

N° : 37001

CHIMIE

Série S



Thème : Équilibres chimiques et évolution d'un système chimique ; Acidobasicité

Fiche I : Équilibres chimiques

Plan de la fiche

- I - Définitions
- II - Méthodologie
- III - Règle

I - Définitions

• **Solution** : système chimique liquide homogène contenant plusieurs espèces chimiques.

v

• **Solvant** : espèce chimique majoritaire d'une solution.

☞ Parfois il n'y a pas de solvant et parfois il y en a plusieurs.

• **Soluté** : espèce chimique minoritaire d'une solution.

☞ Il existe des solutés moléculaires et ioniques.

• **Concentration en soluté apporté** : concentration de l'espèce que l'on apporte (lors d'une dissolution ou lors d'un mélange) dans l'hypothèse où celle-ci ne se transforme qu'après l'apport.

☞ Il peut s'agir d'une concentration fictive. Ainsi la concentration en soluté apporté c dans le cas de l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) obtenu par dissolution du chlorure d'hydrogène gazeux suivant $\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ serait la concentration de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ qui n'existe pas. On n'utilise jamais la notation à crochet pour noter cette concentration, mais par contre $[\text{H}_3\text{O}^+] = c$ et $[\text{Cl}^-] = c$. Dans le cas de la solution d'acide sulfurique ($2\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) obtenue par dissolution de l'acide sulfurique liquide suivant $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{l})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = 2\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$, il s'agirait de la concentration de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ qui n'existe pas, mais $[\text{SO}_4^{2-}] = c$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2c$.

Exemples : dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II), le solvant est l'eau et les solutés sont l'ion sulfate et l'ion cuivre (II). Dans une solution de diiode dans l'hexane, le solvant est l'hexane et le soluté est le diiode.

• **Acide** : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs hydrons H^+ (hydron se disait proton jusqu'en 2003).

• **Base** : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs hydrons H^+ .

• **Couple acide base** : ensemble de deux espèces chimiques (A et B) qui se transforment l'une en l'autre par transfert d'un hydron H^+ , selon la demi-équation hydronique $\text{A} = \text{B} + \text{H}^+$.

• **Réaction acide base** : réaction qui consiste en l'échange d'un hydron entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

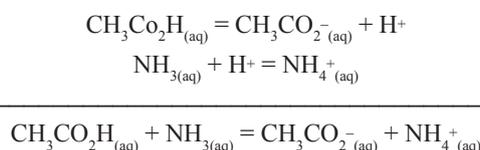
☞ L'écriture de l'hydron est H^+ sans mention d'état physique ; l'hydron n'existe pas en solution. Il ne faut pas le confondre avec $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ qui est une écriture tolérée en oxydoréduction de l'ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$.

N° : 37001

CHIMIE

Série S

Exemple : la molécule d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est un acide, l'atome d'hydrogène en gras peut être libéré par la molécule sous forme d'hydron. On obtient l'ion éthanoate CH_3CO_2^- . Cet ion peut ultérieurement capter un hydron et donner la molécule d'acide éthanoïque. L'ion éthanoate est une base. L'acide éthanoïque et l'ion éthanoate forment un couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+$. Si on considère le couple $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} / \text{NH}_3_{(\text{aq})}$, on peut écrire une réaction acide base :



Liste :

$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ ion oxonium et eau

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$ acide éthanoïque et ion éthanoate

$\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} / \text{NH}_3_{(\text{aq})}$ ion ammonium et ammoniac

$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ eau et ion hydroxyde

• **Potentiel hydrogène noté exclusivement pH** : Si $[\text{H}_3\text{O}^+] \leq 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ alors $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

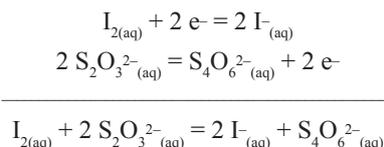
Conséquence : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

• **Oxydant** : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons e^- .

• **Réducteur** : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons e^- .

• **Couple oxydant réducteur** : ensemble de deux espèces chimiques (O et R) qui se transforment l'une en l'autre par transfert d'électrons, selon la demi-équation électronique $\text{O} + e^- = \text{R}$.

• **Réaction oxydant réducteur** : Réaction qui consiste en l'échange d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple.



Exemple : $\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}$

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$

Liste :

$\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ dioxygène et eau

$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ ion fer (III) et ion fer (II)

$\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}$ diiode et ion iodure

$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$ ion cuivre (II) et cuivre

$\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$ ou $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$ ion oxonium et dihydrogène

$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / \text{H}_{2(\text{g})}$ eau et dihydrogène

$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$ ion fer (II) et fer

$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}$ ion zinc et zinc

☞ La conductivité d'une solution est une grandeur physique fondamentale pour l'étude des équilibres chimiques en solution. Elle traduit la facilité d'une solution à conduire le courant électrique. Elle résulte de la présence d'ions dans la solution, seuls les ions conduisent le courant électrique. Par définition la conductivité est $\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{L}{S}$ où I est l'intensité du courant qui circule dans la solution contenue dans la cellule du conductimètre, U la tension aux bornes de la cellule, L la largeur de la cellule et S la surface d'une électrode de la cellule.

On montre que $\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$ où λ_i est la conductivité molaire ionique en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ et $[X_i]$ la concentration molaire de l'ion i en $mol \cdot m^{-3}$ et σ est en $S \cdot m^{-1}$. C'est cette dernière formule qui est généralement utilisée. Attention dans la sommation, il ne faut faire intervenir que les ions mais tous les ions.

II - Méthodologie

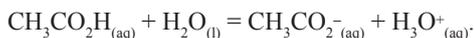
L'étude des transformations de systèmes chimiques montre par l'expérience que les réactions ne sont que très rarement totales. Les réactifs ne disparaissent pas complètement. L'avancement n'atteint pas sa valeur maximale. Dans l'état final du système chimique, au niveau macroscopique, les concentrations des réactifs et des produits sont stables. C'est pourquoi on parle d'équilibre chimique. Ceci n'est compréhensible que si l'on admet que la réaction peut se faire dans les deux sens par rapport à l'écriture de l'équation.

Exemple : Soit un acide AH, sa base conjuguée est A^- , c'est le couple $AH_{(aq)} / A^-_{(aq)} : AH_{(aq)} = A^-_{(aq)} + H^+$.

L'échange d'hydron peut être finalisé avec le couple $H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(l)} : H_2O_{(l)} + H^+ = H_3O^+_{(aq)}$.

On en déduit l'équation $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$. Si cette réaction est totale, alors le réactif limitant est l'acide AH, puisque l'eau est le solvant. Si on apporte $n^i_{AH} = 1$ mmol d'acide pour un volume de solution $V = 1$ L alors $[AH]_i = 1$ mmol·L⁻¹ alors $x_f = x_{max}$ et $n^f_{AH} = 0$. Or $n^f_{AH} = n^i_{AH} - x_{max}$. On en déduit que $x_{max} = n^i_{AH} = 1$ mmol. Puis que $n^f_{H_3O^+} = x_{max} = 1$ mmol, d'où finalement $[H_3O^+]_f = 1$ mmol·L⁻¹ et $pH_{tot} = -\log 1 \cdot 10^{-3} = 3$.

Prenons l'acide éthanóique CH_3CO_2H :



Si on apporte initialement $n^i_{CH_3CO_2H} = 1$ mmol pour $V = 1$ L de solution, alors on mesure expérimentalement que $pH_{eq} = 3,9$. Or $[H_3O^+]_f = 10^{-pH_{eq}}$ et par ailleurs $n^f_{H_3O^+} = [H_3O^+]_f \cdot V$ et $n^f_{H_3O^+} = x_f$. On en déduit alors que $x_f = 10^{-3,9} \times 1 = 0,13$ mmol. Il apparaît que $x_f < x_{max}$ et $pH_{eq} > pH_{tot}$ dans le cas de l'acide éthanóique. Dans cette situation, il y a équilibre entre l'eau avec l'acide éthanóique et l'ion oxonium avec l'ion éthanóate.

Au niveau microscopique, la réaction se poursuit mais autant dans un sens que dans l'autre ; ceci fait que les quantités macroscopiques ne varient pas. L'équilibre est dynamique.

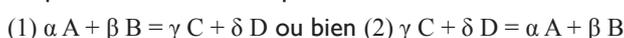
• **Avancement maximal, x_{max}** : ce serait l'avancement final, si la réaction considérée était totale. Il est déterminé par un calcul théorique après avoir déterminé le réactif limitant.

• **Avancement final, x_f** : c'est l'avancement final réel quand l'équilibre est atteint. x_f est toujours inférieur à x_{max} en valeur absolue. Il est déterminé par la mesure d'une grandeur à l'équilibre, comme le pH, la conductivité, l'absorbance..., suivi d'un calcul.

• **Taux d'avancement final, τ** : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$, τ est sans unité et $0 \leq \tau \leq 1$.

Plaçons-nous dans une situation assez générale : l'équilibre entre A avec B et C avec D (A, B, C et D sont quatre espèces dont on ne précise pas la formule moléculaire).

L'équation de la réaction peut s'écrire :



où α , β , γ et δ sont les nombres stoechiométriques qui assurent que l'équation est bien ajustée.

Ces deux écritures sont équivalentes mais en (1) A et B sont appelés réactifs, et C et D sont appelés produits alors qu'en (2) c'est le contraire.

D'autre part si pour atteindre l'état d'équilibre, la réaction se fait en partant de A avec B, on dit qu'elle se fait dans le sens direct par rapport à (1) et dans le sens indirect par rapport à (2). Mais si pour atteindre l'état d'équilibre, la réaction se fait en partant de C avec D, on dit qu'elle se fait dans le sens indirect par rapport à (1) et dans le sens direct par rapport à (2). Dans tous les cas on travaille avec une seule des deux équations (exclusivement (1) ou exclusivement (2)) en appliquant les conventions de vocabulaires qui viennent d'être indiquées et les conventions calculatoires qui vont l'être ci-dessous et ceci d'un bout à l'autre du problème. Dans la suite de ce chapitre, on travaille avec (1).

• **Quotient de réaction, Q_r** : $Q_r = \frac{[C]^{\gamma} \cdot [D]^{\delta}}{[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}}$ avec (1).

☞ Dans l'écriture précédente, tout comme dans la définition du pH, la concentration molaire des espèces dissoutes [espèce dissoute], représente le nombre qui mesure la concentration molaire de cette espèce exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le quotient de réaction n'a pas d'unité. Dans l'expression du quotient de réaction, les espèces non dissoutes (solvant, solide) interviennent par le nombre 1. Si

l'on travaille avec l'équation (2) alors l'expression du quotient de réaction est $Q_r^{(2)} = \frac{1}{Q_r} = \frac{[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}}{[C]^{\gamma} \cdot [D]^{\delta}}$



$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^{-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \cdot 1}$$

Ce 1 est indiqué ici ↓ pour rappeler que l'on ne doit pas écrire $[\text{H}_2\text{O}]$ car c'est le solvant.

III - Règle

• Principe de l'équilibre chimique

Pour tout système chimique, il existe un état d'équilibre où les grandeurs macroscopiques du système n'évoluent plus. Lorsqu'un système chimique a atteint son état d'équilibre, le quotient de réaction a une valeur finale $Q_{r,f}$ appelée constante d'équilibre, notée K, indépendante de la composition initiale.

Si la réaction chimique est spontanée, c'est-à-dire qu'elle avance sans apport d'énergie de la part du milieu extérieur, alors :

- tant que $K > Q_r$, elle avance dans le sens direct jusqu'à ce que $Q_r = K$;
- tant que $K < Q_r$, elle avance dans le sens indirect jusqu'à ce que $Q_r = K$.

☞ Le taux d'avancement final dépend de la constante d'équilibre et des conditions initiales du système chimique. Un équilibre peut posséder un nom, ou bien même un nom dans un sens et dans l'autre sens.

• **Transformation forcée** : transformation dont la réaction avance dans le sens contraire du sens spontané grâce à un apport d'énergie de la part du milieu extérieur. Le quotient de réaction s'éloigne de la constante d'équilibre et le système chimique s'éloigne de l'état d'équilibre.