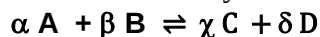


Un peu de Chimie : l'équilibre chimique

Introduction

On considère un système chimique dans lequel se produit une réaction d'équation générale



A partir d'un état dit initial où les réactifs sont mis en présence, le système évolue jusqu'à un état qualifié d'état final. On traduit cette évolution à l'aide de l'avancement x , qui varie donc de 0 à l'avancement final x_f . Dans cet état, les quantités de matière de chaque réactif et produit restent constants.

Il y a deux raisons possibles pour que l'on atteigne la fin d'évolution du système :

- Il se forme autant de réactifs qu'il n'en disparaît. En effet, les réactions chimiques peuvent a priori être réversibles, donc s'effectuer dans les deux sens (sens direct et sens inverse). On dit alors que l'on a atteint un **équilibre chimique** et $x_f = x_{\text{eq}}$.
- Un réactif vient à manquer dans le système chimique. On dit qu'il est limitant car c'est par le manque de ce réactif que la réaction s'arrête. Il n'y a plus d'équilibre possible : le système a atteint un état **"hors équilibre"**. La transformation chimique est totale et $x_f = x_m$, avancement maximal. (Cette situation est souvent rencontrée et bien étudiée en TS).

I Constante d'équilibre K1) Expression générale

A chaque réaction est associée une constante d'équilibre, qui lie les "**activités** a " des espèces présentes à l'équilibre chimique. K ne dépend que de la température du milieu et est sans unité.

Vous en connaissez deux : le K_A , appelé "constante d'acidité" et le K_e appelé "produit ionique de l'eau".

Les "activités" des espèces chimiques en jeu dépendent de leur état physique. En voici deux :

$a_X = 1$ si l'espèce (ou l'entité) chimique X est un solide ou un solvant

$a_X = \frac{[X]}{C_0}$ lorsque X est en solution, avec $[X]$, la concentration molaire de X et $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, la concentration molaire de référence. Dans ce cas, l'activité et la concentration en mol/L ont la même valeur numérique, mais l'activité est une grandeur sans dimension, donc sans unité.

Pour la réaction d'équation générale écrite au début, $K = \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$; les activités étant sans "dimension" donc sans unité, la constante d'équilibre l'est aussi. Cette relation est homogène.

2) Exemples*a) Constante d'acidité*

Déf : la constante d'acidité K_A d'un couple A/B est la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide de ce couple et l'eau.

1. Ecrire l'équation de la réaction entre un acide dissous de formule HA et l'eau.
2. Identifier les états physiques des espèces en présence, les nombres stœchiométriques, et exprimer la constante de cette réaction en fonction des activités.
3. Remplacer C_0 par 1 mol.L^{-1} , l'activité de l'eau-solvant par 1 et retrouver ainsi l'expression simplifiée du K_A que vous la connaissez, qui semble non homogène....

b) Produit ionique de l'eau

Déf : le produit ionique de l'eau K_e est la constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau

1. Ecrire l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau
2. Identifier les états physiques des espèces en présence, les nombres stœchiométriques, et retrouver ainsi l'expression du K_e en fonction des activités.
3. Remplacer C_0 par 1 mol.L^{-1} , l'activité de l'eau-solvant par 1 et retrouver ainsi l'expression simplifiée du K_e que vous la connaissez, qui semble non homogène....

c) Produit de solubilité (non vu en TS)

Déf : le produit de solubilité, noté K_s , est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution d'un solide.

1. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2(s)$ (formé par les ions Pb^{2+} et les ions nitrate NO_3^-)
2. Identifier les états physiques des espèces en présence, les nombres stœchiométriques, et déterminer ainsi l'expression du K_s . Vérifier que cette relation est bien homogène.
3. Remplacer C_0 par 1 mol.L^{-1} , l'activité du solide par 1 et en déduire l'expression simplifiée du K_s , qui semble non homogène....

II Détermination de la composition de l'état du système à l'équilibre chimique

1) Présentation de la méthode générale

Il faut d'abord déterminer la valeur de x_{eq} telle que l'équation avec la valeur numérique de K soit vérifiée.

1. Dresser un tableau d'avancement, exprimer les quantités de matière de chaque espèce pour un état quelconque d'avancement x .
2. Etablir l'expression de K avec les activités, puis en fonction de x .
3. Résoudre l'équation pour obtenir la valeur de x_{eq} .

S'il n'y a pas de solution à cette équation, cela signifie que l'équilibre n'est pas possible et qu'un réactif limite la réaction !

2) Solution d'acide formique

On prépare une solution d'acide formique $HCOOH$ en plaçant $n_0 = 0,0100 \text{ mol}$ d'acide formique solide dans $V \approx 100 \text{ mL}$ d'eau.

1. On suppose que tout l'acide formique solide se dissout dans l'eau et se trouve donc sous la forme $HCOOH_{(aq)}$. Donner l'équation de la réaction de l'acide formique avec l'eau.
2. A l'état initial on suppose avoir uniquement de l'eau et $HCOOH_{(aq)}$. Remplir un tableau d'avancement en figurant l'état initial et un état quelconque où l'avancement est x .
3. Donner l'expression simplifiée de K_A , constante d'acidité en fonction des concentrations des espèces à l'équilibre, puis en fonction de x_{eq} avancement à l'équilibre chimique.
4. Déterminer l'équation du second ordre que doit vérifier l'avancement x à l'équilibre. On gardera une formule littérale faisant intervenir, n , V et K_A
5. On donne $K_A = 1,8 \cdot 10^{-4}$. Résoudre l'équation pour la seule solution acceptable (commenter).
6. En déduire les quantités de matière à l'équilibre chimique de chaque espèce, puis le pH de la solution.

3) pH de l'eau pure

1. Associer un tableau d'avancement à la réaction d'autoprotolyse de l'eau, en imaginant un état fictif initial où on n'aurait que de l'eau.
2. A partir de l'expression simplifiée du produit ionique, établir la relation entre le K_e et le pH de l'eau pure à l'équilibre chimique.
3. On donne $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ à 25°C . En déduire la valeur du pH de l'eau pure.
4. Le produit ionique de l'eau augmente avec la température. Comment varie alors le pH de l'eau pure ?

4) Dissolution du nitrate de plomb

On dissout une quantité n_0 de nitrate de plomb dans un volume $V = 100 \text{ mL}$ de solution. On suppose dans un premier temps qu'il reste du solide et donc que la solution est saturée.

1. Associer un tableau d'avancement à la réaction de dissolution.
2. Exprimer le produit de solubilité K_s en fonction de x_{eq} et V .
3. En déduire l'expression de x_{eq} en fonction de K_s et V .
4. A 20°C , $K_s = 15,5$, calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre chimique.
5. Quelle est la valeur minimale de n_0 pour laquelle la solution obtenue est saturée ?
6. Qu'est-ce qui change si $n_0 > n_{0, \min}$?
7. Le produit de solubilité croît avec la température. Comment varie alors la quantité de solide dissous ?