apporté le réactif titrant en quantité moitié de celle correspondant à l'équivalence,  $V_{versé} = \frac{V_E}{2}$ )

**Activité**                      « pH sanguin » en DM

Fin du chapitre.

*D'autres dosages seront mis en œuvre au cours de l'année scolaire, voir les énoncés de TP correspondants*