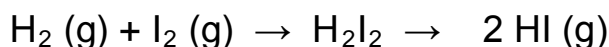


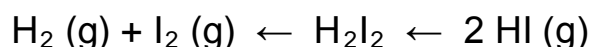
ÉQUILIBRES CHIMIQUES

I. GÉNÉRALITÉS

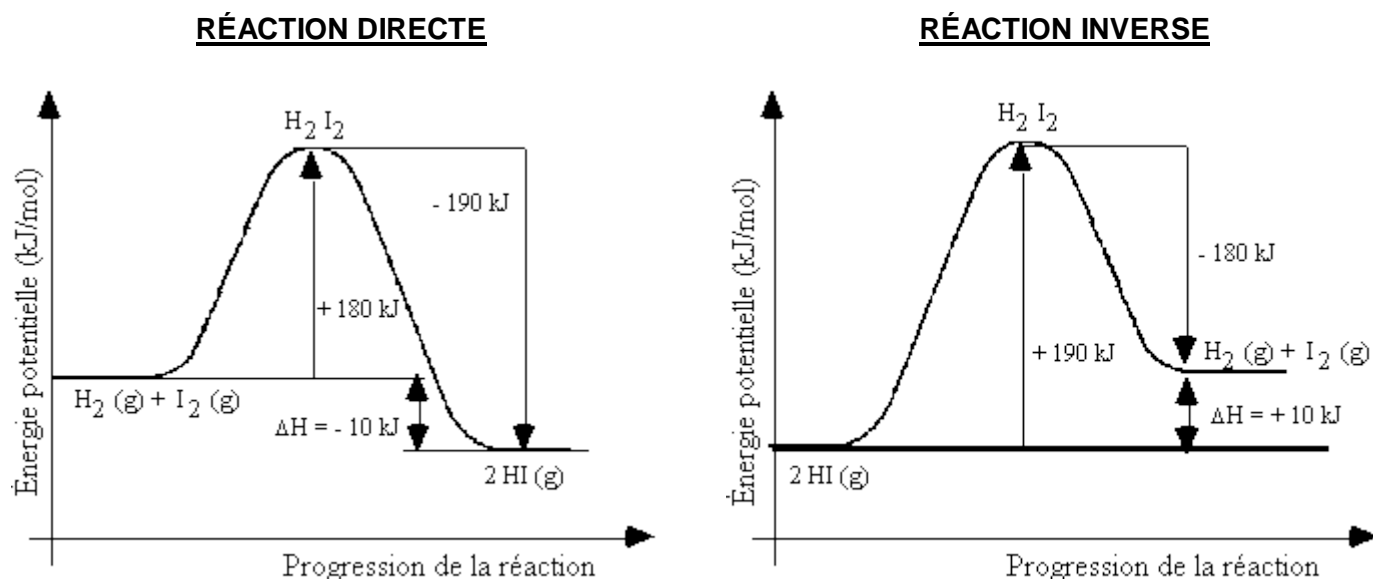
Prenons l'exemple de la réaction du H_2 (g) sur le I_2 (g) pour donner l'iodure d'hydrogène: les molécules des réactifs donnent un produit intermédiaire: le complexe activé H_2I_2 (g). L'énergie absorbée par les molécules de réactifs pour donner les molécules du complexe activé est l'énergie d'activation. Ce complexe activé est instable; il libère de l'énergie pour donner les molécules de produits: 2HI (g). Le mécanisme de la réaction directe peut donc être représentée par l'équation ci-dessous:



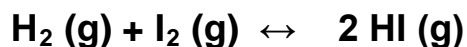
Toutefois, comme les atomes de la molécule d'iodure d'hydrogène sont faiblement liés, cette molécule se décompose pour donner les molécules de dihydrogène et de diode selon la réaction inverse:



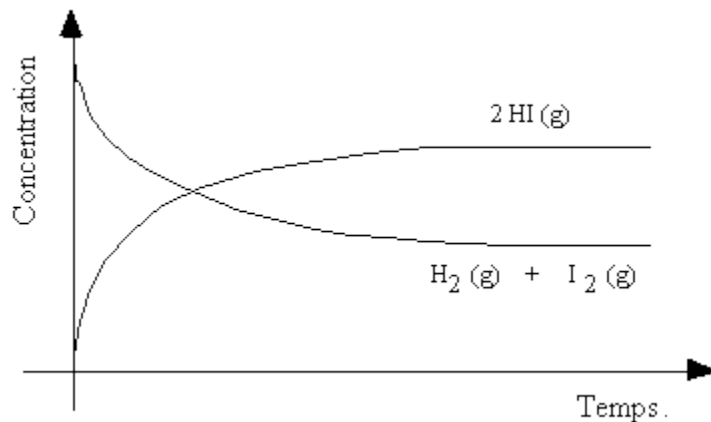
En observant les diagrammes énergétiques de ces deux réactions, nous retrouvons leurs aspects énergétiques respectifs.



La réaction directe s'effectue de gauche à droite, alors que la réaction inverse s'effectue de droite à gauche. En fait au bout d'un certain temps les vitesses des deux réactions sont égales. En d'autres termes, la vitesse de formation des molécules de HI est égale à la vitesse de décomposition de ces mêmes molécules. La réaction combinée est une RÉACTION RÉVERSIBLE qui se représentera par l'équation suivante:

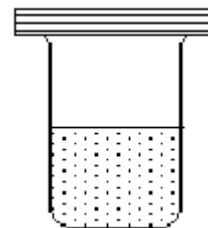
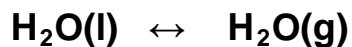


Lorsque l'équilibre est atteint, les concentrations des réactifs et des produits demeurent constantes. Quand une mole d'iodure d'hydrogène est formée, elle se décompose avec la même vitesse pour redonner les molécules de dihydrogène et de dioxygène.

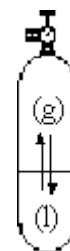
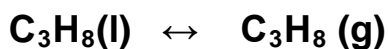


Des transformations physiques peuvent, elles aussi, être réversibles, comme pour tous les changements d'états:

Dans un contenant hermétiquement fermé comme ce bécber, l'eau s'évapore jusqu'à ce que la pression de la vapeur à l'intérieur du bécber devienne constante: l'évaporation et la condensation s'effectuent alors au même rythme:



Dans une bouteille de gaz propane utilisée pour le camping, il y a équilibre entre le propane liquide et le propane gazeux:



Dans une bonbonne aérosol, il y a équilibre entre le dichloro-difluoro carbone liquide et le dichloro-difluoro carbone gazeux.

Tous ces systèmes sont en état d'équilibre dynamique: les vitesses des réactions dans les deux sens sont égales. À l'équilibre, toutes les propriétés MACROSCOPIQUES sont constantes:

- **Concentration des réactifs.**

- **Concentration des produits.**
- **Température.**
- **Pression.**
- **Volume.**

Un équilibre n'est possible que dans un SYSTÈME FERMÉ, c'est-à-dire un système qui n'a pas d'accès à l'air libre, comme la bouteille de propane ou d'aérosol. Un tel système permet le transfert d'énergie (chaleur) mais ne permet pas le transfert de la masse: la somme des masses des réactifs initiaux est égale à la somme des masses des réactifs et des produits à l'équilibre. Un système qui ne conserve pas la masse est un SYSTÈME OUVERT; un tel système permet le transfert d'énergie (chaleur) et de la masse: il y a perte de réactifs ou de produits sous forme de gaz. Une solution contenant divers solutés dissous s'appelle un SYSTÈME ISOLÉ s'il n'y a pas de dégagement gazeux, par exemple le sel dissous dans l'eau.

Une réaction est complète lorsqu'au moins un des réactifs disparaît et que le système ne peut pas retourner à son état initial: c'est une RÉACTION IRRÉVERSIBLE.

En conclusion, nous pouvons dire que pour qu'un système soit en équilibre, trois conditions doivent être respectées:

- 1. *Le système doit être fermé ou isolé.*
- 2. *Les propriétés macroscopiques doivent demeurer constantes (concentration, masse, température, volume).*
- 3. *L'équilibre sera atteint lorsque deux processus inverses auront des vitesses égales.*

Nous pouvons résumer ainsi:

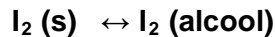
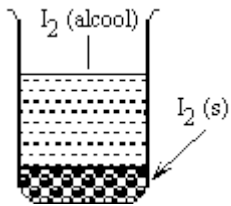
- *Dans un système fermé les particules réagissantes sont enfermées: il se produit un équilibre dynamique ou réaction réversible.*
- *Dans un système chimiquement isolé les particules ne sont pas enfermées, mais il n'y a pas de perte de matière (pas de dégagement gazeux) : il se produit un équilibre dynamique ou réaction réversible.*
- *Dans un système ouvert les particules ne sont pas enfermées et il y a perte de matière: nous obtenons une réaction irréversible.*
-

II. SYSTÈMES EN ÉQUILIBRE

Nous donnerons quatre exemples de systèmes en équilibres:

- ***Deux exemples de phénomènes physiques: dissolution de l'iode dans l'alcool et évaporation de l'eau.***
- ***Deux exemples de phénomènes chimiques: décomposition du carbonate de calcium et action des ions ferriques sur les ions sulfocyanures.***

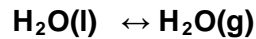
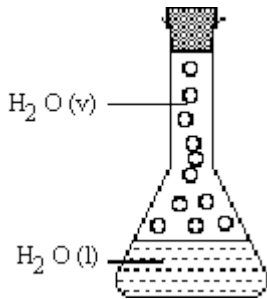
Pour chaque exemple, nous préciserons l'équation de la réaction réversible, les vitesses des réactions directes et inverses et donnerons une brève description.



$$V_D = k_D \cdot [I_2(s)]$$

$$V_I = k_I \cdot [I_2(\text{alcool})]$$

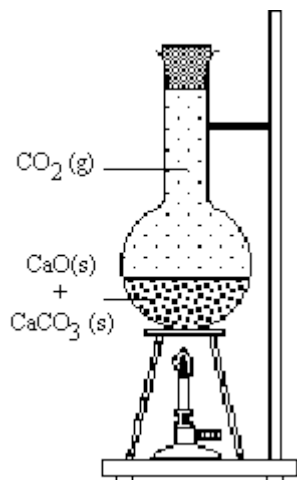
De l'iode solide est en équilibre avec l'iode dissous dans une solution saturée d'iode dans l'alcool. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, il y a autant d'iode solide qui se dissout dans l'alcool, que d'iode dissous dans l'alcool qui cristallise .



$$V_D = k_D \cdot [H_2O(l)]$$

$$V_I = k_I \cdot [H_2O(g)]$$

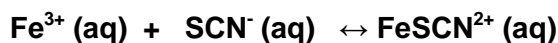
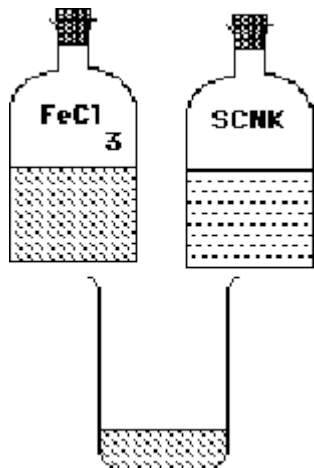
De l'eau liquide en équilibre avec de la vapeur d'eau. Il y a autant de molécules de vapeur d'eau qui se forment, que de molécules de vapeur d'eau qui se transforment en eau liquide. .



$$V_D = k_D \cdot [CaCO_3 (s)]$$

$$V_I = k_I \cdot [CaO (s)] \cdot [CO_2 (g)]$$

Décomposition du carbonate de calcium en oxyde de calcium et en gaz carbonique, en milieu fermé. Lorsque l'équilibre est atteint, il y a autant de molécules de $CaCO_3$ qui se forment, que de molécules de $CaCO_3$ qui se décomposent.



$$V_D = k_D \cdot [Fe^{3+} (aq)] \cdot [SCN^- (aq)]$$

$$V_I = k_I \cdot [FeSCN^{2+} (aq)]$$

Les ions ferriques aqueux $[Fe^{3+} (aq)]$ réagissent avec les ions sulfocyanures $[SCN^- (aq)]$ pour donner une coloration rouge due aux ions sulfocyanures ferriques $[FeSCN^{2+} (aq)]$. Lorsque l'équilibre est atteint, il y a autant d'ions sulfocyanures ferriques qui se forment que d'ions sulfocyanures ferriques qui se décomposent pour donner des ions ferriques et des ions sulfocyanures .

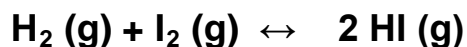
D'une façon générale, lorsque l'équilibre chimique est atteint, les propriétés macroscopiques demeurent constantes.

- Coloration de l'iode et masse de l'iode solide dans le premier exemple.
- Pression de la vapeur d'eau dans le deuxième exemple.
- Masse du carbonate de sodium, masse de l'oxyde de calcium et pression du gaz carbonique dans le troisième exemple.

- Coloration rouge des ions sulfocyanures ferriques, concentration des ions ferriques jaunâtres et concentration des ions sulfocyanures incolores dans le quatrième exemple.

III. CALCUL DE LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

Reprenons la réaction réversible de formation de l'iodure d'hydrogène représentée par l'équation suivante:



La vitesse de la réaction directe est proportionnelle à la concentration en dihydrogène et à la concentration en diiode; la vitesse de la réaction inverse est proportionnelle au carré de la concentration en iode d'hydrogène. Au début de la réaction, la vitesse de la réaction directe est maximale et elle décroît au fur et à mesure que le temps s'écoule; la vitesse de la réaction inverse est nulle et elle augmente au fur et à mesure que le temps s'écoule.

Inévitablement, il arrivera un moment où les deux vitesses seront égales: à ce moment la vitesse de formation de l'iodure d'hydrogène (V_D) sera égale à sa vitesse de décomposition (V_I); l'état d'équilibre dynamique sera atteint. Nous pourrions alors écrire:

$$V_D = V_I \rightarrow k_D \cdot [\text{H}_2 (\text{g})] \cdot [\text{I}_2 (\text{g})] = k_I \cdot [\text{HI} (\text{g})]^2$$

$$K_c = \frac{k_I}{k_D} = \frac{[\text{HI} (\text{g})]^2}{[\text{H}_2 (\text{g})] \cdot [\text{I}_2 (\text{g})]}$$

Pour cette réaction: $K_c = 55,5$ à 423 °C ; la constante de la réaction inverse vaudrait **0,018**.

La valeur de la constante d'équilibre nous renseigne sur les quantités de réactifs et de produits présents à l'équilibre:

- Lorsque la constante d'équilibre est beaucoup plus grande que 1, les produits sont favorisés par rapport aux réactifs; en d'autres termes il y aura peu de réactifs et beaucoup de produits présents à l'équilibre.
- Lorsque la constante d'équilibre est égale à 1, il y aura à peu près autant de réactifs que de produits présents à l'équilibre.
- Lorsque la constante d'équilibre est beaucoup moins grande que 1, les réactifs sont favorisés par rapport aux produits; en d'autres termes il y aura peu de produits et beaucoup de réactifs présents à l'équilibre.

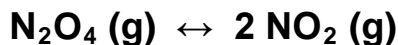
Voici quelques exemples de réactions avec leurs constantes d'équilibre :

a) Action des ions Argent sur le cuivre: très peu de $\text{Cu}(\text{s})$ et de $\text{Ag}^+(\text{aq})$ à l'équilibre. Beaucoup de $\text{Ag}(\text{s})$ et de $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ à l'équilibre:



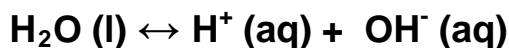
$$K_c = \frac{[\text{Cu}^{2+} (\text{aq})]}{[\text{Ag}^+ (\text{aq})]^2}$$

b) Décomposition du tétraoxyde de diazote: le N_2O_4 est dissocié à peu près à 50%: il y a à peu près autant de N_2O_4 que de NO_2 à l'équilibre:



$$K_c = \frac{[NO_2 (g)]^2}{[N_2 O_4(g)]} = 0.87 \text{ à } 55 \text{ C}$$

c) Décomposition ionique de l'eau: une quantité d'eau infime est dissociée.



$$K_c = [H^+ (aq)] \times [OH^- (aq)]$$

CALCUL DE LA CONSTANCE D'ÉQUILIBRE

On introduit dans un récipient de 2 L 10 moles de $NO(g)$ et 8 moles de $O_2(g)$. Ces deux réactifs réagissent conformément à l'équation suivante: $2 NO (g) + O_2 (g) \leftrightarrow 2 NO_2 (g)$

Une fois l'équilibre atteint, il ne reste plus que 4 moles de $O_2(g)$ dans le récipient. Calculez la constante d'équilibre.

Les données du problème sont résumées sur le tableau ci-dessous:

	2 NO (g)	O ₂ (g)	2 NO ₂ (g)
Début de la réaction	10	8	0
Réaction			
Équilibre		4	

4 moles de $O_2(g)$ ont réagi avec 8 moles de $NO(g)$ pour donner 8 moles de $NO_2(g)$, ce qui nous permet de trouver le nombre de moles à l'équilibre.

	2 NO (g)	O ₂ (g)	2 NO ₂ (g)
Début de la réaction	10	8	0
Réaction	8	4	8
Équilibre	2	4	8

On en déduit les concentrations à l'équilibre ainsi que la valeur de la constante d'équilibre:

$$[NO] = \frac{2}{2} = 1 \text{ mol/L} \quad [O_2] = \frac{4}{2} = 2 \text{ mol/L} \quad [NO_2] = \frac{8}{2} = 4 \text{ mol/L}$$

$$K_c = \frac{[NO_2 (g)]^2}{[NO(g)]^2 \cdot [O_2(g)]} = \frac{4^2}{1^2 \cdot 2} = 8$$

Les produits sont favorisés.

IV. LOI DE LE CHÂTELIER

Nous allons étudier l'influence des facteurs suivants sur un état d'équilibre: la concentration des réactifs et des produits, la température, la pression et la présence d'un catalyseur.

Toutes les modifications subies par un équilibre chimique, résultent de l'application d'un principe très général : LE PRINCIPE DE LE CHÂTELIER

Si l'on modifie les conditions d'un système en équilibre, celui-ci réagit de façon à s'opposer en partie aux changements qu'on lui impose, jusqu'à ce qu'il atteigne un autre état d'équilibre.

4.1) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

Reprenons l'exemple N° 4 du deuxième paragraphe: $\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + \text{SCN}^{-} (\text{aq}) \leftrightarrow \text{FeSCN}^{2+} (\text{aq})$

Si l'on modifie la concentration des ions ferriques, deux cas doivent être envisagés:

- Lorsqu'on augmente la concentration des ions ferriques, l'équilibre se déplace dans le sens qui correspond à leur disparition : Sens direct.
- Lorsqu'on diminue la concentration des ions ferriques, l'équilibre se déplace dans le sens qui correspond à leur formation : Sens inverse.

D'une façon générale, l'application du principe de Le Châtelier aux concentrations conduit aux conclusions suivantes :

- Si on augmente la concentration d'un réactif, l'équilibre se déplace dans le sens de la formation des produits.
- Si on diminue la concentration d'un réactif, l'équilibre se déplace dans le sens de la formation des réactifs.
- Si on augmente la concentration d'un produit, l'équilibre se déplace dans le sens de la formation des réactifs.
- Si on diminue la concentration d'un produit, l'équilibre se déplace dans le sens de la formation des produits.

4.2) INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Reprenons l'exemple de la dissolution de l'iode solide dans l'alcool : $\text{I}_2 (\text{s}) \leftrightarrow \text{I}_2 (\text{alc})$ $\text{DH} = + 6.7 \text{ kJ}$
Dans le sens direct la réaction est endothermique; dans le sens inverse elle est exothermique.

Lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens qui s'oppose à cette élévation de température, c'est-à-dire dans le sens où la réaction est endothermique : Sens direct. Une diminution de température déplacera cet équilibre dans le sens inverse.

D'une façon générale, l'application du principe de Le Châtelier aux températures conduit aux conclusions suivantes :

- Une élévation de température déplace un équilibre dans le sens où la réaction est endothermique.
- Une diminution de température déplace un équilibre dans le sens où la réaction est exothermique.

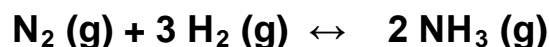
4.3) INFLUENCE DE LA PRESSION

Notons tout d'abord que la pression a une influence seulement en phase gazeuse.

L'application du principe de Le Châtelier aux pressions conduit aux conclusions suivantes :

- Une augmentation de pression déplace un équilibre chimique dans le sens qui la fait diminuer soit le sens où le nombre de moles diminue et où par conséquent il y a diminution de volume.
- Une diminution de pression déplace un équilibre chimique dans le sens où il y a augmentation de volume.
- Si le système ne présente aucune variation du nombre de moles (donc du volume), une variation de pression ne produira aucun effet.

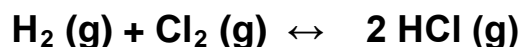
Considérons par exemple l'équilibre de la synthèse de l'ammoniac à partir de ses éléments :



L'application du principe de Le Châtelier à cet équilibre conduit aux conclusions suivantes:

- Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens (1) puisque le nombre de moles dans ce sens passe de 4 à 2 (diminution de volume).
- Une diminution de pression déplace l'équilibre dans le sens (2) puisque le nombre de moles dans ce sens passe de 2 à 4 (augmentation de volume) .

Considérons maintenant l'équilibre de la synthèse du chlorure d'hydrogène à partir de ses éléments :



Le nombre de moles reste constant, donc la variation de pression n'aura aucun effet.

4.4) INFLUENCE D'UN CATALYSEUR

Un catalyseur n'a aucun effet sur les concentrations d'un système en équilibre. Il permet seulement d'atteindre l'équilibre plus rapidement car il augmente la vitesse de réaction en diminuant l'énergie d'activation.

V. CONSTANTE D'ÉQUILIBRE ET LOI D'ACTION DES MASSES

5.1) EXEMPLE N° 1 : FORMATION DES IONS SULFOCYANURES



Réaction directe: formation des ions $\text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$.

Réaction inverse: décomposition des ions $\text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$.

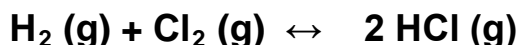
Par définition la constante d'équilibre est le rapport de la constante de vitesse de la réaction directe et de la constante de vitesse de la réaction inverse.

$$V_D = k_D \cdot [\text{Fe}^{3+} (\text{aq})] \cdot [\text{SCN}^{-} (\text{aq})] \text{ et } V_I = k_I \cdot [\text{FeSCN}^{2+} (\text{aq})]$$

$$\text{À l'équilibre : } k_D \cdot [\text{Fe}^{3+} (\text{aq})] \cdot [\text{SCN}^{-} (\text{aq})] = k_I \cdot [\text{FeSCN}^{2+} (\text{aq})]$$

$$\text{La constante d'équilibre est : } K_c = \frac{k_I}{k_D} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+} (\text{aq})]}{[\text{Fe}^{3+} (\text{aq})] \cdot [\text{SCN}^{-} (\text{aq})]}$$

5.2) EXEMPLE N° 2 : SYNTHÈSE DE HCL



Réaction directe: formation de $\text{HCl} (\text{g})$.

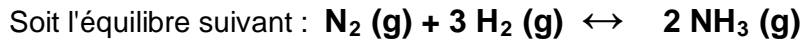
Réaction inverse: décomposition de $\text{HCl} (\text{g})$.

$$V_D = k_D \cdot [\text{H}_2 (\text{g})] \cdot [\text{Cl}_2 (\text{g})] \text{ et } V_I = k_I \cdot [\text{HCl} (\text{g})]^2$$

$$\text{À l'équilibre : } k_D \cdot [\text{H}_2 (\text{g})] \cdot [\text{Cl}_2 (\text{g})] = k_I \cdot [\text{HCl} (\text{g})]^2$$

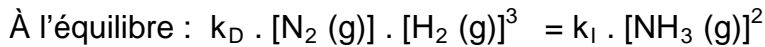
$$\text{La constante d'équilibre est : } K_c = \frac{k_D}{k_I} = \frac{[\text{HCl} (\text{g})]^2}{[\text{H}_2 (\text{g})] \cdot [\text{Cl}_2 (\text{g})]}$$

5.3) EXEMPLE N° 3 : SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC



Réaction directe): formation de l'ammoniac.

Réaction inverse): décomposition de l'ammoniac.

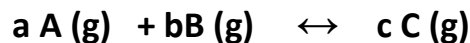


$$\text{La constante d'équilibre est : } \mathbf{K_c = \frac{k_D}{k_I} = \frac{[\text{NH}_3 (\text{g})]^2}{[\text{N}_2 (\text{g})] \cdot [\text{H}_2 (\text{g})]^3}}$$

Comme les réactifs et les substances sont sous l'état gazeux, nous pouvons exprimer chaque concentration en fonction de la pression partielle en appliquant la loi de Dalton:

$$\mathbf{K_c = \frac{k_D}{k_I} = \frac{[\text{NH}_3 (\text{g})]^2}{[\text{N}_2 (\text{g})] \cdot [\text{H}_2 (\text{g})]^3} = \frac{\left[\frac{P_{\text{NH}_3}}{RT}\right]^2}{\left[\frac{P_{\text{N}_2}}{RT}\right] \cdot \left[\frac{P_{\text{H}_2}}{RT}\right]^3} = K_p \cdot RT^2 \text{ avec } K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}}$$

Ce résultat se généralise à toute réaction en phase gazeuse:



$$\mathbf{K_c = \frac{[C]^c}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{\left[\frac{P_C}{RT}\right]^c}{\left[\frac{P_A}{RT}\right]^a \cdot \left[\frac{P_B}{RT}\right]^b} = K_p \cdot RT^{c-(a+b)} \text{ avec } K_p = \frac{P_C^c}{P_A^a \cdot P_B^b}}$$

5.4) EXEMPLE N° 4 : CARBONATE DE CALCIUM

Lorsque la réaction fait intervenir des réactifs qui sont solides ou liquides, on peut considérer leurs concentrations comme constantes au cours de la réaction.

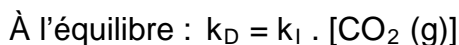
Prenons l'exemple de la décomposition du carbonate de calcium :



Réaction directe: décomposition du carbonate de calcium.

Réaction inverse: formation du carbonate de calcium.

$$\mathbf{V_D = k_{D1} \cdot [\text{CaCO}_3 (\text{s})] = k_{D1} \cdot k_{D2} = k_D \text{ et } V_I = k_{I1} \cdot [\text{CaO} (\text{s})] \cdot [\text{CO}_2 (\text{g})] = k_I \cdot [\text{CO}_2 (\text{g})]}$$



La constante d'équilibre est : $K_c = \frac{k_D}{k_I} = k \cdot [\text{CO}_2 (\text{g})]$

5.5) EXEMPLE N° 5 : DISSOLUTION DE L'IODE SOLIDE

Soit la réaction: $\text{I}_2 (\text{s}) \leftrightarrow \text{I}_2 (\text{alcool})$

Réaction directe: dissolution de l'iode dans l'alcool.

Réaction inverse: cristallisation de l'iode.

$$V_D = k_{D1} \cdot [\text{I}_2 (\text{s})] = k_{D1} \cdot k_{D2} = k_D \text{ et } V_I = k_{I1} \cdot [\text{I}_2 (\text{alcool})] = k_I \cdot [\text{I}_2 (\text{alcool})]$$

À l'équilibre : $k_D [\text{I}_2 (\text{s})] = k_I \cdot [\text{I}_2 (\text{alcool})]$

La constante d'équilibre est : $K_c = \frac{k_D}{k_I} = k [\text{I}_2 (\text{alcool})]$

5.6) EXEMPLE N° 6 : VAPORISATION DE L'EAU

Soit la réaction: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $K_c = k \cdot [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$

5.7) LOI D'ACTION DES MASSES

L'application de la loi d'action des masses à la décomposition du chlorure d'hydrogène conduit à la relation:

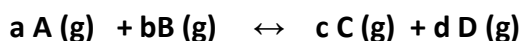
$$K_c = \frac{k_D}{k_I} = \frac{[\text{HCl} (\text{g})]^2}{[\text{H}_2 (\text{g})] \cdot [\text{Cl}_2 (\text{g})]}$$

Pourquoi une telle relation donne-t-elle toujours la même valeur à une température donnée?

Rappelons que la réponse à cette question fut donnée dans la loi d'action des masses par deux norvégiens GULDBERG et WAAGE:

À une température donnée, la vitesse instantanée d'une réaction est DIRECTEMENT PROPORTIONNELLE aux concentrations molaires des substances réagissantes, chacune des concentrations étant affectée d'un exposant égal au nombre de moles dans l'équation équilibrée.

Si l'on considère l'équation hypothétique suivante, tous les constituants étant sous l'état GAZEUX:



$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{\left[\frac{P_C}{RT}\right]^c \cdot \left[\frac{P_D}{RT}\right]^d}{\left[\frac{P_A}{RT}\right]^a \cdot \left[\frac{P_B}{RT}\right]^b} = K_p \cdot RT^{(c+d) - (a+b)} \text{ avec } K_p = \frac{P_C^c}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

La constante d'équilibre (K_c ou K_p) varie avec uniquement la température. Cette constante est indépendante des concentrations des réactifs et de la pression.

À l'équilibre, le rapport du produit des concentrations moléculaires des substances produites sur le produit des concentrations moléculaires des réactifs est constant. Les concentrations des substances produites et réagissantes doivent être affectées d'un exposant égal au nombre de molécules qui participent à la réaction.

Si tous les réactifs sont gazeux, la loi d'action des masses peut s'exprimer aussi en fonction des pressions partielles des réactifs et des produits:

À l'équilibre, le rapport du produit des pressions partielles des substances produites sur le produit des pressions partielles des substances réagissantes, est constant. Les pressions partielles des substances produites et réagissantes doivent être affectées d'un exposant égal au nombre de molécules qui participent à la réaction.

VI. PRINCIPES DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

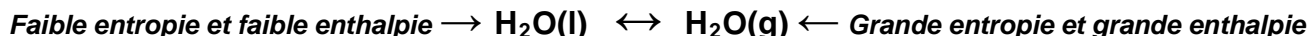
Rappel N° 1: L'état de stabilité maximum correspond à l'enthalpie minimum.

Rappel N° 2: L'entropie est une mesure qui caractérise le désordre. Plus l'entropie est grande et plus le désordre est grand.

Un équilibre chimique est un compromis entre ces deux tendances opposées :

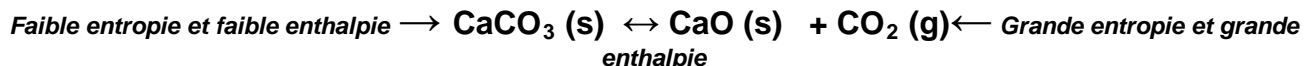
- MAXIMUM D'ENTROPIE (S)
- MINIMUM D'ENTHALPIE (H)

Considérons par exemple l'équilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau.



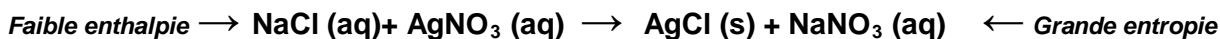
La tendance vers l'enthalpie minimale favorise la formation de l'eau liquide (Sens inverse), tandis que la tendance vers l'entropie maximale favorise la formation de la vapeur d'eau (Sens direct). Il y aura possibilité d'équilibre puisque les deux tendances sont opposées.

Prenons maintenant l'exemple de la décomposition du carbonate de calcium.



La tendance vers l'enthalpie minimale favorise la réaction (2) : un solide possède moins d'énergie qu'un gaz. La tendance vers l'entropie maximale favorise la réaction (1) : il y a plus de désordre dans un gaz que dans un solide. Il y aura possibilité d'équilibre puisque les deux tendances sont opposées.

Si les tendances vers LE MAXIMUM D'ENTROPIE et LE MINIMUM D'ENTHALPIE se produisent dans le même sens, la réaction sera complète et irréversible. C'est le cas par exemple de la réaction entre deux solutions qui réagissent ensemble pour donner un sel très peu soluble:



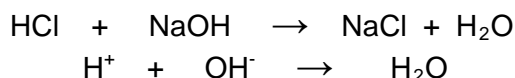
La tendance vers le maximum de désordre favorise la formation de AgCl (s), car il y a plus de désordre dans un mélange hétérogène (solide insoluble dans une solution de nitrate de sodium) que dans le mélange homogène des deux solutions liquides. La tendance vers le minimum d'énergie favorise aussi la formation de AgCl (s), car il y a moins d'énergie dans un solide que dans un liquide.

VII. ACIDES ET DES BASES

7.1) RÉACTION DE NEUTRALISATION: ACIDE + BASE → SEL + EAU

Exemple N° 1 : Pour neutraliser 10 mL d'une solution de NaOH (0,1 mol/L), il a fallu 20 mL d'une solution de HCl. Quelle est la concentration de cet acide (C).

La réaction de neutralisation nous indique que une mole d'ion H⁺, provenant de l'acide, est neutralisée par une mole d'ion OH⁻, provenant de la base.



Nombre de moles d'ions H⁺ qui proviennent de HCl : C mol/L x 0,02 L = 0,02 x C mol

Nombre de moles d'ions OH⁻, qui proviennent de NaOH : 0,1 mol/L x 0,01 l = 0,001 mol

Par conséquent : 0,02 x C = 0,001 Soit **C = 0,05 mol/L**

Exemple N° 2 : Pour neutraliser 200 mL d'une solution de Ba(OH)₂ (1 mol/L), il a fallu 50 mL d'une solution de HCl. Quelle est la concentration de cet acide. (C).

La réaction de neutralisation nous indique que deux moles d'ion H⁺, provenant de l'acide, sont neutralisées par deux moles d'ion OH⁻, provenant de la base.



Nombre de moles d'ions H⁺ qui proviennent de HCl : C mol/L x 0,05 L = 0,05 x C mol

Nombre de moles d'ions OH⁻, qui proviennent de Ba(OH)₂ : 1 mol/L x 0,2 L = 0,2 mol Ba(OH)₂ = 0,4 mol OH⁻

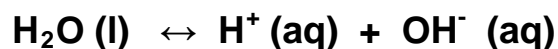
Par conséquent : 0,05 x C = 0,4 Soit **C = 8 mol/L**

Plus généralement, si V_A «mL» d'une solution aqueuse d'un acide AH, de concentration C_A (mol/L), neutralisent exactement V_B «mL» d'une solution aqueuse d'une base BOH, de concentration C_B (mol/L), nous pouvons écrire l'égalité du nombre de moles d'ions H⁺ et du nombre de moles d'ions OH⁻ au moment de l'équivalence:

$$\mathbf{C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B}$$

7.2) CONSTANTE D'ÉQUILIBRE DE L'EAU OU PRODUIT IONIQUE DE L'EAU

D'après la théorie d'Arrhenius, la conductivité électrique est attribuable à la présence d'ions. La conductivité électrique de l'eau s'explique par sa faible dissociation:



La loi d'action des masses pour cet équilibre se traduit par la relation suivante:

$$K_C = \frac{k_I}{k_D} = \frac{[\text{H}^+ \text{ (aq)}] \cdot [\text{OH}^- \text{ (aq)}]}{[\text{H}_2\text{O (l)}]}$$

Comme la concentration d'eau dans l'eau pure et dans les solutions aqueuses diluées ne varie pratiquement pas, on peut calculer une nouvelle constante qui tient compte à la fois de la concentration stable de $\text{H}_2\text{O (l)}$ et de la constante d'équilibre. On l'appelle **PRODUIT IONIQUE DE L'EAU (K_e)**.

$$K_e = [\text{H}^+ \text{ (aq)}] \cdot [\text{OH}^- \text{ (aq)}] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

7.3) FORCE DES ACIDES ET DES BASES

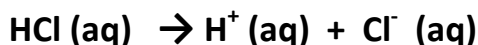
Rappelons tout d'abord que, selon Arrhénius, la force d'un acide se mesure par sa concentration en protons et que celle d'une base par la concentration en ions hydroxyde en solution aqueuse. Le pH est, sur une échelle graduée de 0 à 14, une valeur qui indique l'acidité ou la basicité d'une substance.

On associe le pH à la concentration en ions hydrogène alors que le pOH est associé à la concentration en ions hydroxyde. Le pH d'une solution est l'opposé du logarithme en base 10 de la concentration en ion hydrogène:

$$\text{pH} = \log \left(\frac{1}{[\text{H}^+]} \right) = -\log ([\text{H}^+]) \text{ et } \text{pOH} = \log \left(\frac{1}{[\text{OH}^-]} \right) = -\log ([\text{OH}^-])$$

$$[\text{H}^+ \text{ (aq)}] \cdot [\text{OH}^- \text{ (aq)}] = 10^{-14} \rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

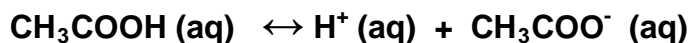
Selon la **théorie d'Arrhenius**, un électrolyte fort se dissocie complètement dans l'eau. Ainsi le chlorure d'hydrogène en solution dans l'eau se dissocie complètement pour former des ions hydrogène: il s'agit d'un acide fort.



Le pH d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, de concentration 0,10 mol/L sera donc:

$$[\text{H}^+ \text{ (aq)}] = 0.1 + 10^{-7} \text{ (négligeable)} = 0.1 \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} = -\log(10^{-1}) = +1$$

Dans une solution d'acide acétique 0,10 mol/L, seulement 1,3% des molécules de CH_3COOH sont ionisées pour former des ions hydrogène selon l'équation suivante:



Le pH de cette solution sera donc: $\text{pH} = -\log(1.3 \cdot 10^{-3}) = 2.89$

Pour mieux décrire les équilibres des électrolytes faibles, les chimistes utilisent une constante d'ionisation (K_a pour les acides et K_b pour les bases). Ainsi, la constante d'ionisation de l'acide acétique est:

Le pourcentage d'ionisation qui représente le pourcentage du nombre de moles ionisées par rapport au nombre initial de moles:

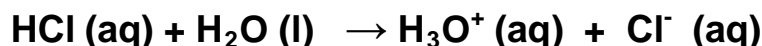
$$\text{Pourcentage d'ionisation} = \frac{\text{Nombre de moles ionisées}}{\text{Nombre initial de moles}} \cdot 100$$

Problème: Quel est le pH d'une solution d'acide acétique 1,0 mol/L à TAPN?

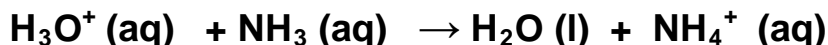
$$[\text{H}^+] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} + 10^{-7}} \text{ (négligeable)} = 4.2 \quad \text{pH} = -\log(4.2 \cdot 10^{-3}) = 3 - \log(4.2) = 2.37$$

7.4) CONCEPT ACIDO-BASIQUE DE BRONSTED-LOWRY

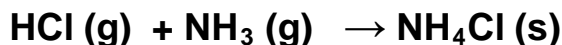
Un **acide de Bronsted-Lowry** se définit comme un **donneur de protons**: Ainsi, le **chlorure d'hydrogène** en solution dans l'eau est un **acide au sens de Bronsted-Lowry**, car il cède un proton à la molécule d'eau:



Une **base de Bronsted-Lowry** se définit comme un **accepteur de protons**: l'ammoniac est une base au sens de Bronsted-Lowry car sa molécule est capable de fixer un proton.

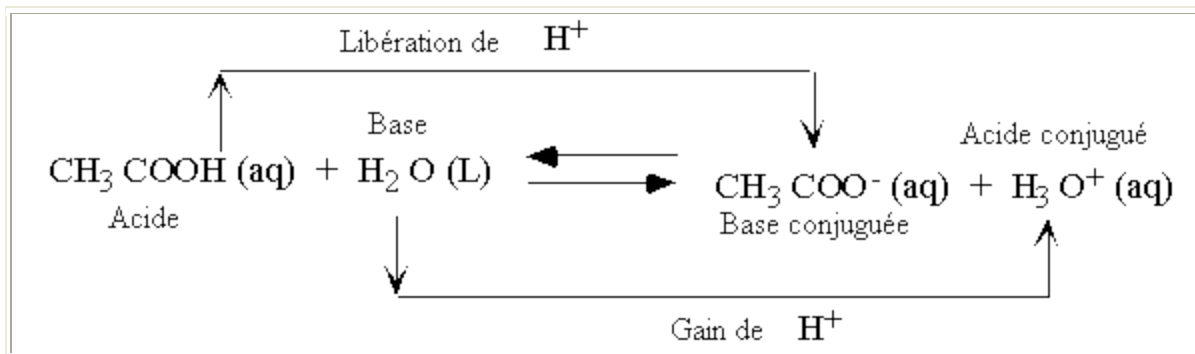


Une **neutralisation** au sens de Bronsted-Lowry ne fait pas intervenir nécessairement la molécule d'eau liquide, comme le montre la réaction **entre le chlorure d'hydrogène gazeux et l'ammoniac gazeux**:



Dans cette réaction l'acide (HCl) donne un proton à la base (NH_3): la base conjuguée à HCl est Cl^- ; l'acide conjugué NH_3 à est NH_4^+ .

Lorsqu'il y a **transfert de protons** dans un système en équilibre, **les acides et les bases de Bronsted-Lowry** participent aux réactions directes et inverses: **l'acide donnant une base conjuguée en libérant le proton et la base donnant un acide conjugué en captant ce proton.**



Une paire de substances qui diffèrent uniquement par un proton porte le nom de **paire acide-base conjuguée**. Une molécule d'acide acétique et l'ion acétate forment une telle paire: **l'acide acétique est l'acide conjugué de l'ion acétate; alors que l'ion acétate est la base conjuguée de l'acide acétique**.

La théorie de **Lewis** est encore plus générale; elle considère qu'un **acide est un accepteur de doublets d'électrons, alors qu'une base est un donneur de doublets d'électrons**.

VIII. PRODUIT DE SOLUBILITÉ

Rappelons qu'une solution est un mélange homogène d'au moins deux substances pures: le soluté et le solvant. Le soluté est la substance qui est en plus petite quantité dans la solution; l'autre substance qui se trouve en plus grande quantité dans la solution est le solvant. Une solution est sous le même état physique que le solvant; en conséquence il existe trois grandes catégories de solutions:

- Les **solutions solides** (solvant solide) comme les alliages.
- Les **solutions liquides** (solvant liquide): l'eau salée (soluté solide), l'eau alcoolisée (soluté liquide), l'oxygène dans l'eau (soluté gazeux).
- Les **solutions gazeuses** (solvant gazeux) comme l'air.

Les **solutions aqueuses** (solution dont le solvant est de l'eau) qui conduisent le courant sont des **solutions électrolytiques**; elles se subdivisent en trois grandes catégories: **les acides, les bases et les sels**.

Les concentrations des solutions s'expriment essentiellement de trois manières:

- **Le titre** : concentration en g/L (nombre de grammes de soluté par litre de solution).
- **La molarité** : concentration en mol/L (nombre de moles de soluté par litre de solution). Ainsi une solution de NaOH qui contient 4 g de soluté par litre de solution a une molarité de 0,1M.
- **La normalité**: nombre d'équivalent-gramme par litre de solution. Un équivalent gramme d'acide est la fraction de mole qui correspond à un proton (une mole pour HCl, une demi-mole pour H₂SO₄), un équivalent gramme de base est la fraction de mole qui correspond à un ion hydroxyde (une mole pour NaOH, une demi-mole pour Ca(OH)₂). Une solution décimolaire d'acide sulfurique (0,1 N)) contient 4.9 g d'acide sulfurique par litre de solution.

On appelle "**SOLUBILITÉ**" la quantité maximum de soluté, que l'on peut dissoudre dans un volume donnée de

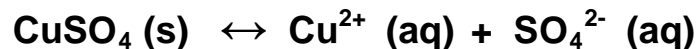
solvant. Pour les solutions aqueuses, on exprime la solubilité en grammes de soluté pour 100 mL d'eau ou en mole par litre (mol/L). En considérant la solubilité, nous avons déjà distingué trois sortes de solutions :

- Quantité de soluté dissous < Solubilité: Solution non-saturée.
- Quantité de soluté dissous = Solubilité: Solution saturée.
- Quantité de soluté dissous > Solubilité: Solution sursaturée.

Trois facteurs influencent la SOLUBILITÉ d'un soluté:

- **LA NATURE DU SOLVANT.** À 20 °C l'iode (I₂) est très peu soluble dans l'eau. Il se dissout beaucoup mieux dans l'alcool.
- **LA TEMPÉRATURE.** Lorsque le soluté est SOLIDE, habituellement la solubilité augmente, lorsque la température croît (l'eau chaude dissout plus facilement que l'eau froide le sucre ou le sel). Lorsque le soluté est GAZEUX, habituellement la solubilité diminue, lorsque la température croît (l'eau froide peut dissoudre plus d'oxygène que l'eau chaude.).
- **LA PRESSION.** Lorsque le soluté est SOLIDE, la pression n'a pratiquement AUCUN EFFET. Lorsque le soluté est GAZEUX, habituellement une augmentation de pression entraîne une augmentation de la solubilité. Ceci nous explique très bien le principe des eaux gazeuses. Le CO₂ est dissous dans l'eau sous une pression égale à 10 fois la pression atmosphérique. Lorsque la bouteille est ouverte, la pression diminue, ce qui entraîne une diminution de la solubilité. Le gaz s'échappe de l'eau.

On considère la réaction de dissociation du CuSO₄ (s) en milieu aqueux représentée par l'équation suivante:



La **constante de cet équilibre** est : $K_c = [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] \cdot [\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]$ est une mesure de la solubilité du CuSO₄ (s) dans l'eau: **on l'appelle produit de solubilité (K_{PS}).**

La **solubilité (s)** désigne le nombre de moles de CuSO₄ (s) qui se dissocient par litre de solution: elle est égale à la **concentration en ions [Cu²⁺(aq)] à l'équilibre (solution saturée).**

$$s = [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] = [\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})] \text{ dans une solution saturée}$$

Le **produit ionique (P_i)** est une grandeur qui caractérise une quantité de soluté :

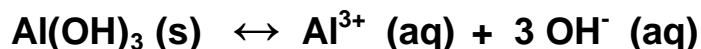
$$P_i = [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] \cdot [\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})] \text{ pour une certaine quantité de soluté}$$

Le produit de solubilité (K_{PS}) le produit ionique calculé avec les concentrations des ions aqueux à l'équilibre dans une solution saturée : ces concentrations mesurent la solubilité du soluté.

$$K_{PS} = [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] \cdot [\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})] \text{ pour les concentrations qui correspondent à la solubilité}$$

Solubilité du trihydroxyde d'aluminium

On considère la réaction de dissociation de Al(OH)₃ (s) en milieu aqueux représentée par l'équation suivante:



$$K_{\text{PS}} = [\text{Al}^{3+}(\text{aq})] \cdot [\text{OH}^- (\text{aq})]^3$$

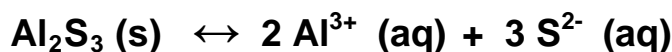
$$s = [\text{Al}^{3+}(\text{aq})] = \frac{[\text{OH}^- (\text{aq})]}{3}$$

$$K_{\text{PS}} = s \cdot (3s)^3 = 27 s^4$$

$$s = \sqrt[4]{\frac{K_{\text{PS}}}{27}}$$

Solubilité du trisulfure de dialuminium

On considère la réaction de dissociation de $\text{Al}_2\text{S}_3 (\text{s})$ en milieu aqueux représentée par l'équation suivante:



$$K_{\text{PS}} = [\text{Al}^{3+}(\text{aq})]^2 \cdot [\text{S}^{2-} (\text{aq})]^3$$

$$s = \frac{[\text{Al}^{3+}(\text{aq})]}{2} = \frac{[\text{S}^{2-}(\text{aq})]}{3}$$

$$K_{\text{PS}} = (2s)^2 \cdot (3s)^3 = 108 s^5$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_{\text{PS}}}{108}}$$

Les trois cas qui peuvent se présenter

Tant que le produit ionique est inférieur à la valeur du K_{PS} , le soluté est soluble. Le K_{PS} est en fait la valeur limite du produit d'ionisation: quand le produit d'ionisation est égal à la valeur du K_{PS} , la solution est saturée.

- $P_i < K_{\text{PS}}$: solution non saturée (PAS DE PRÉCIPITÉ)
- $P_i = K_{\text{PS}}$: solution saturée (PAS DE PRÉCIPITÉ)
- $P_i > K_{\text{PS}}$: solution saturée AVEC UN DÉPÔT : RÉACTION DE PRÉCIPITATION

Plus le K_{PS} a une valeur élevée, plus le soluté est soluble et plus le produit ionique (donc la concentration en ions aqueux à l'équilibre) sera élevée, et réciproquement. On peut résumer les liens entre la solubilité et la valeur du K_{PS} par le tableau suivant:

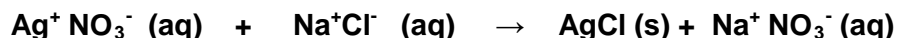
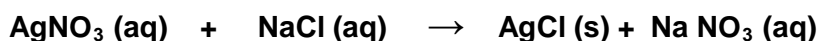
SOLUTÉ	SOLUBILITÉ	K_{PS}
Très peu soluble	Inférieure à 0,001 mol/ L	Inférieur à 10^{-7}
Peu soluble	Entre 0,001 mol/ L et 0,1 mol/ L	Entre 10^{-7} et 10^{-4} .
Soluble	Supérieure à 0,1 mol/ L	Supérieur à 10^{-4}

Le tableau ci-dessous rappelle les principales réactions entre les principaux ions réagissants au cours d'une réaction ionique:

	Ag⁺ Argent	Al³⁺ Aluminium	Ca²⁺ Calcium	Cu²⁺ Cuivrique	Fe²⁺ Ferreux	Fe³⁺ Ferrique	Pb²⁺ Plomb
Cl⁻ Chlorure	Précipité blanc AgCl						Précipité blanc PbCl ₂
OH⁻ Hydroxyde	Précipité gris AgOH	Précipité blanc Al(OH) ₃	Précipité blanc Ca(OH) ₂	Précipité bleu Cu(OH) ₂	Précipité vert Fe(OH) ₂	Précipité rouille Fe(OH) ₃	Précipité blanc Pb(OH) ₂
CO₃²⁻ Carbonate	Précipité blanc Ag ₂ (CO ₃) ₂	Précipité blanc Al ₂ (CO ₃) ₃	Précipité blanc CaCO ₃	Précipité Bleu, vert CuCO ₃	Précipité blanc FeCO ₃		Précipité blanc CO ₃
SO₄²⁻ Sulfate	Précipité brun Ag ₂ SO ₄		Précipité blanc CaSO ₄				Précipité blanc PbSO ₄
S²⁻ Sulfure	Précipité noir Ag ₂ S	Précipité blanc Al ₂ S ₃		Précipité noir CuS	Précipité noir FeS	Précipité noir Fe ₂ S ₃	Précipité noir PbS
NO₃⁻ Nitrate							

N.B. Les nitrates (NO₃⁻) sont tous SOLUBLES.

Examinons par exemple ce qui se passe dans la réaction de précipitation du chlorure d'argent.



Les ions Na⁺ et NO₃⁻, qui ne réagissent pas sont des «**IONS SPECTATEURS**».

Les ions Ag⁺ et Cl⁻ sont les «**IONS RÉAGISSANTS**».

Pour représenter le phénomène, il suffit d'écrire la réaction entre ions réagissants :

