

Notion d'équilibre chimique

chap.3

Jallu Laurent

I. Acides et bases en solution aqueuse	2
• Les définitions	2
• Le pH.....	2
II. pH des solutions aqueuses	3
• La mesure de l'avancement.....	3
• pH des solutions d'acides	4
Remarque	4
• pH des solutions de bases.....	5
• Application	5
III. Interprétation microscopique : notion d'équilibre chimique.....	5
• « Fort » ou « faible » ?	5
En conclusion	7



Notion d'équilibre chimique

I. Acides et bases en solution aqueuse

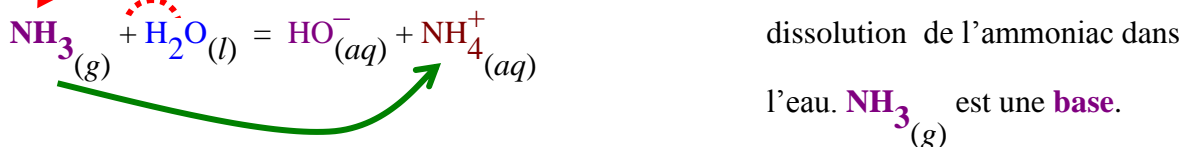
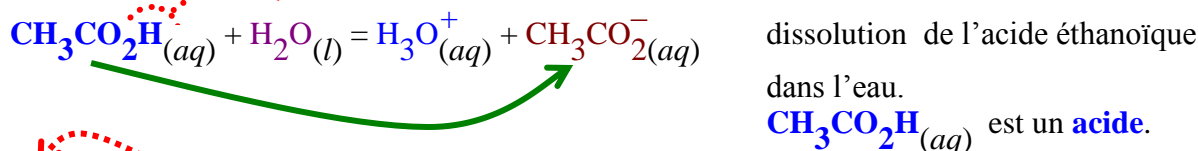
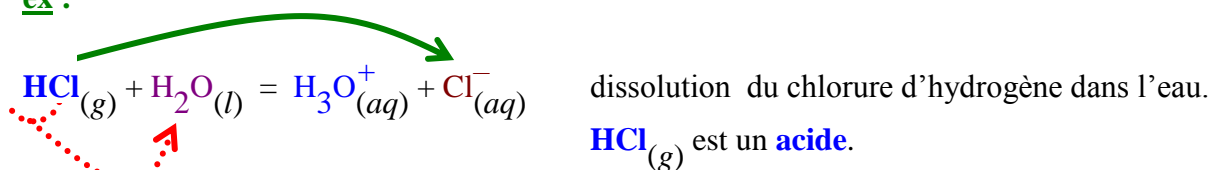
- Les définitions

Au cours d'une réaction acido-basique, il y a **transferts de protons** (H^+) entre deux espèces chimiques :

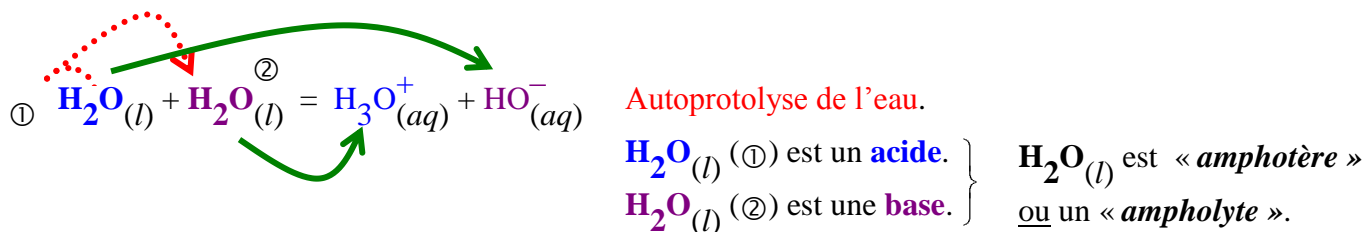
Au sens de Brönsted :

- Une **base** capte un ou plusieurs H^+ .
- Un **acide** cède un ou plusieurs H^+ .

ex :

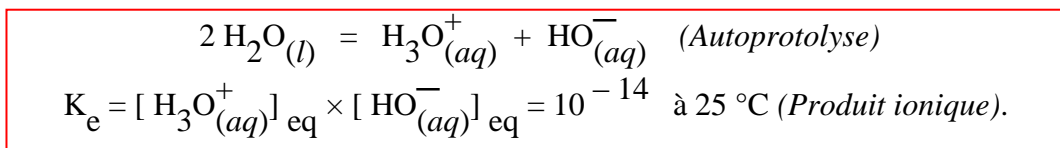


Par ailleurs :



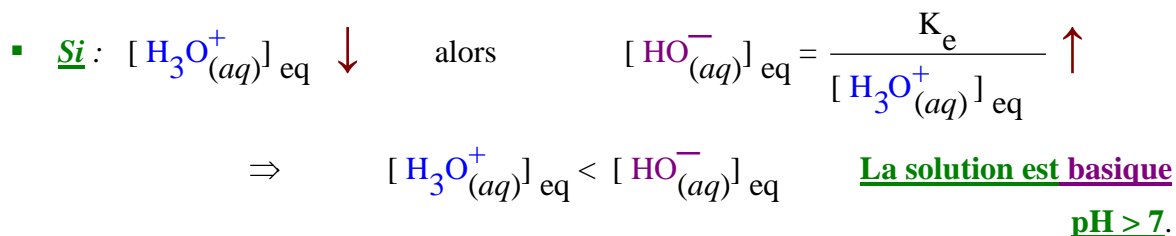
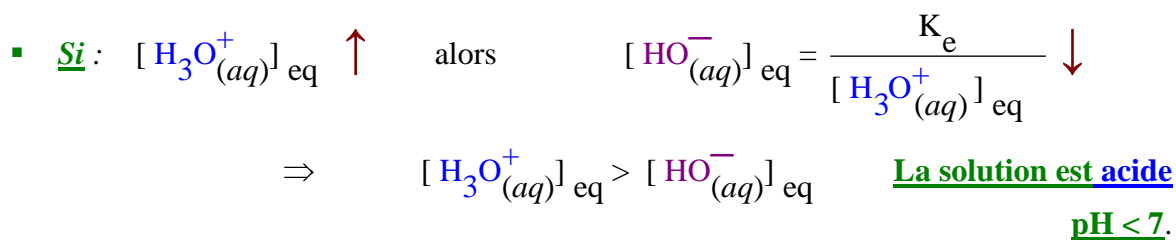
- Le pH

Au cours d'une réaction acido basique, le pH du milieu **évolue** : Les échanges de **protons** (H^+) modifient les concentrations d'oxoniums ($H_3O^+_{(aq)}$) et d'hydroxydes ($HO^-_{(aq)}$). Ces concentrations sont en équilibre dans l'eau. **L'équilibre K_e des ions de l'eau est modifié.**





De sorte que



II. pH des solutions aqueuses

• La mesure de l'avancement

AH^+ désigne une espèce **acide** ; B désigne l'espèce « **conjuguée** ». La solution aqueuse de AH^+ s'écrit : $AH^+_{(aq)} + H_2O(l) = H_3O^+_{(aq)} + B_{(aq)}$ dont l'avancement est :

		$AH^+_{(aq)} + H_2O(l) = H_3O^+_{(aq)} + B_{(aq)}$			
État initial	$x = 0$	$n_{AH^+}^0$	Excès	0	0
État intermédiaire « t »	$x = x(t)$	$n_{AH^+}^0 - x$		x	x
État final	$x = x_f$	$n_{AH^+}^0 - x_f$		x_f	x_f

Déf: Le taux d'avancement $\tau = \frac{x}{x_{max}}$ (avec $x_{max} = n_{AH^+}^0 = C_{AH^+} \times V_{AH^+}$),
 mesure en %, l'avancement de la transformation relativement à la disparition totale de AH^+ .

$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$ relate la dissociation finale de AH^+ :

- $\tau_f = 100\%$ $x_f = x_{max}$ la dissociation dans l'eau est totale, AH^+ est un **acide fort**.
- $\tau_f < 100\%$ $x_f < x_{max}$ la dissociation dans l'eau est partielle, AH^+ est un **acide faible**.



Pour toutes ces solutions, $[H_3O^+]_f = \frac{x}{V} = 10^{-pH}$, et $V_{AH^+} = V$ volume de la solution

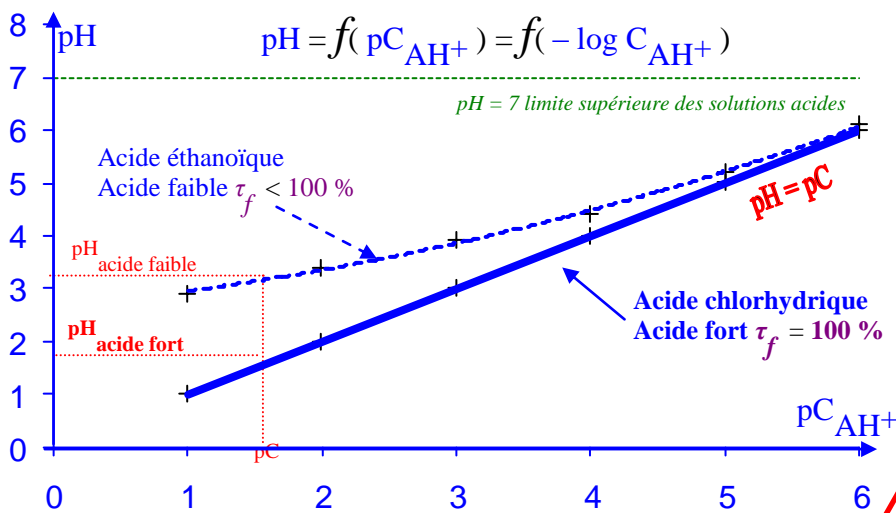
d'acide AH^+ :

$$\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C_{AH^+}}$$

• pH des solutions d'acides



Acide chlorhydrique	τ_f (%)	100	100	100	100	100	100
	pH	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
Acide Éthanoïque	C_{AH^+} (mol.L ⁻¹)	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
	pC_{AH^+}	1	2	3	4	5	6
	pH	2,9	3,4	3,9	4,4	5,2	6,1
	τ_f (%)	1,3	4,0	13	40	63	79



Acide fort :
 $pH = pC$

Acide faible :
 $pH \neq pC$

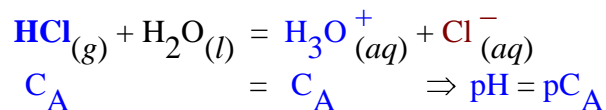
- À même concentration : $pH_{\text{acide fort}} < pH_{\text{acide faible}}$
- À forte dilution l'acide faible se comporte comme un acide fort.



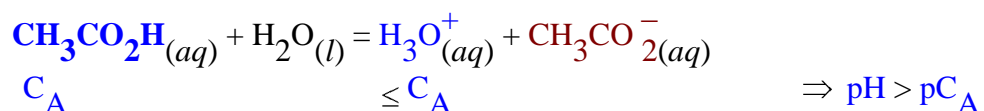
La comparaison des pH n'est possible qu'à même concentration

Remarque

- La dissociation est **totale** :



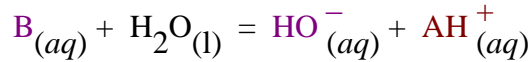
- La dissociation est **partielle** :



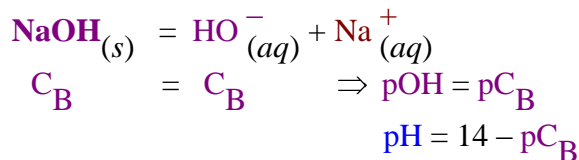


• pH des solutions de bases

Un raisonnement symétrique au précédent montre que :



- La dissolution est totale : B est une base forte.



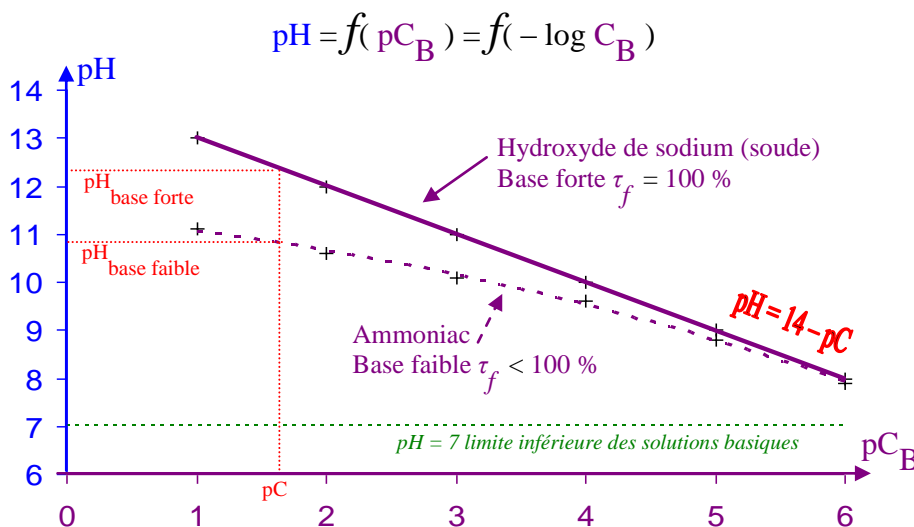
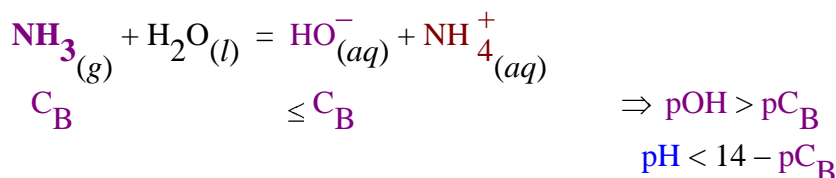
$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pOH = -\log [HO^-]$$

$$[H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$$

$$pH + pOH = 14$$

- La dissolution est partielle : B est une base faible.



Base forte :
 $pH = 14 - pC$

Base faible :
 $pH \neq 14 - pC$

- À même concentration : $pH_{\text{base forte}} > pH_{\text{base faible}}$
- À forte dilution la base faible se comporte comme une base forte.

• Application

Pour une espèce forte $\left| \frac{\Delta pH}{\Delta pC} \right| = 1$, « une dilution au dixième provoque une variation d'une unité de pH ». (Ce n'est pas le cas d'une espèce faible).

III. Interprétation microscopique : notion d'équilibre chimique

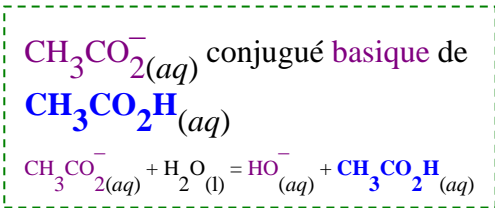
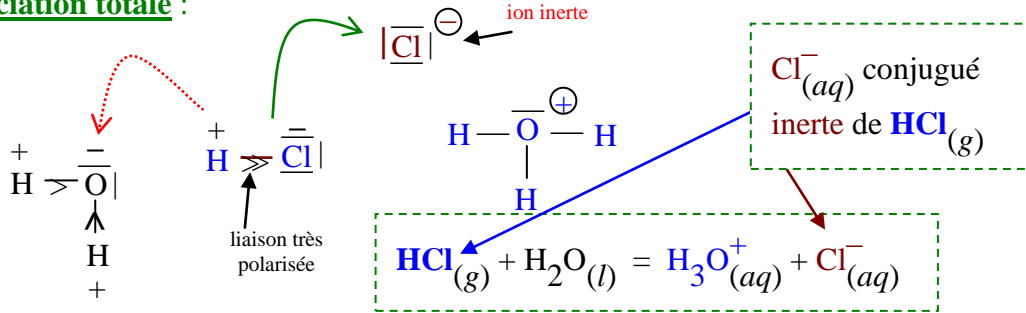
• « Fort » ou « faible » ?

La réactivité des acides ou bases est liée à la structure de l'édifice chimique :

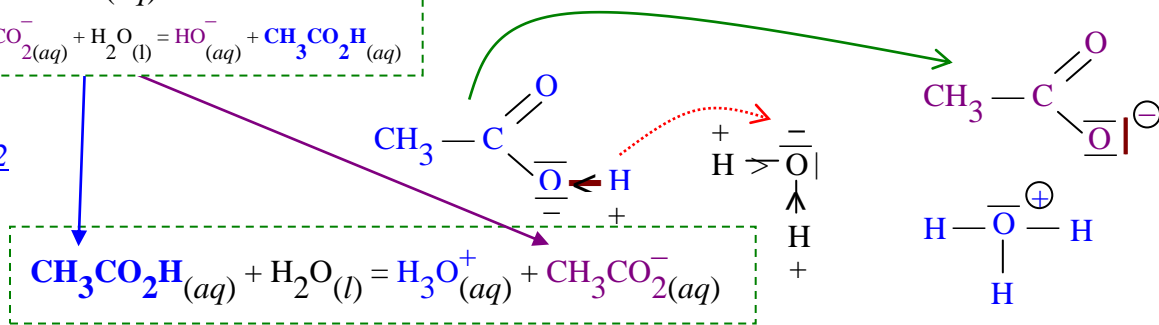


Dissociation totale :

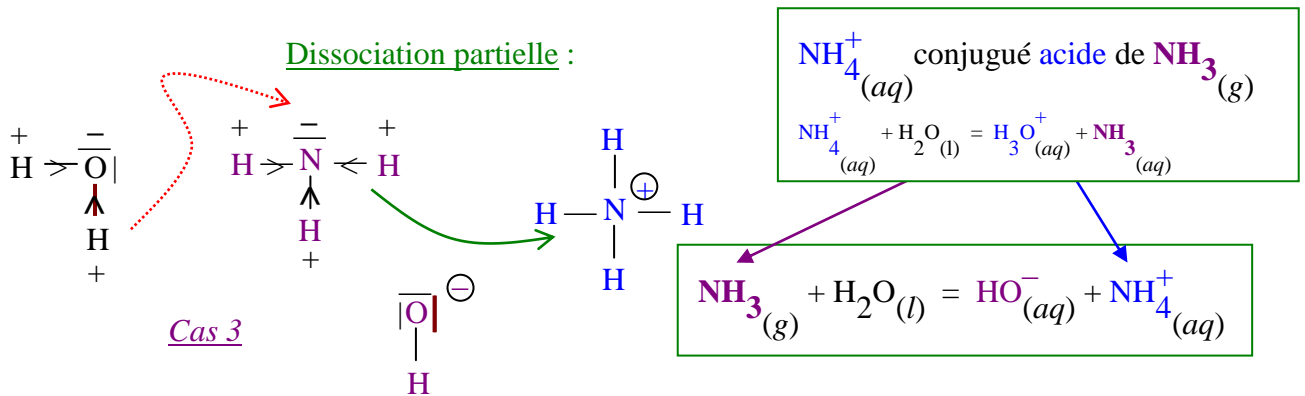
Cas 1



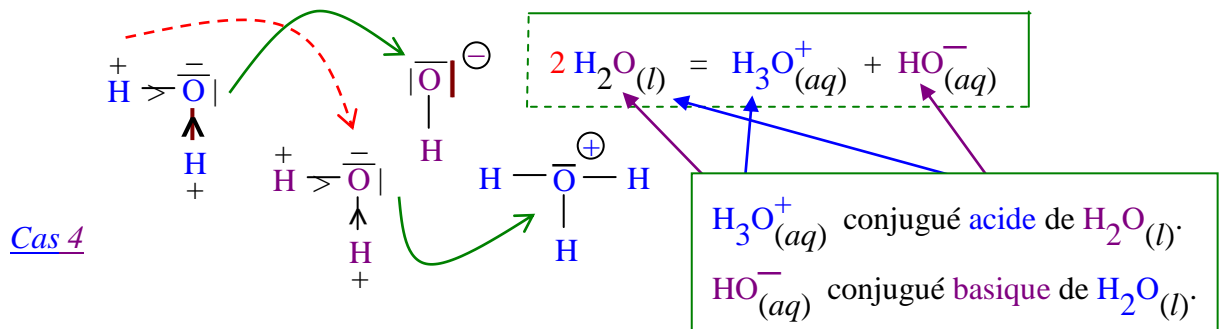
Dissociation partielle :



Dissociation partielle :



Dissociation partielle :





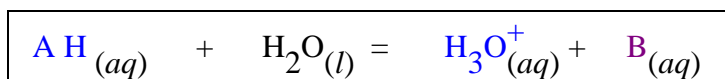
- L'espèce **acide** fortement polarisée (**Cas 1**) conduit à la formation d'une espèce **conjuguée inerte**. L'espèce conjuguée est stable selon la règle de l'octet. La dissociation est totale : **L'acide est fort**.

ou

- L'espèce **acide** ou **basique** polarisée (**Cas 2, 3 ou 4**) conduit à la formation d'une espèce **conjuguée réactive**. **La dissociation de l'une est limitée par la transformation de l'autre**. La dissociation est partielle : **L'acide** ou la **base** sont **faibles**. Les deux espèces conjuguées sont en « **équilibre** » dynamique.

En conclusion

Lorsque deux espèces chimiques sont conjuguées acido-basique, la réactivité de l'une, limite celle de l'autre. Ces deux conjugués faibles forment un **équilibre** dans l'eau. La réunion des comportements qui s'opposent est de bilan :



(Écriture symbolique non équilibrée).

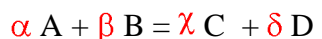
- **« Fort » et « faible »**

Lorsque la dilution est forte, l'état d'équilibre précédemment énoncé est déplacé, augmentant ainsi la force de l'espèce dissoute. Statistiquement, le don ou la capture d'un proton H^+ , qui résulte de l'efficacité des chocs sur les molécules d'eau, est d'autant plus fréquent que l'acide ou la base est « noyé ». **L'acide ou la base faible se comporte comme des espèces fortes lors de dilution fortes.**

- **L'équilibre chimique :**

L'état d'**équilibre chimique** est la **superposition**, dans les conditions communes physico-chimiques (pression, température, catalyseur, ...) de deux **transformations inverses**, qui se limitent. Acide et base faibles conjugués sont dans un tel état en solution aqueuse.

Qualitativement :



La transformation dans le « **sens direct** » (de gauche à droite) est limitée par la transformation contraire du « **sens inverse** » (de droite à gauche).

Quantitativement :

Macroscopiquement, l'état d'équilibre est caractérisé par des grandeurs mesurables constantes :

- Les concentrations des espèces chimiques dissoutes : $[\text{A}_{(aq)}]_{\text{eq}}$, $[\text{B}_{(aq)}]_{\text{eq}}$, $[\text{C}_{(aq)}]_{\text{eq}}$ et $[\text{D}_{(aq)}]_{\text{eq}}$.

- La « **constante d'équilibre** » :

$$\boxed{\mathbf{K} = \frac{[\text{C}_{(aq)}]_{\text{eq}}^{\chi} \times [\text{D}_{(aq)}]_{\text{eq}}^{\delta}}{[\text{A}_{(aq)}]_{\text{eq}}^{\alpha} \times [\text{B}_{(aq)}]_{\text{eq}}^{\beta}} = \text{constante}}$$

