

# Chapitre 9. Etat d'équilibre d'une transformation chimique

## 1. Transformations totale et limitée

### 1) Définitions

L'état final d'une transformation est atteint lorsque le système chimique n'évolue plus ; l'avancement a alors atteint l'avancement final  $x_f$ .

Rappel : L'avancement maximal est celui pour lequel un des réactifs au moins est épuisé.

Une transformation chimique est totale si le réactif limitant a entièrement disparu à l'état final :

$$x_f = x_{\max}$$

Une transformation chimique est limitée si le réactif limitant n'a pas totalement disparu à l'état final :

$$x_f < x_{\max}$$

### 2) Taux d'avancement final

Le taux d'avancement final  $\tau$  d'une réaction chimique est défini par :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

$\tau$  sans unité  
 $x_f, x_{\max}$  en mol

Si  $\tau < 1$ , la transformation est limitée

$\tau \approx 1$ , la transformation est totale.

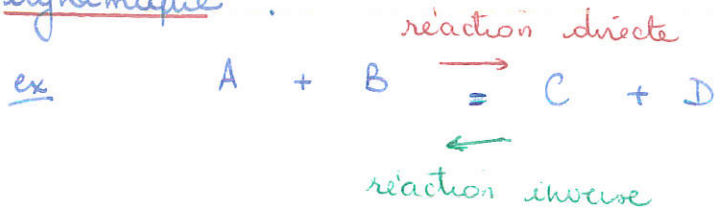
### 3) Etat d'équilibre

AA l'équilibre, les réactifs et les produits coexistent (Dans une transformation limitée) dans des proportions constantes. Il disparaît autant d'entités chimiques

(Ex. 17 p 114)

Ex. 15+18  
p 114

par la réaction directe qu'il s'en forme par la réaction inverse : un tel équilibre est appelé équilibre dynamique.



## 2. Quotient de réaction et constante d'équilibre

### 1) Quotient de réaction.

Le quotient de réaction  $Q_r$  pour une réaction en solution aqueuse, d'équation :



s'écrit, dans un état donné du système :

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

$[A], [B], [C] \dots$  concentrations molaires de espèces dissoutes  
 $A, B, C \dots$  en mol.  $L^{-1}$

Application n°3

Remarque : Par convention,

✓ l'eau, solvant, n'intervient pas dans l'écriture du quotient de réaction

✓ les espèces non-dissoutes (solides, liquides non miscibles dans l'eau) ne figurent pas dans le quotient de réaction.

### 2) Constante d'équilibre

A l'équilibre, le quotient de réaction  $Q_{r, \text{éq}}$  prend une valeur indépendante de la composition initiale.

A chaque équation de réaction est associée une constante appelée constante d'équilibre, notée  $K$ , dont la valeur ne dépend que de la température :

$$K = Q_{r, \text{éq}}$$

Ex. 9+10+  
20\* p 123

Le taux d'avancement final d'une réaction dépend<sup>2</sup> de sa constante d'équilibre et de l'état initial du système.

### 3. L'autoprotolyse de l'eau

#### 1) autoprotolyse de l'eau

A 25°C, le pH de l'eau pure est égal à 7,0 : l'eau contient donc des ions  $H_3O^+$  :

$$[H_3O^+]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$$

Les ions oxonium proviennent de l'autoprotolyse de l'eau :



Cette réaction est très limitée :

$$[H_3O^+]_{\text{eq}} = [HO^-]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$$

#### 2) Produit ionique de l'eau

La constante d'équilibre associée à l'équation d'autoprotolyse de l'eau est appelée produit ionique de l'eau :

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-] \quad [ ] \text{ en mol. L}^{-1}$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C}, \quad K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Ces relations sont valables dans toutes les solutions aqueuses.

On définit le p $K_e$  :

$$pK_e = -\log K_e$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C}, \quad pK_e = 14,0$$

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

$$pH = -\log \frac{K_e}{[HO^-]}$$

$$pH = -\log K_e + \log [HO^-]$$

La relation permettant de calculer le pH à partir de la concentration en ions hydroxyde  $HO^-$  s'écrit :

$$pH = pK_e + \log [HO^-]$$

d'où

$$[HO^-] = 10^{-(pK_e - pH)}$$

Application n° 4.1  
ex. 6 p. 152

#### 4. Constante d'acidité d'un couple acide-base

##### 1) Définition

La mise en solution dans l'eau d'un acide HA (couple acide base HA/A<sup>-</sup>) s'écrit :



La constante d'équilibre associée à cette réaction est appelée constante d'acidité du couple HA/A<sup>-</sup>.

Elle est notée  $K_A$  :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{eq} [A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

ou si on appelle A/B le couple acide base :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{ég.} [B]_{ég.}}{[A]_{ég.}}$$

On définit aussi le  $pK_A$  :

$$pK_A = -\log K_A$$

$$K_A = 10^{-pK_A}$$

$$pK_A = - \log \frac{[H_3O^+]. [B]}{[A]}$$

$$pK_A = - \log [H_3O^+] - \log \frac{[B]}{[A]}$$

$$pK_A = pH - \log \frac{[B]}{[A]}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

Application n° 4.2  
 ex. 8+9 p 152  
 plus 19 p 152

↳ doc. pK<sub>A</sub>

3) Comportement des acides et des bases en solution aqueuse

Pour des solutions aqueuses d'ACIDES de mêmes concentrations en solution apporté, plus la constante d'acidité K<sub>A</sub> du couple est grande :

✓ plus l'acide est dissocié :



✓ plus le taux d'avancement final est élevé

✓ plus le pH est faible.

L'acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité est élevée.

Pour des solutions aqueuses de BASES de mêmes concentrations en solution apporté, plus la constante d'acidité K<sub>A</sub> du couple est faible :

✓ plus la base est dissociée :



✓ plus le taux d'avancement final τ est élevé

✓ plus le pH est élevé.

La base est d'autant plus forte que sa constante d'acidité est faible.

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

- si  $pH = pK_A$  alors  $\log \frac{[B]}{[A]} = 0$  soit  $[A] = [B]$

Pour  $pH = pK_A$ , la base et l'acide conjugué ont la même concentration.

- si  $pH > pK_A$  alors  $\log \frac{[B]}{[A]} > 0$  soit  $[B] > [A]$

Pour  $pH > pK_A$ , la base prédomine.

- si  $pH < pK_A$  alors  $\log \frac{[B]}{[A]} < 0$  soit  $[A] > [B]$

Pour  $pH < pK_A$ , l'acide prédomine.

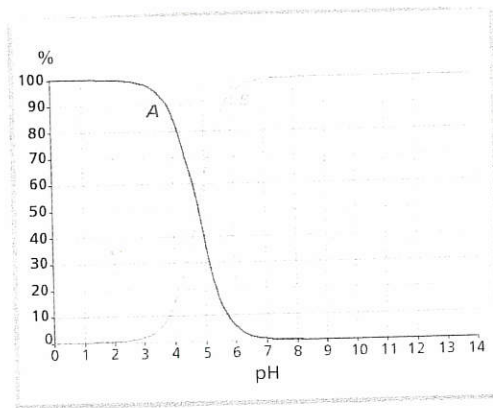
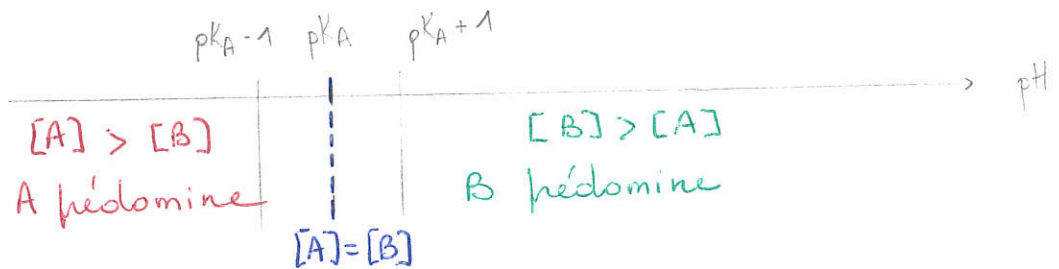


Diagramme de prédominance du couple A/B.

2) Constantes d'acidité des couples de l'eau

↳ couple  $H_3O^+ / H_2O$



$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}}$$

$$K_A = 1,00$$

$$pK_A = 0,00$$

M+16+  
ex. 20 p 252

Applications n°5

✓ couple  $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$



$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$$

$$\begin{aligned} & K_A = 1,0 \cdot 10^{-14} \\ & \text{p}K_A = 14,0 \end{aligned}$$

