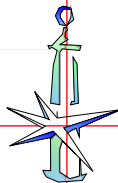


# réactions chimiques : équilibre, loi d'action de masse

## Plan

- Réaction Chimique
- La Loi d'Action de Masse
- Equilibre, Constante d' équilibre
- L'eau
- Acides et Bases
- Activité
- Ions Complexes

la constante d'équilibre  
d'une réaction chimique,  
sous différentes formes



## la constante d'équilibre d'une réaction chimique, sous différentes formes



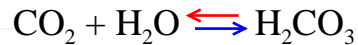
$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Gaz - Gaz



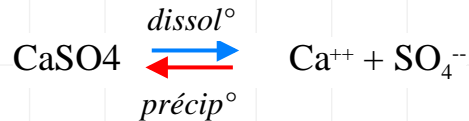
$$K = [HCl]^2 / ([H_2] \cdot [Cl_2])$$

Eau - Air



$$K = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2} \cdot [H_2O]_{(H_2O)=1}}$$

Eau - Sel



$$K = [Ca^{++}] \cdot [SO_4^{--}]$$

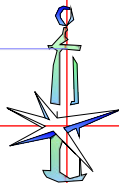
électrolyte



$$K = (H^+) \cdot (A^-) / (HA)$$

Eau

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K (= 10^{-14}, 25^\circ C / 1 \text{ bar})$$

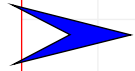


## Réaction Chimique

## Loi d'Action de Masse

Deux substances sont 'en contact'

Vont elles réagir entre elles, et comment ?  
 Jusqu'à quel point, à quelle vitesse ?



quelle est la 'force chimique' d'une réaction ?

'driving force'  
 force motrice

*Guldberg et Waage,  
 Norvège, fin XIX°*

la 'force' dépend en premier lieu des masses en présence

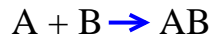


## Loi d'Action de Masse =

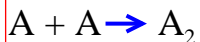
"la vitesse d'une réaction est proportionnelle  
 aux concentrations de chacune des substances réactantes"

## Mass Action Law

plus A est abondant, plus il a de 'chance' de rencontrer B  
 plus B est abondant, plus il a de 'chance' de rencontrer A



vitesse de la réaction =  $d[AB]/dt = k.[A].[B]$

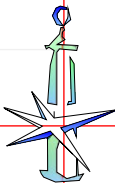


vitesse =  $d[AA]/dt = k.[A][A]$



vitesse =  $k.[A]^n$

[A] : concentration de l'espèce A dans le système, e.g. mole/litre



## Loi d'Action de Masse

➤ ? (encore) Valable en cinétique ?

Non, en général

Oui, pour les "réactions élémentaires"

comprendre la cinétique d'une réaction :

décomposer les réactions complexes en une série de *réactions élémentaires*,  
chacune suivant sa 'loi d'action de masse' avec sa vitesse  $V_i$

↳ Vitesse globale =  $V_1 + V_2 + \dots + V_n$

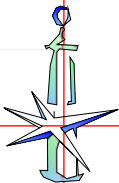
↳ c'est la réaction la plus lente  
qui contrôle la cinétique de la réaction globale

➤ Loi d'Action de Masse  
toujours valable pour les calculs d'équilibre

L'intérêt actuel de la loi de Guldberg-Waage est d'amener  
à l'expression des 'constantes d'équilibre' ...

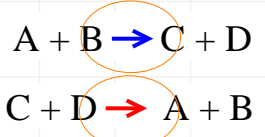


$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$



# loi d'action de masse, l'équilibre chimique

souvent les Réactions sont incomplètes, parce que réversibles  
 produits et réactifs coexistent

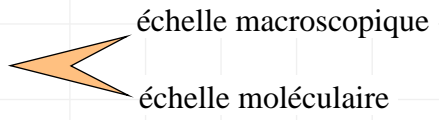


"force motrice"

$$V_1 = K_1 \cdot [A] \cdot [B]$$

$$V_2 = K_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

## dynamique d'un équilibre



stabilité, concentrations constantes

les deux réactions s'équilibrent l'une l'autre

équilibre = égalité des Vitesses



$$K_1 \cdot [A] \cdot [B] = K_2 \cdot [C] \cdot [D]$$



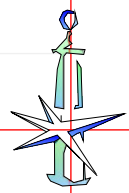
$$([C] \cdot [D]) / ([A] \cdot [B]) = K_2 / K_1 = \text{Constante}$$

## quand une réaction réversible a atteint l'équilibre

le quotient  $\frac{\text{produit des concentrations des Produits}}{\text{produit des concentrations des Réactifs}}$  est indépendant des concentrations



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




## unités de mesure de la concentration d'un 'constituant'

➤ Notion de base: Système, Constituants d'un Système

➤ **Fraction Molaire** 
$$\frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_N}$$
 tous les constituants ont de même rang (mélange)

➤ Cas d'une Solution (diluée)

on distingue  le constituant dominant = le **Solvant**  
et les autres, les **Solutés**

[soluté] <<< [solvant]

➤ Concentrations molaires <

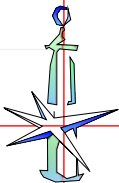
**molarité** nombre de moles de soluté par volume de solution mole/litre ex: HCl 0.1 N

**molalité** nombre de moles de soluté par masse de solvant mole/kg  
ex: HCl 0.1 M

➤ Concentrations Massiques <

➤ Masse / Volume gramme / litre, ng/ml, ...

➤ Masse / Masse poids %, ppm, gramme / tonne, ...

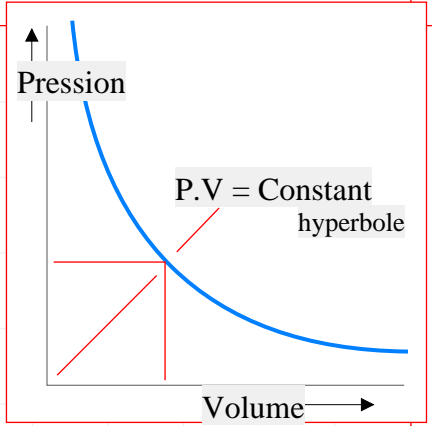


rappel : lois des gaz parfaits

**Mariotte** (et Boyle)

à une température donnée,  
le volume occupé par une quantité donnée d'un gaz  
est inversement proportionnel à sa pression

Pression  $\times$  Volume = Constante



**Gay-Lussac**

une quantité donnée de gaz, dans un volume donné,  
exerce une pression proportionnelle à sa température absolue

Pression / Température = Constante

**Avogadro**

un volume donné d'un gaz, soumis à une pression et à une température données,  
contient, quelque soit la nature du gaz, un nombre constant de particules (molécules)

- 1 mole
- = 22,4 litres
- = 2 g H<sub>2</sub>
- = 32 g O<sub>2</sub>
- = 71 g Cl<sub>2</sub>

Volume / Nbr de Moles = Constante

IF  $T = 273 \text{ K} (= 0^\circ\text{C})$   
 $P = 1 \text{ atm} (= 101.325 \text{ kPa})$

THEN 1 mole occupe  $V=22,4$  litres

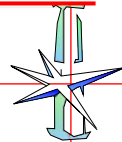
$R = 8,31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3/\text{mole} \cdot \text{K}$

$R = k \cdot N$   
*macro*      *nano*      *Nombre d'Avogadro*  
 (*C<sup>te</sup> de Boltzmann*)

$\frac{\text{Pression} \times \text{Volume}}{\text{Température} \times \text{Nbr de Moles}} = \text{Constante}$

$P \times V = n \times R \times T$

Constante des Gaz Parfaits



mélange de gaz / unité de mesure des concentrations → notion de pression partielle

unité de mesure

en litre/litre, gramme/litre, mole/kg, ...  
 en unité de pression, bar, **Pascal** ... **psi**

*Newton/m<sup>2</sup>*

*livre/pouce<sup>2</sup>*

**Gaz parfait** : Absence d'interaction entre molécules

Dans un mélange (parfait) de gaz enfermé dans une enceinte donnée,  
 chaque gaz se comporte 'comme si il était seul',  
 = chaque gaz exerce sur les parois la même pression  
 que s'il était seul dans le même volume



'pression partielle'

Pression totale = Somme des pressions partielles (Loi de Dalton)

$$P_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_N} P_{\text{totale}}$$

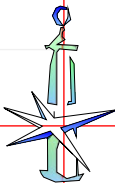
$$P_i = \text{fraction molaire} \times P_{\text{totale}}$$

exemple

Donnée: l'air contient 0.03 volume % CO<sub>2</sub>,

Question: quelle est la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère à 1 bar

Réponse: à 1 bar de pression totale, P(CO<sub>2</sub>) vaut 0.0003



## Effet de la température

### sur la Constante de la Réaction

25°C:  $K \lll 1 \rightarrow$  HCl non dissocié, pas de  $H_2$   $Cl_2$

1000- 2000°C  $K \ggg 1 \rightarrow$  HCl tout dissocié en  $H_2 + Cl_2$

### sur la Vitesse de la Réaction

température= vitesse des particules

$\rightarrow$  augmente les distances parcourues par A et B dans un temps donné

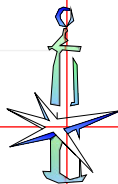
$\rightarrow$  augmente les chances de rencontre A-B

$\rightarrow$  quand la Température augmente, le Vitesse de réaction augmente

$\rightarrow$  Vitesse double ou triple tous les 10°C d'augmentation de T

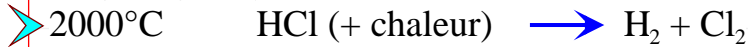
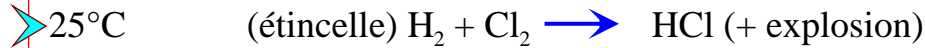
Réactions entre H-H, Cl-Cl: très lentes à 25°C

réactions entre espèces en solution aqueuse sont relativement rapides



## loi d'action de masse, application, $\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2$

On met en présence deux gaz, Hydrogène + Chlore, Rien ne se passe ..., mais, si on "active" le système (étincelle, chaleur), ...



➤ Loi d'Action de Masse, Expression de la 'Constante de la Réaction' =



$$K = [\text{HCl}]^2 / ([\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2])$$

➤ **Application**  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$  Donnée expérimentale  
 $K = 10^{8.4}$  à  $1000^\circ\text{C}$

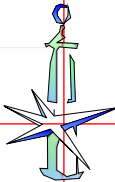
Données: on suppose  $[\text{H}_2] = [\text{Cl}_2] = 1$  bar,

Question: quelle est la pression partielle de HCl à l'équilibre ?

➤ Rép: 
$$\frac{[\text{HCl}]^2}{([\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2])} = (P_{\text{HCl}})^2 / (1 \cdot 1) = 10^{8.4} \quad P_{\text{HCl}} = 10^{4.2}, \text{ soit } 10 \text{ kbar}$$

$$[\text{HCl}]^2 = 10^8 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2]$$

$$\text{HCl} \gg \text{H}_2 \text{ et } \text{Cl}_2$$



## Phase, Système Homogène, Système Hétérogène

**Phase** — une partie du système considéré

homogène,

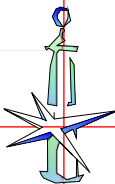
séparée (ou séparable) des autres parties (= autres phases) par des limites précises

➤  $\text{H}_2\text{-Cl}_2\text{-HCl}$  : tout se passe dans une seule phase (gaz)

'équilibre homogène' = dans la même phase

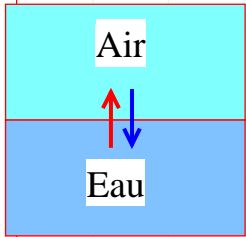
➤ Equilibres liquide - gaz, solution acide - sel,

'équilibre hétérogène' = échange de constituants entre différentes phases



équilibre hétérogène : échange de CO<sub>2</sub> entre eau et gaz

Loi d'Action de Masse



CO<sub>2</sub>  
↑↓ équilibre  
CO<sub>2</sub>



CO<sub>2</sub> dissout dans l'eau réagit avec H<sub>2</sub>O

↳ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = acide carbonique

? comment exprimer la Loi d'Action de Masse ?

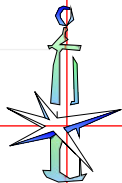
expression de la constante de la réaction :

$$K = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2} \cdot [H_2O]} = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}} \quad (H_2O)=1$$

constante d'action de masse → prévoir la réponse d'un système à la perturbation d'un état d'équilibre

perturbation >> réponse du système tendant à ramener K à la valeur d'équilibre

Ajout CO <sub>2</sub> (air)	>>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (eau) augmente	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Abaisse CO <sub>2</sub> (air)	>>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (eau) diminue	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ← H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Augmente T	>>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (eau) diminue	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ← H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>



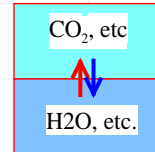
constante de réaction → calcul de solubilité (cas H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Loi d'Action de Masse

1 Q= connaissant la solubilité de CO<sub>2</sub>, dans l'eau en équilibre avec CO<sub>2</sub>, gaz sous 1 atm, calculer la concentration de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans l'eau en équilibre avec l'atmosphère

inconnu  
connu

donnée Solubilité de CO<sub>2</sub> = 0.76 litre CO<sub>2</sub>, par litre d'eau à 25°C sous P = 1 bar  
autrement dit, [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] = [CO<sub>2</sub>]<sub>atm</sub> = 0.76 / 22.4 = 0.031 mole  
la concentration de CO<sub>2</sub> dans l'eau est de 0.031 mole / kg d'eau



$$K = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2] \cdot [H_2O]}$$

calcul de K dans les cond° 1 bar CO<sub>2</sub>

[H<sub>2</sub>O] en quelle unité ?

peu importe,

pourvu qu'on prenne la même ou pour les différentes applications de K

en moles / kg

1000 g d'eau / 18.016 (=PM de H<sub>2</sub>O)  
= 55.5 moles H<sub>2</sub>O / kg eau

$$K = \frac{[H_2CO_3]}{(P(CO_2) \cdot 1)} = 0.031$$

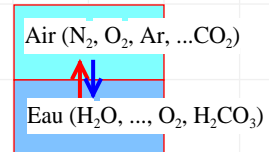
on obtient la valeur de K, qui peut s'appliquer à d'autres concentrations des réactifs

en fraction molaire, = 1, pour toutes les solutions diluées (presque 100% de solvant)

2 dans le cas de l'équilibre eau - air,

$$K = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2] \cdot [H_2O]}$$

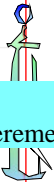
l'air contient 0.03 volume % CO<sub>2</sub> → P(CO<sub>2</sub>) vaut 0.0003



$$0.031 = \frac{[H_2CO_3]}{(0.0003 \cdot 1)} \rightarrow [H_2CO_3] = 10^{-5} \text{ moles/kg}$$

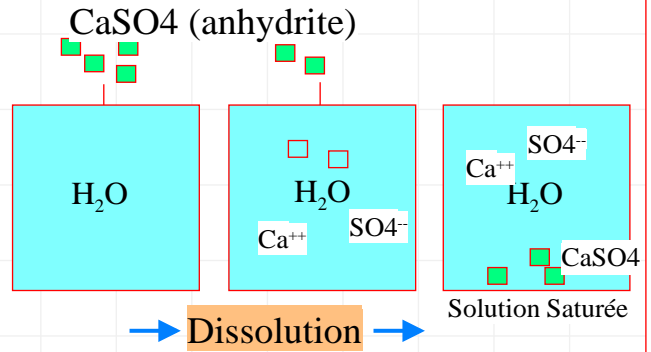
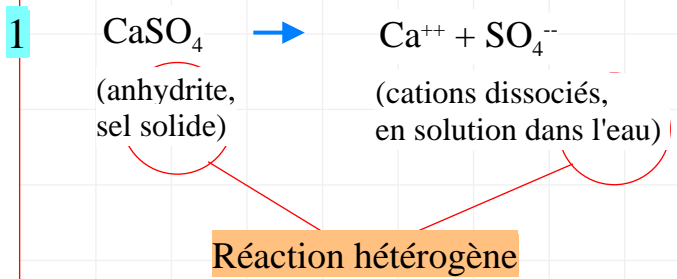
> concentration très faible

mais suffisante pour rendre les eaux de surface légèrement acides



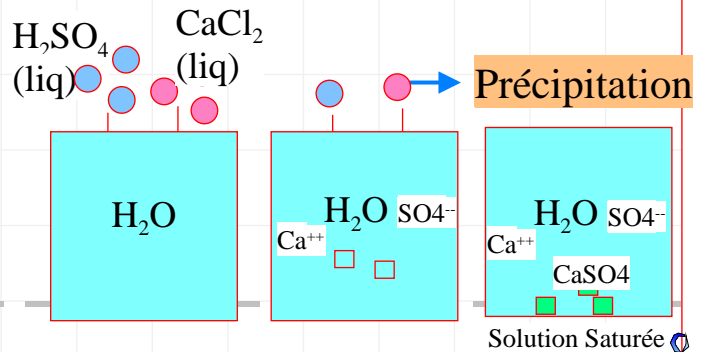
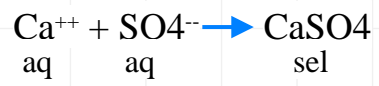
réaction de dissolution d'un sel (ex:  $\text{CaSO}_4$ ) dans l'eau

Loi d'Action de Masse



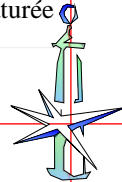
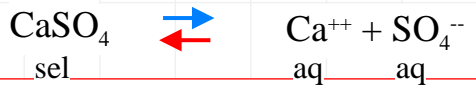
Réactifs et Produits coexistent, Q = est on à l'équilibre ?

2  $\rightarrow$  R = tester la réaction inverse



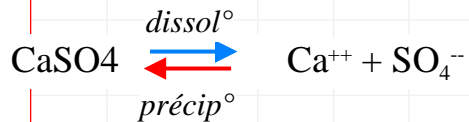
1  $A \rightarrow B$  | même résultat.  
 2  $B \rightarrow A$  | mêmes teneurs en solution

équilibre  $\rightarrow$



## Solubilité du Sulfate de Calcium : écrire la constante de réaction

## Loi d'Action de Masse



$$K = \frac{[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{--}]}{[\text{CaSO}_4]}$$

$[ \text{ produits } ] / [ \text{ réactifs } ]$

$[\text{Ca}^{++}]$  → concentrations en solution

$[\text{SO}_4^{--}]$  →

$[\text{CaSO}_4]$  →

**IF** Anhydrite = phase pure

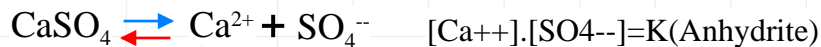
**THEN** concentration de  $\text{CaSO}_4 = 1$

**Solide pur** : n'apparaît pas dans l'expression de K !!!!

$$K = [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{--}]$$

## Applications

➤ solution saturée à la fois en **Barytine** et en **Anhydrite** →  $[\text{Ba}^{2+}] / [\text{Ca}^{2+}] = \text{Constant}$



$$[\text{Ba}^{2+}] / [\text{Ca}^{2+}] = K(\text{B})/K(\text{A})$$

➤ formation d'hématite par oxydation de magnétite → pression partielle d'oxygène 'tamponnée' par l'assemblage Mnt-Hem

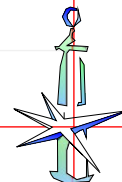


$$K = \frac{[\text{Fe}_2\text{O}_3]^3}{([\text{Fe}_3\text{O}_4]^2 \cdot P(\text{O}_2))}$$

= 1

= 1

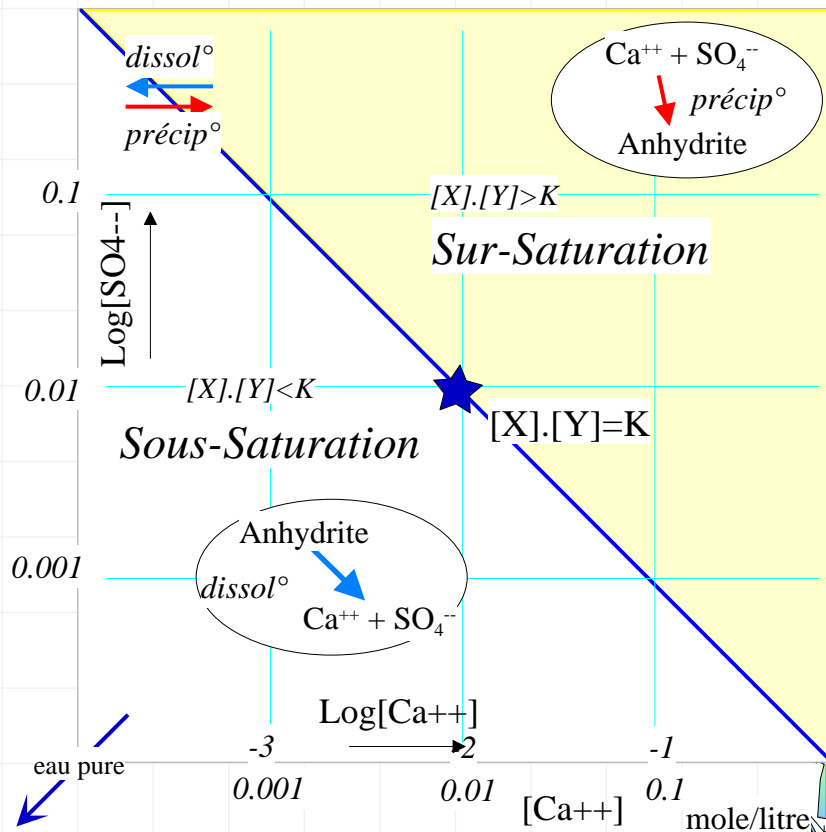
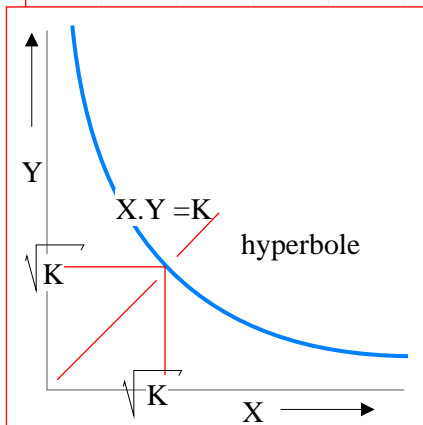
= Constante



Solubilité du Sulfate de Calcium, Approche Graphique

Loi d'Action de Masse

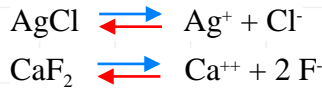
$$K = [Ca^{++}] \cdot [SO_4^{-}]$$



produit de solubilité

loi d'Action de Masse

"Produit de Solubilité" = c'est aussi une constante d'équilibre, appliquée aux réactions du type sel  $A_nB_m = A^{n+} + B^{m-}$



recherché

= produit qui permet de calculer la solubilité

Q = quelle quantité de  $CaSO_4$  peut on mettre en solution dans de l'eau avant d'atteindre la saturation ? (= équilibre eau - sel)

**éq.1: équilibre** —  $K(CaSO_4, 25^\circ C / 1 \text{ bar}) = 3,4 \cdot 10^{-5} \rightarrow K = [Ca^{++}] \cdot [SO_4^{-}]$

**éq.2: bilan de masse** — chaque "molécule" de  $CaSO_4$  qui passe en solution donne 1  $Ca^{++}$  et 1  $SO_4^{-}$   $\rightarrow [CaSO_4] = [Ca^{++}] = [SO_4^{-}]$

$K = [Ca^{++}] \cdot [SO_4^{-}] = [Ca^{++}]^2$

On obtient tt de suite la solubilité

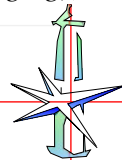
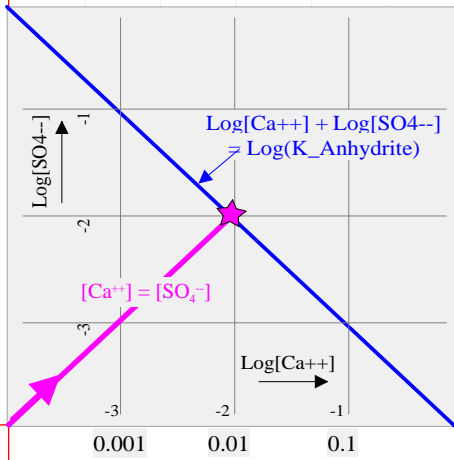
$[Ca^{++}] = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mole/litre}$

(Poids d'une mole ( $CaSO_4$ ) = 136 g)

790 ppm  $CaSO_4$

(ppm = partie par million = mg/kg)

Solubilité  $CaSO_4 = \text{env}^\circ 1 \text{ gramme / litre}$



produits de Solubilité, suite : effet "ion commun"

Loi d'Action de Masse

la relation "solubilité de  $[CaSO_4] = [Ca^{++}] = [SO_4^{-}]$ " n'est assurée que s'il n'y a pas d'ions Calcium, ou Sulfate, d'autres sources ...

effet d'ion commun :

apparaît ad il v a d'autres "sources" des ions considérés = un ion est commun à plus d'un composé

'common ion effect'

exemple:  $CaSO_4$  dans une solution à 0,1 mole/kg de  $CaCl_2$

équ.1 reste inchangée :  $K(\text{Anhydrite}) = [Ca^{++}].[SO_4^{-}]$

équ.2 est modifiée: SI solubilité  $CaSO_4 = x$ , ALORS  $[Ca] = x + 0,1$

$$[Ca^{++}].[SO_4^{-}] = (0,1 + x) \cdot x = 3,4 \cdot 10^{-5}$$

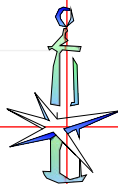
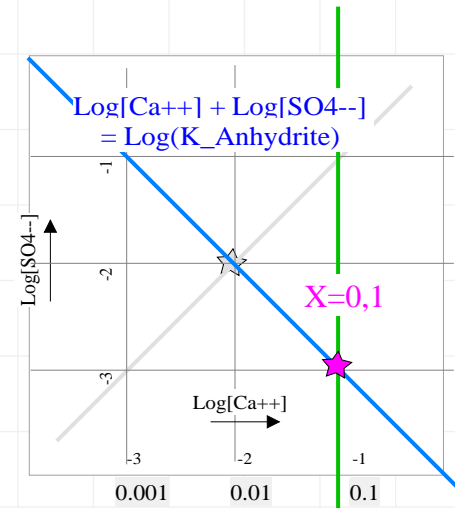
$$0,1 \cdot x + x^2 = 3,4 \cdot 10^{-5}$$

$$(x \ll 1 \rightarrow x^2 \ll x)$$

$$0,1 \cdot x = 3,4 \cdot 10^{-5}$$

solubilité  $CaSO_4 = 3,4 \cdot 10^{-4}$

10 fois moins soluble que dans l'eau pure !!!



dans l'eau

Solubilité de  $\text{CaSO}_4$

dans une solution à 0,1 M  $\text{CaCl}_2$

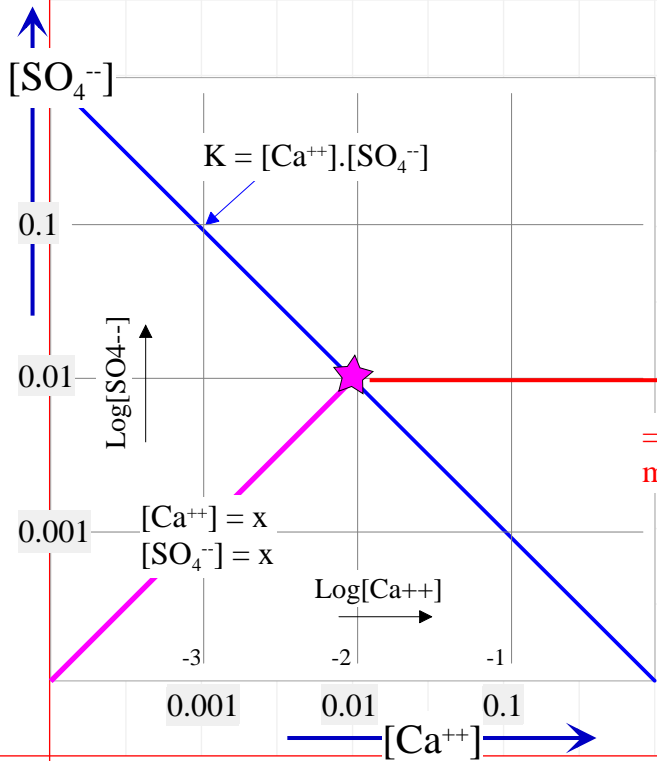
$x = [\text{CaSO}_4]$

$K = [\text{Ca}^{++}].[\text{SO}_4^{-}]$   
 $[\text{Ca}^{++}] = x$   
 $[\text{SO}_4^{-}] = x$

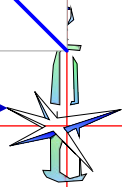
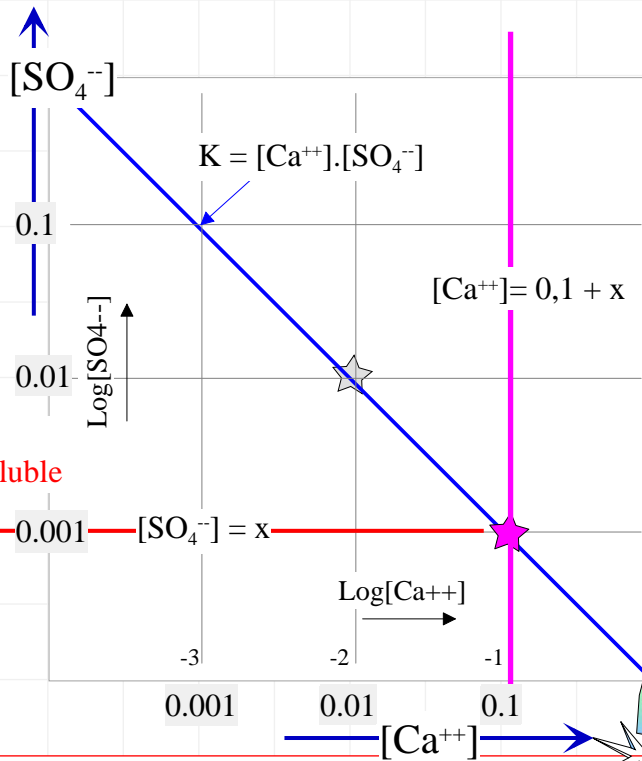
$[\text{Ca}^{++}].[\text{SO}_4^{-}]$   
 $= x.x$

$K = [\text{Ca}^{++}].[\text{SO}_4^{-}]$   
 $[\text{Ca}^{++}] = 0,1 + x$   
 $[\text{SO}_4^{-}] = x$

$[\text{Ca}^{++}].[\text{SO}_4^{-}]$   
 $= (0,1 + x). x$



= 10 fois moins soluble



produits de Solubilité, suite:  $\text{CaF}_2$ , stoechiométrie 1:2

Loi d'Action de Masse

un peu moins simple que  $\text{CaSO}_4$ : solubilité de la Fluorine,  $\text{CaF}_2$  ...

éq.1, action de masse

éq.2, bilan de masse (dans l'eau pure)



Chaque  $\text{CaF}_2$  qui passe en solution donne

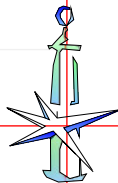
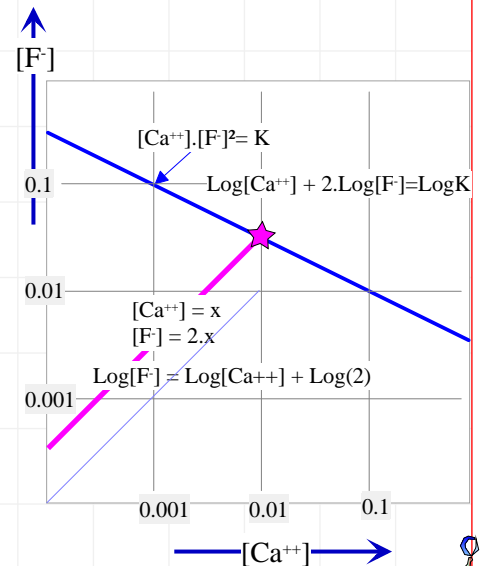


$$K = [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{F}^-]^2$$

$$[\text{F}^-] = 2 \cdot [\text{Ca}^{++}]$$

$$K = [\text{Ca}^{++}] \cdot (2 \cdot [\text{Ca}^{++}])^2 = 4 [\text{Ca}^{++}]^3$$

$$\text{solubilité} = \sqrt[3]{K/4}$$



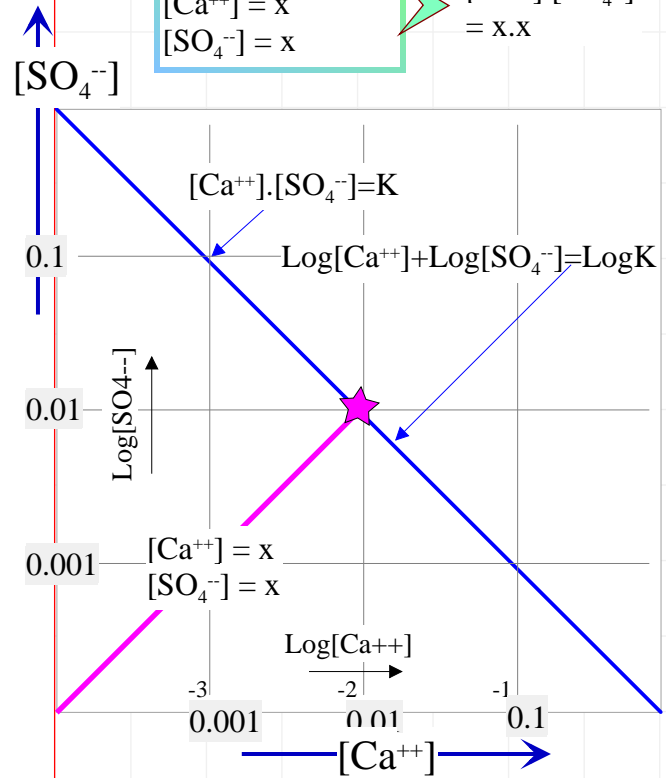
## Solubilité de CaSO<sub>4</sub> dans l'eau

stoichiométrie 1:1

$x = [\text{CaSO}_4]$  à l'équilibre Anhydrite-Electrolyte

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{-}] &= K \\ [\text{Ca}^{++}] &= x \\ [\text{SO}_4^{-}] &= x \end{aligned}$$

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{-}] = x \cdot x$$



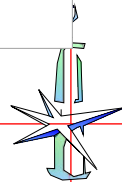
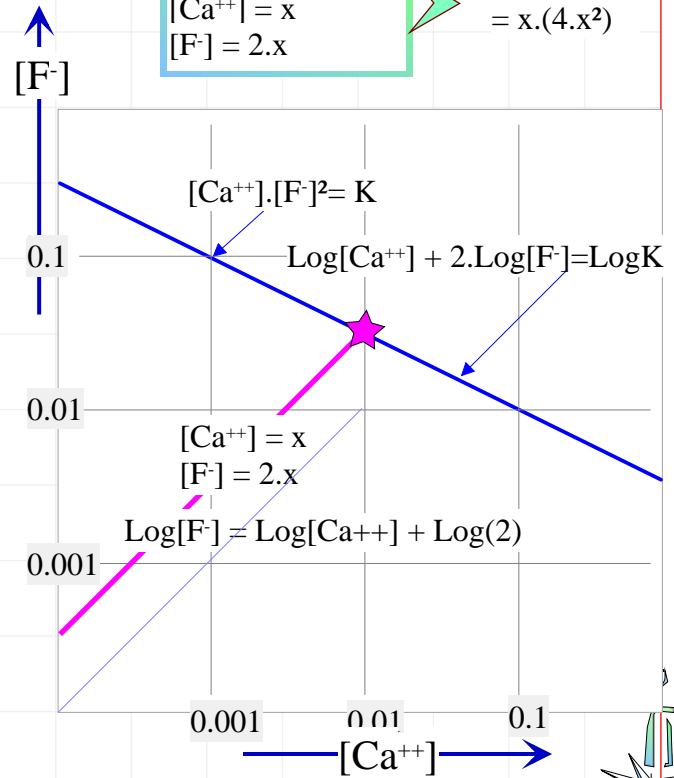
## Solubilité de CaF<sub>2</sub> dans l'eau

stoichiométrie 1:2

$x = [\text{CaF}_2]$  à l'équilibre Fluorine-Electrolyte

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 &= K \\ [\text{Ca}^{++}] &= x \\ [\text{F}^{-}] &= 2 \cdot x \end{aligned}$$

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 = x \cdot (4 \cdot x^2)$$



## Acides et Bases, rappels

### Acide

Substance contenant de l'hydrogène  
et capable de donner des protons  $H^+$  libres quand on la dissout dans l'eau

Boyle , 1663	goût acide, décolore, réagit avec les bases ...
Arrhénius, XIX°	se dissocie dans l'eau pour donner $H^+$
Broensted, XX°	molécule ou ion capable de donner $H^+$ , 'proton donor'

### Base

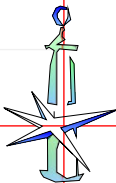
Substance contenant des groupes OH  
et capable de donner des ions hydroxyde  $OH^-$  libres quand on la dissout dans l'eau

substances amères, détruisent l'action des acides

*alkali*  
*cf. kalium*

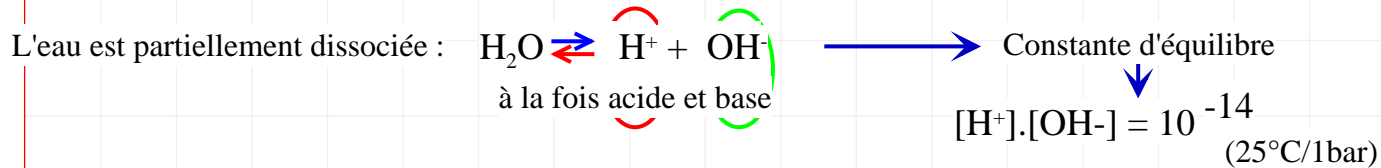
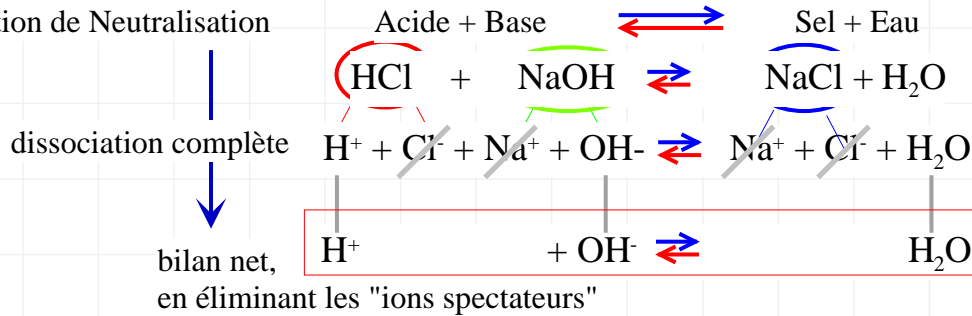
*les acides rougissent la teinture de tournesol*  
*les bases la bleuissent ...*

Broensted, XX° 'proton acceptor'



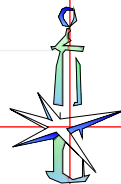
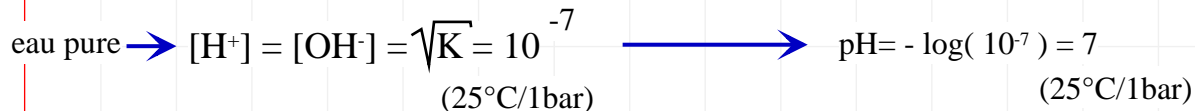
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Réaction de Neutralisation



valable pas seulement dans l'eau pure: pour toutes les solutions, qu'elles soient acides, ou basiques, ...

colog(concentration en  $\text{H}^+$ )  $\text{pH} =$  mesure du degré d'acidité



Constantes de dissociation des acides faibles

Loi d'Action de Masse

à quantité égales, HCl est "plus acide" que H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> → notion 'acide fort' / 'acide faible'

Degré de dissociation

HCl complètement dissocié

H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> partiellement dissocié

Acides faibles, plus d'un H dans la formule, dissociation par étapes



$$K1 = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-6,4}$$



$$K2 = [\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{--}] / [\text{HCO}_3^-] = 10^{-10,3}$$

Exemple Calcul du pH d'une solution de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 0.01 mole/kg

1 Bilan de masse solution 0.01 m = 'obtenue en dissolvant 0.01 mole de CO<sub>2</sub> dans un kg d'eau'

[CO<sub>3</sub>] total =

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}] = 0.01 \text{ mole / kg eau} \quad 1$$

2 Bilan de neutralité électrique

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{--}] \quad 2$$

3 Constantes d'équilibre

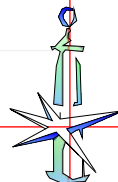
$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad 3$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-6,4} \quad 4$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{--}] / [\text{HCO}_3^-] = 10^{-10,3} \quad 5$$

5 inconnues  
5 équations

CALCUL



Calcul du pH d'une solution d'acide faible (  $\text{H}_2\text{CO}_3$  à 0.01 mole/kg ) — Loi d'Action de Masse

1 bilan de masse  $[\text{CO}_2]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}] = 0.01 \text{ mole / kg eau}$

2 bilan de neutralité électrique  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{--}]$

3 constantes d'équilibre

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-6.4}$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{--}] / [\text{HCO}_3^-] = 10^{-10.3}$$

Approximations

$K_1 > 10,000 K_2$

$\text{H}^+$  vient pratiquement de  $K_1$ , pas de  $K_2$

$\text{CO}_3^{--}$  très faible

le bilan électronique se simplifie

le bilan matière se simplifie

$\text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$

$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}^+ = 0.01$

$[\text{H}^+]^2 = [\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot 10^{-6.4} = 10^{-2} \cdot 10^{-6.4}$

$\text{H}^+ = 10^{-4.2}$

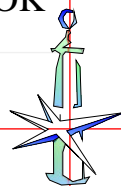
$\text{HCO}_3^- = 10^{-4.2}$

$\text{OH}^- = 10^{-9.8}$

Back substitutions → OK

Résultat

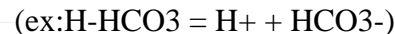
$\text{HCO}_3^- < 1/100$  du  $\text{H}_2\text{CO}_3$   
moins de 1% de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est dissocié



## dissociation d'un électrolyte faible

## Loi d'Action de Masse

données soit un Acide faible HA, de  $pK = 5$ , et de  $Conc^{\circ}$  Totale = C



$$K = (H^+) \cdot (A^-) / (HA)$$



$$\rightarrow \text{Log}(H^+) + \text{Log}(A^-) - \text{log}(HA) = \text{log}K$$

$$\rightarrow \underline{\text{Log}(HA) - \text{Log}(A^-)} = -\text{Log}K + \text{Log}(H^+) = \underline{pK - pH}$$

→ division du domaine de pH en Deux Régions, par rapport au pK de la réaction :

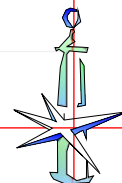
domaine **pH faible**,  $pK - pH > 0$ ,  $pH < pK$   $\text{Log}(HA) > \text{Log}(A^-)$  **(HA) domine**

$H^+$  en excès  $\rightarrow H^+ + A^- \rightarrow HA \rightarrow$  consomme  $H^+$

domaine **pH fort**,  $pK - pH < 0$ ,  $pH > pK$   $\text{Log}(HA) < \text{Log}(A^-)$  **(A-) domine**

$H^+$  déficient  $\rightarrow HA \rightarrow H^+ + A^- \rightarrow$  produit  $H^+$

la transition d'un domaine à l'autre se fait sur env° 3 unités de pH

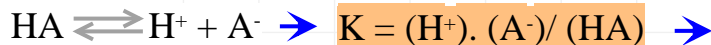


# dissociation d'un électrolyte faible

# Loi d'Action de Masse

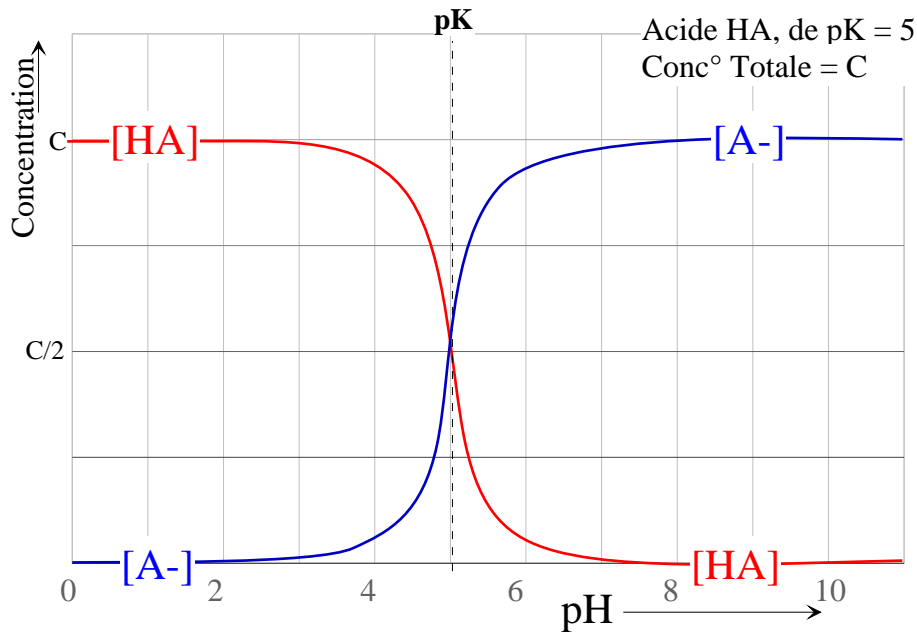
données soit un Acide faible HA, de pK = 5, et de Conc° Totale = C →

$$(HA) + (A^-) = C$$



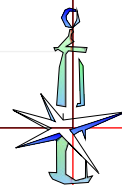
$$\rightarrow \text{Log}(H^+) + \text{Log}(A^-) - \log(HA) = \log K \rightarrow$$

$$\text{Log}(HA) - \text{Log}(A^-) = pK - pH$$



$$[HA] = \frac{C}{1 + 10^{(pH - pK)}}$$

$$[A^-] = \frac{C \cdot 10^{(pH - pK)}}{1 + 10^{(pH - pK)}}$$

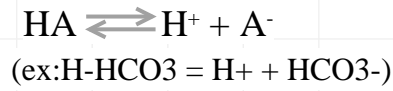


pH d'une solution d'électrolyte faible, approche graphique

Loi d'Action de Masse

données

Acide faible HA  
 $pK = 5$   $Conc^{\circ} Totale = C$



espèces en solution:  $H_2O, H^+, OH^-, HA, A^-$

$H^+ \cdot A^- / HA = K$

$LogH^+ + LogA^- - logHA = logK$

$LogHA - LogA^- = pK - pH$

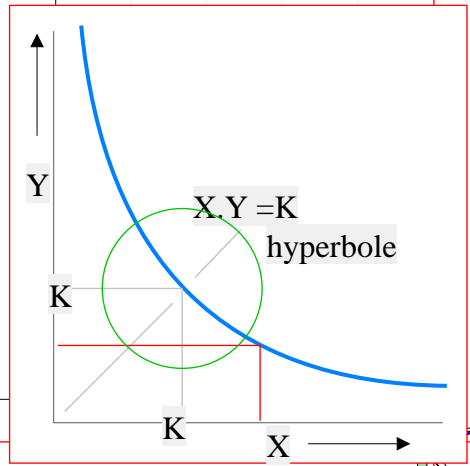
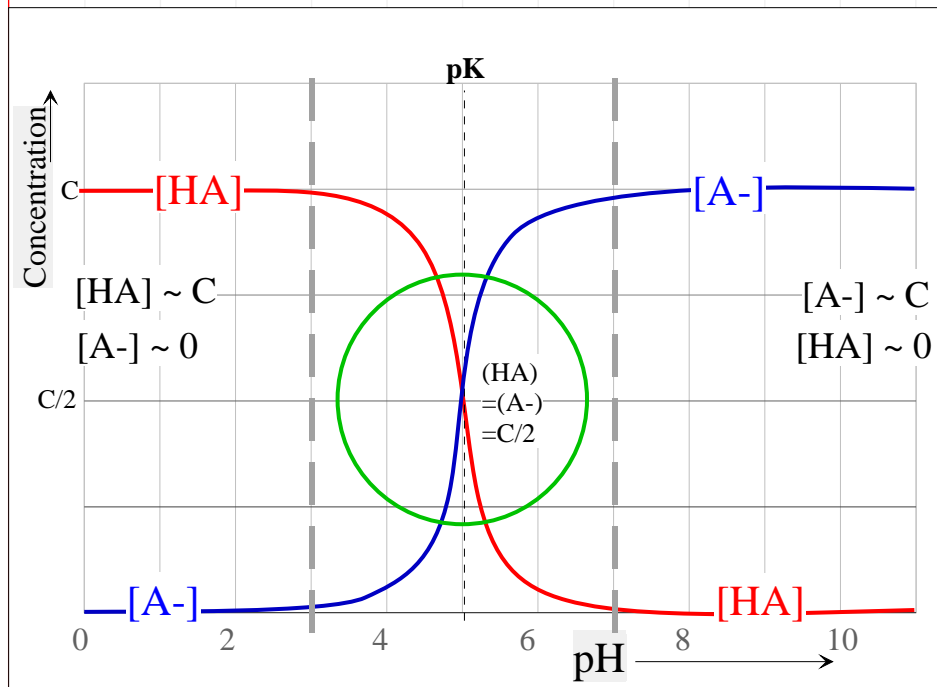
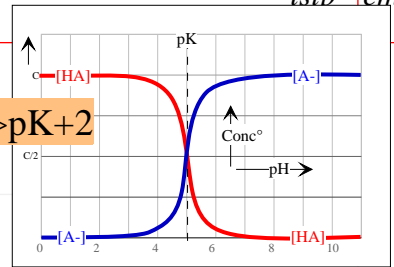


diagramme logarithmique de molarité (DLM), ou diagramme de Sillen



domaine pH < pK-2

domaine pH > pK+2

$[HA] + [A^-] = C$

$[HA] \gg [A^-]$

$[A^-] \gg [HA]$

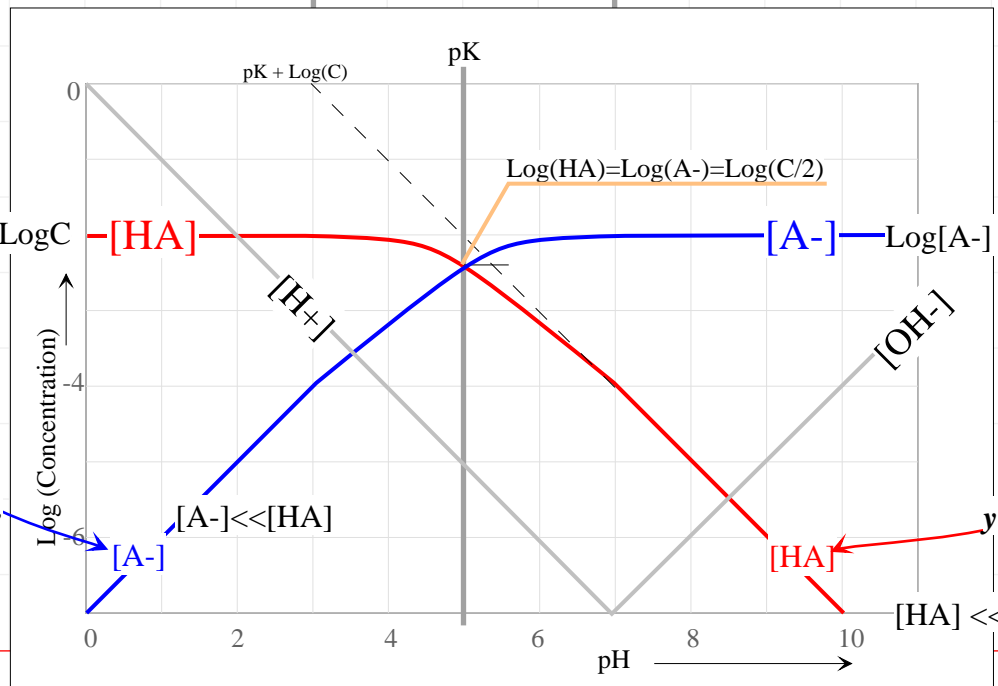
$[HA] \sim C$

$[A^-] \sim C$

$\text{Log}(HA) - \text{Log}(A^-) = pK - pH$

$\text{Log}[A^-] \sim +pH + (\text{Log}C - pK)$

$\text{Log}[HA] \sim -pH + (\text{Log}C + pK)$



$\text{Log}[HA] \sim \text{Log}C$

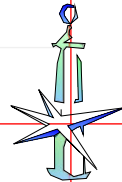
$\text{Log}[A^-] \sim \text{Log}C$

$y = x + Cste$

$y = -x + Cste$

$[A^-] \ll [HA]$

$[HA] \ll [A^-]$



dissoc° des électrolytes faibles, "diagramme de Sillen" de H<sub>2</sub>O

## Loi d'Action de Masse

représentation de l'équilibre de dissociation de l'eau  
dans un diagramme pH - LogC

$$[\text{H}^+].[\text{OH}^-] = K (= 10^{-14}, 25^\circ\text{C} / 1 \text{ bar})$$

$$\text{Log}[\text{H}^+] + \text{Log}[\text{OH}^-] = -14 (25^\circ\text{C} / 1\text{bar})$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Définition:  $\text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-]$

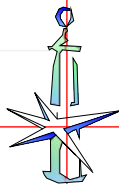
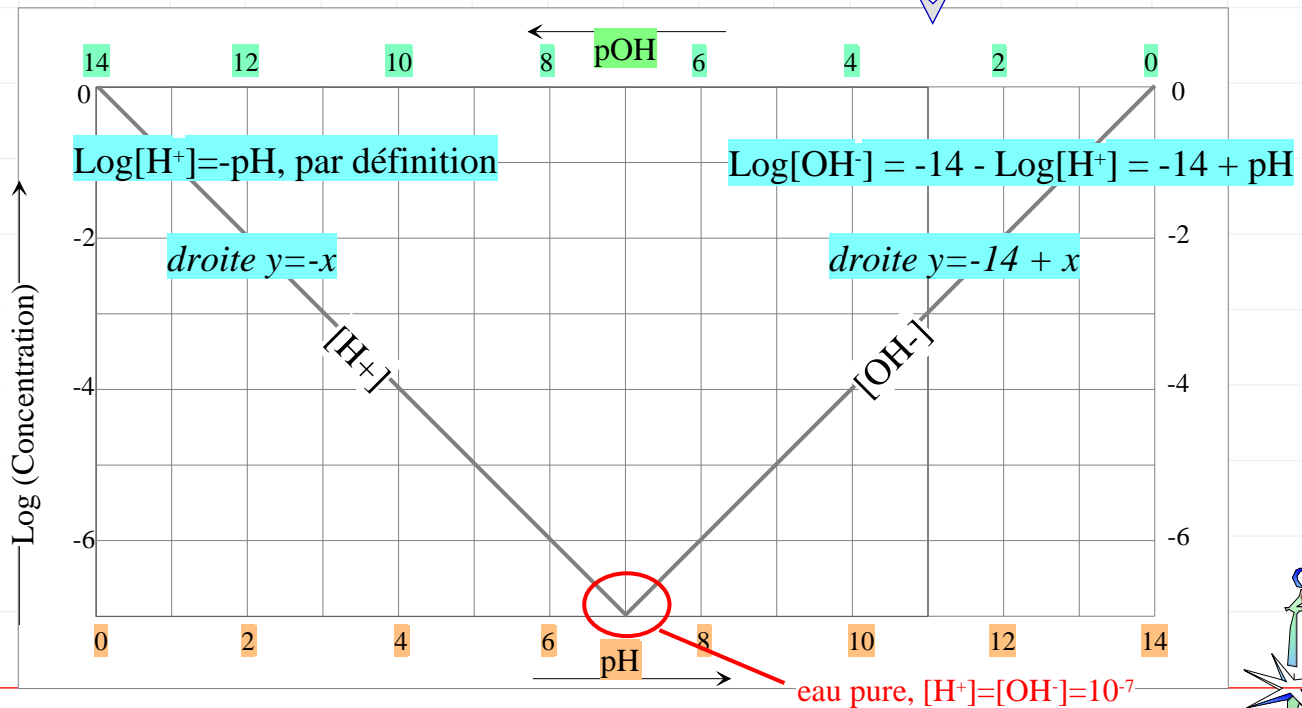
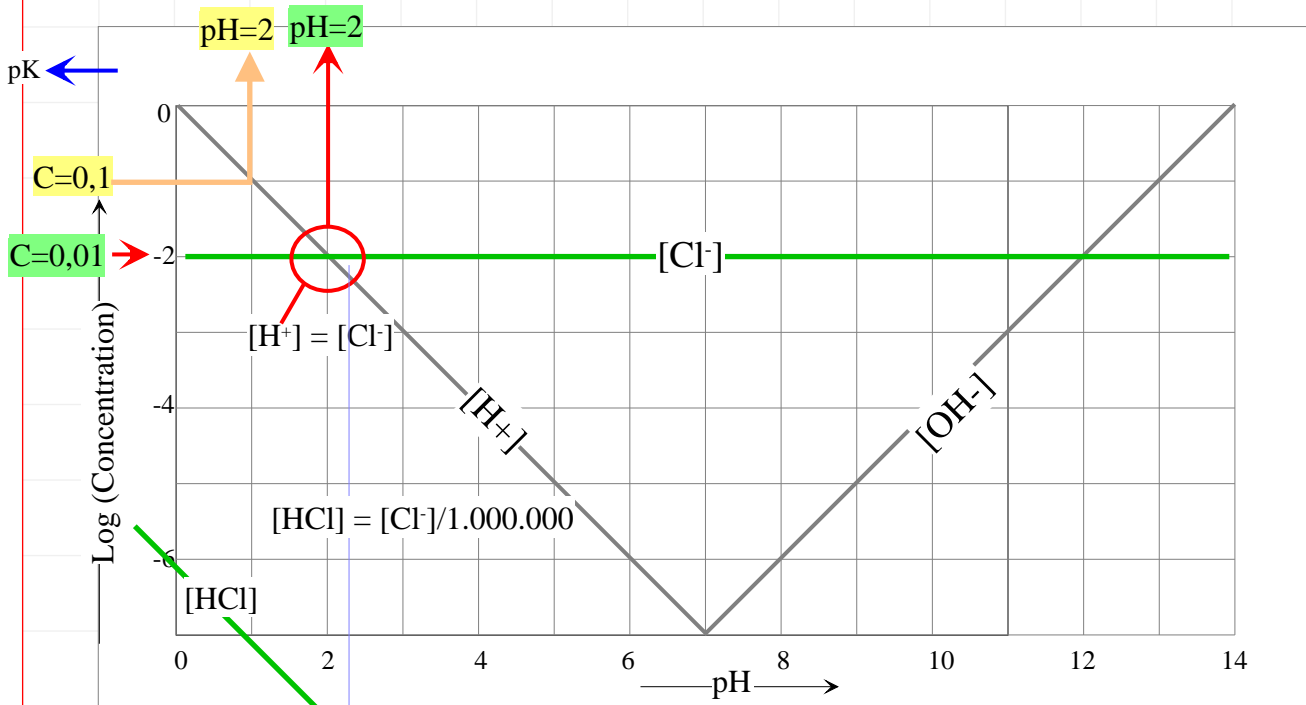
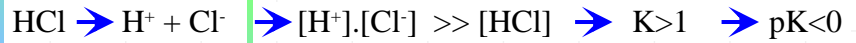


diagramme de Sillén d'un acide fort

Loi d'Action de Masse

exemple :  $[HCl] = 0,01$  mole/litre



$([HCl] \text{ calculé avec } pK(HCl) = -4)$

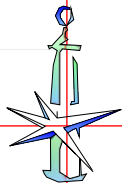
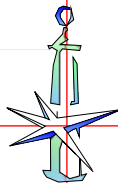
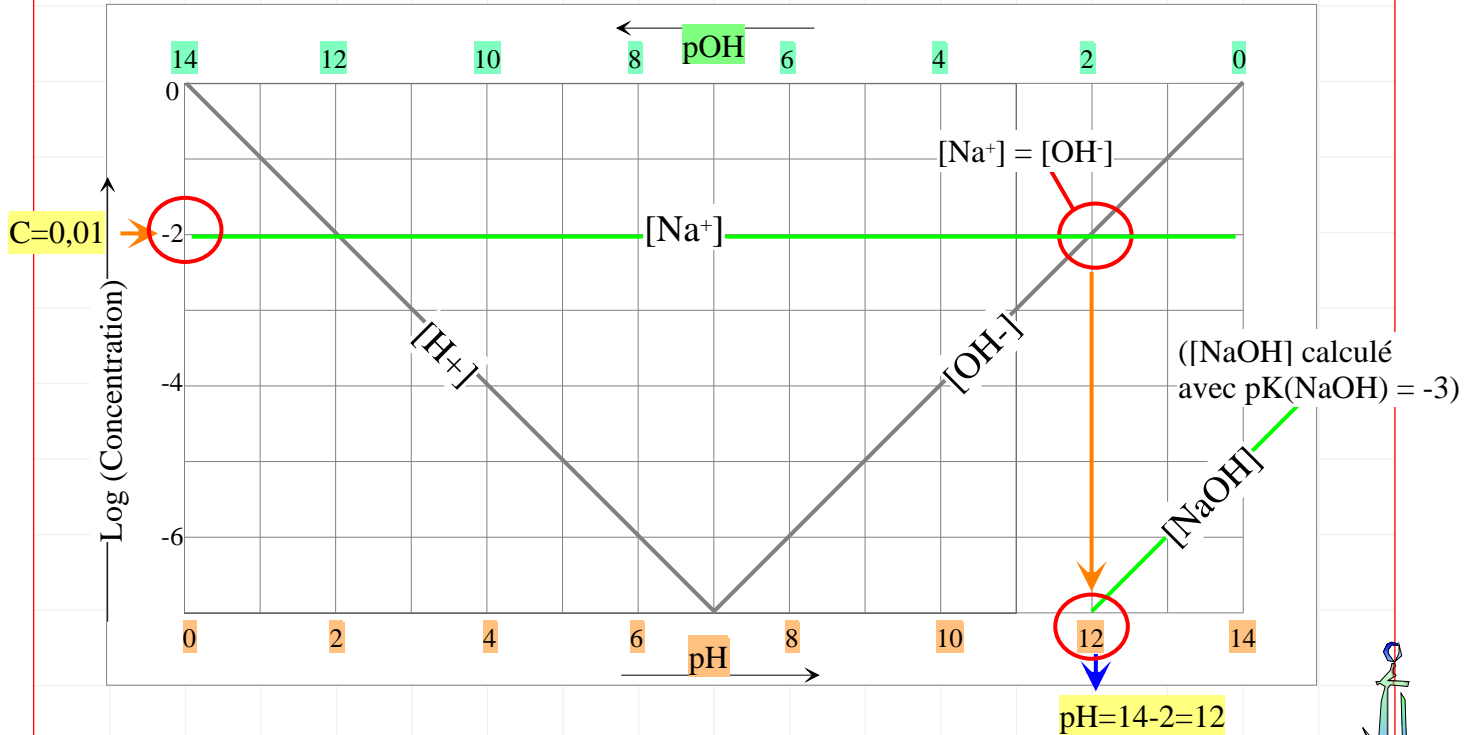
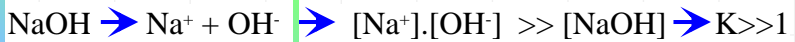


diagramme de Sillen d'une base forte

Loi d'Action de Masse

exemple :  $[NaOH] = 0,01$  mole/litre



dissoc° d'un électrolyte faible, calcul du pH = bilan des charges

Loi d'Action de Masse

Données: soit un Acide de  $pK = 5$   
de concentration totale  $0.01\text{ m}$

Q: estimer le pH de la solution

➤ équation non utilisée jusqu'ici: la neutralité électrique

$\Sigma \text{ charges } \oplus = \Sigma \text{ charges } \ominus$   
en nombre de moles

➤ Quelles espèces en solution ?  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HA}$ ,  $\text{A}^-$

$[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$

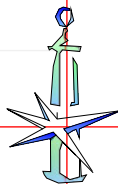
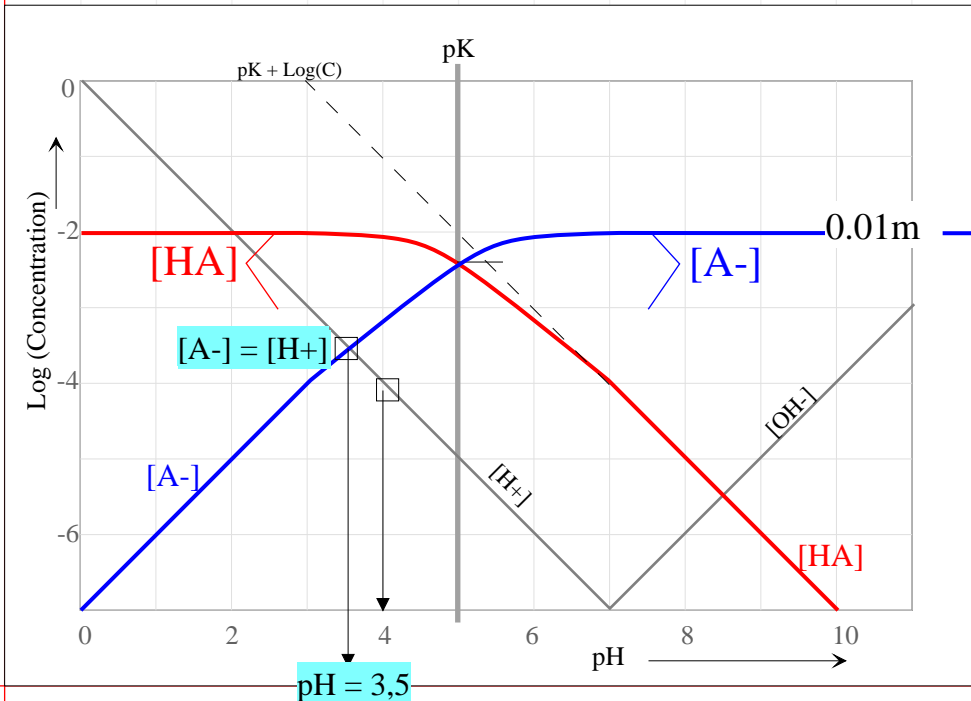
$[\text{OH}^-] \lll 1$

$[\text{A}^-] = [\text{H}^+]$

$\text{pH} = 3,5$

cas  $C = 0,01\text{ m}$

$\text{pH} = 3,5$



dissoc° d'un électrolyte faible, calcul du pH

Loi d'Action de Masse

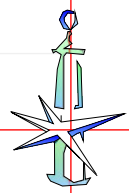
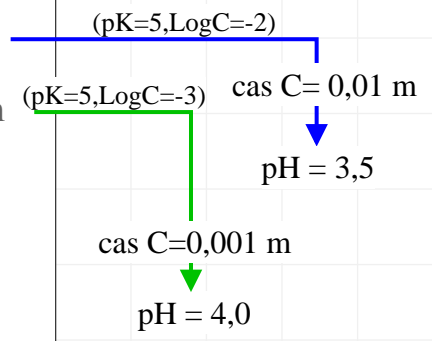
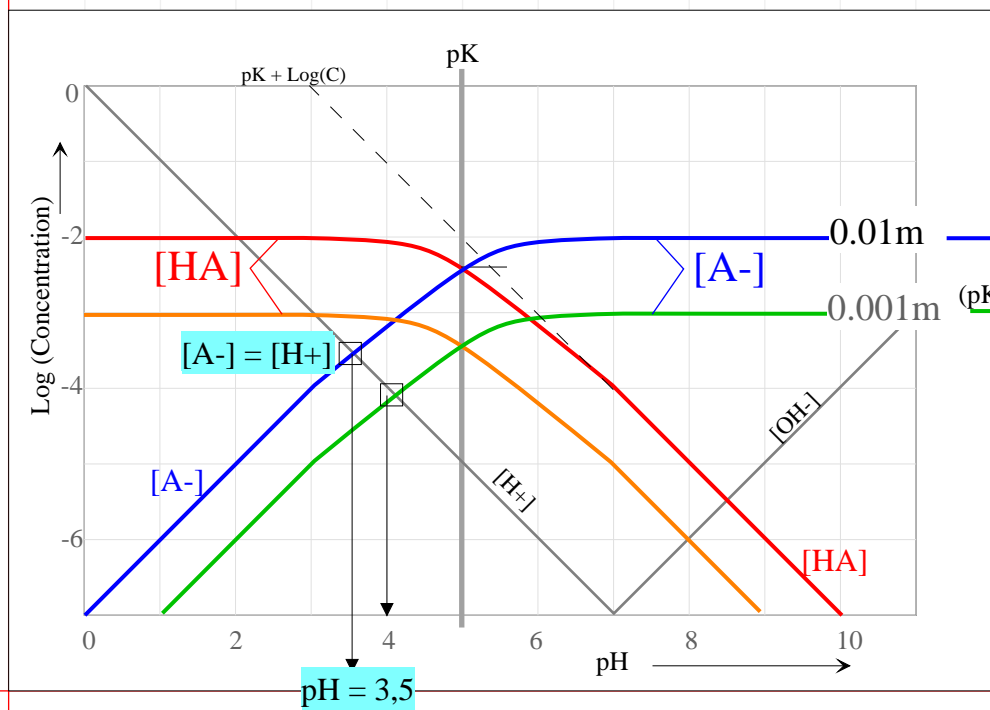
Données: soit un Acide de pK = 5  
de concentration totale 0.01 m

Q: estimer le pH de la solution

$\Sigma \text{ charges (+)} = \Sigma \text{ charges (-)}$   $\rightarrow [A^-] + [OH^-] = [H^+] \xrightarrow{[OH^-] \ll 1} [A^-] \sim [H^+] \rightarrow \text{Log}[A^-] \sim -\text{pH}$

$\text{Log}[A^-] \sim +\text{pH} + (\text{LogC} - \text{pK})$

$\text{pH} \sim 1/2 (\text{pK} - \text{LogC})$

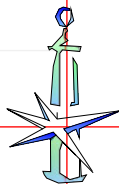
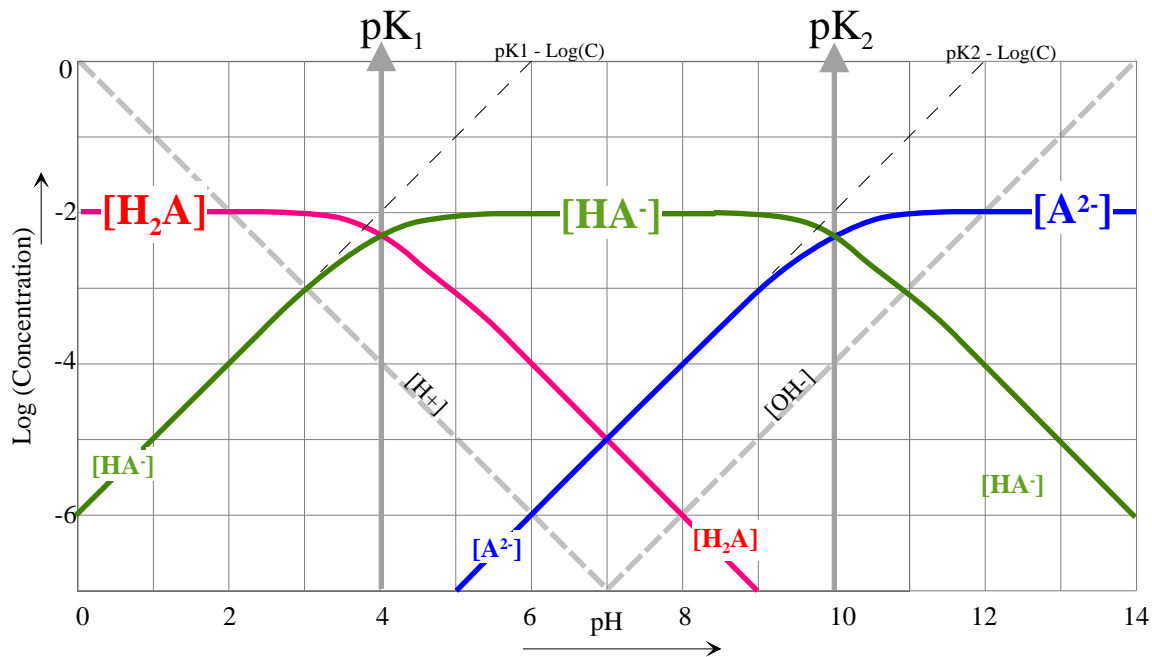


dissoc° d'un électrolyte faible, par étapes: DiAcide

Loi d'Action de Masse

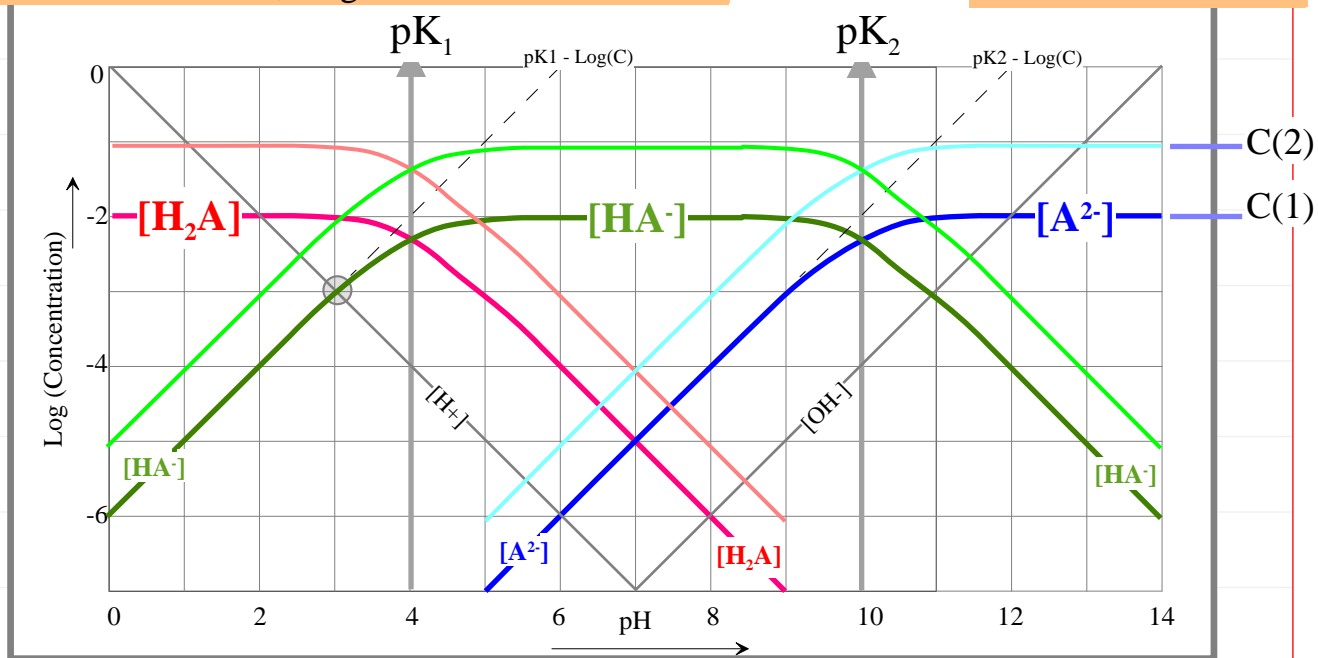


exemple



dissoc<sup>o</sup> d'un MultiAcide, diagramme de Prédominance

Loi d'Action de Masse



"vu de dessus" (l'emplacement des pK ne dépend pas de la concentration totale)

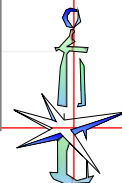
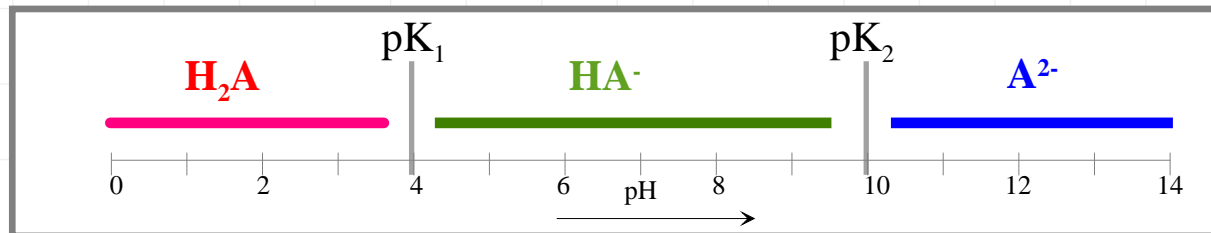


diagramme de Sillen: spéciation en système ouvert

Eau en équilibre avec atmosphère → 25°C / 1 atm, pCO2 fixé à 10<sup>-3.5</sup> atm (approxim° 10<sup>-4</sup>)

pCO2=10<sup>-4</sup> atm → Log(H2CO3) est **FIXE**, = -5 → Les Autres Espèces se déduisent de **H2CO3**

ici, ce n'est pas la concentration totale en carbonate qui est fixée ("système fermé"), mais la concentration d'une des espèces, tamponnée par contact avec l'atmosphère ("système ouvert")

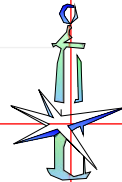
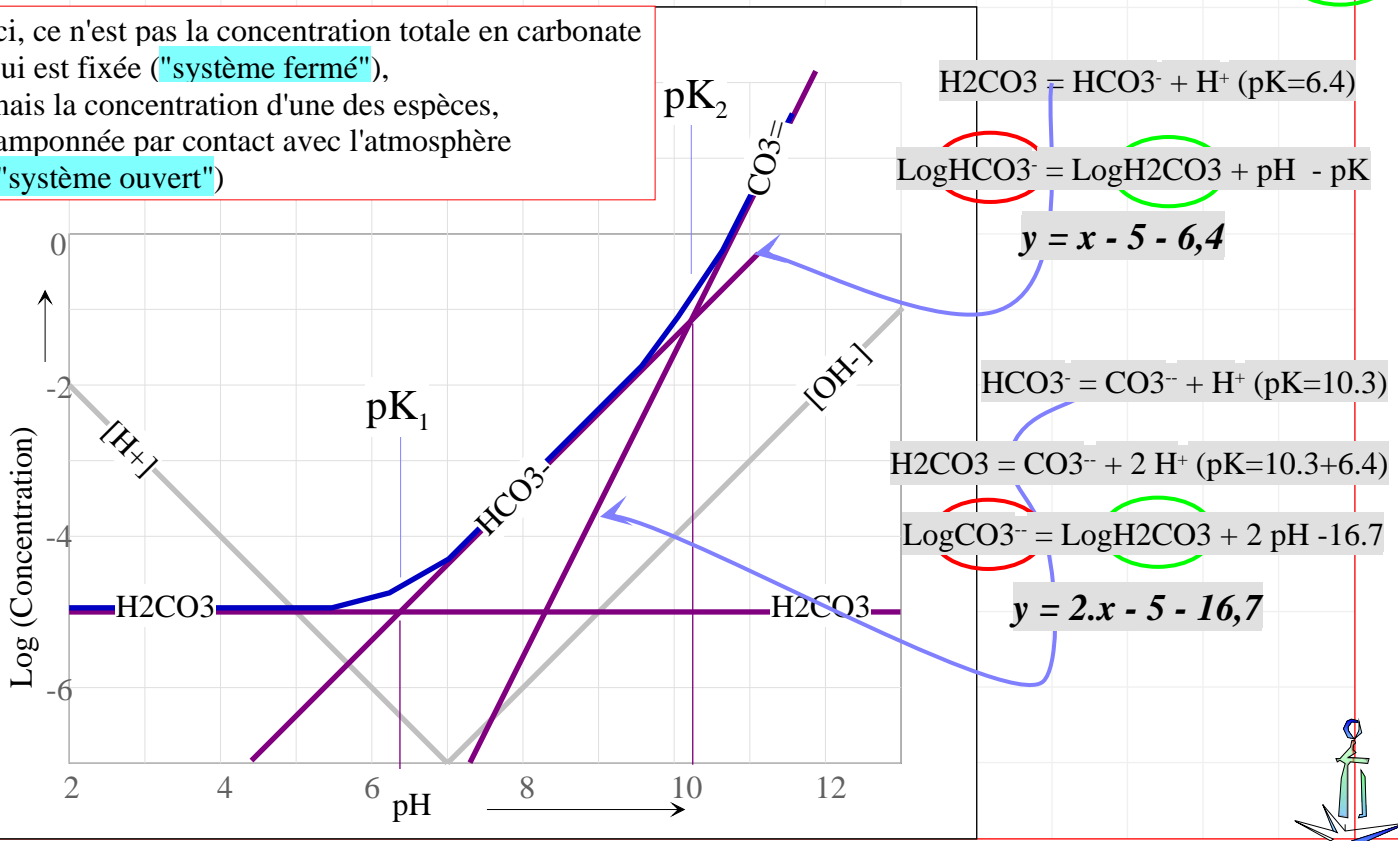
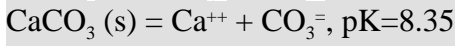


diagramme de Sillén: spéciation en système ouvert

Eau en équilibre avec atmosphères à différentes pressions de CO<sub>2</sub>, (ou à différentes températures)  
 et avec calcite → (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)=10<sup>-4</sup>, 10<sup>-5</sup>, 10<sup>-6</sup> mole/l



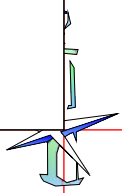
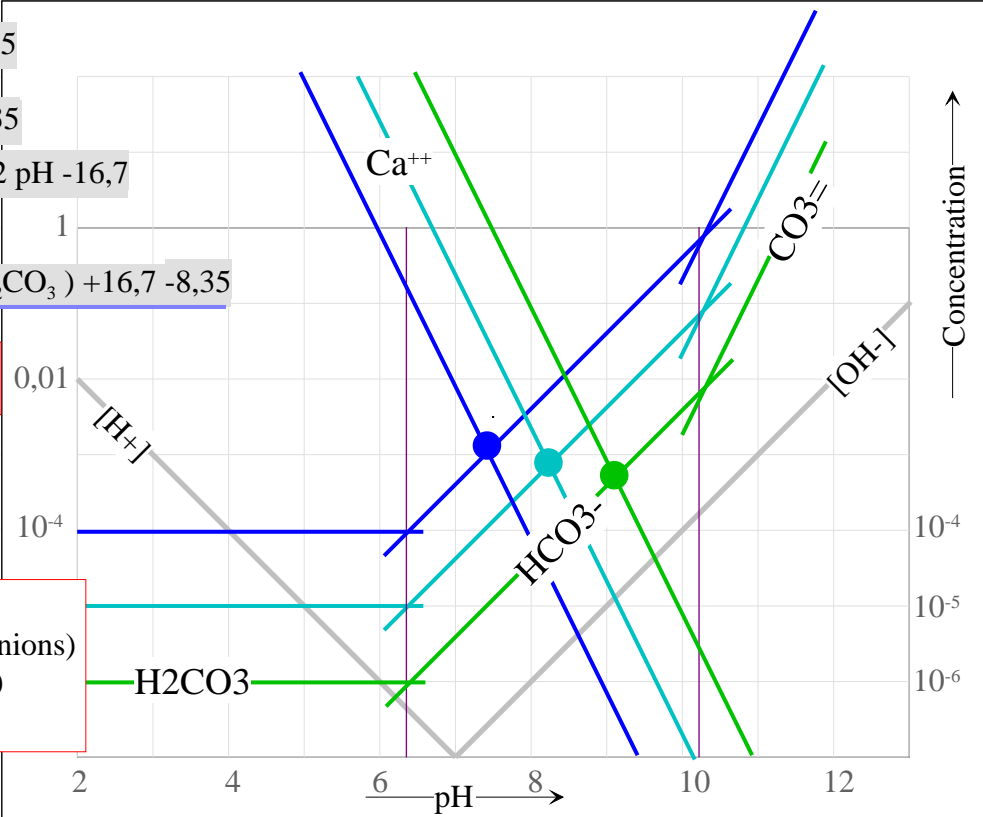
Log(Ca<sup>++</sup>) + Log(CO<sub>3</sub><sup>=</sup>) = -8.35

Log(CO<sub>3</sub><sup>=</sup>) = Log(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) + 2 pH - 16,7

Log(Ca<sup>++</sup>) = - 2 pH - (Log(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) + 16,7 - 8,35)

y = - 2.x + C<sup>ste</sup>((H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>))

- équilibre → neutralité
- Somme(Cations) = Somme(Anions)
- (Ca<sup>++</sup>) = 2 . (Anion Dominant)
- (Ca<sup>++</sup>) = 2 . (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)



## la constante d'équilibre d'une réaction chimique, sous différentes formes



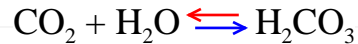
$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Gaz - Gaz



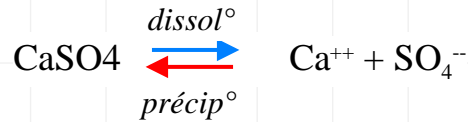
$$K = [HCl]^2 / ([H_2] \cdot [Cl_2])$$

Eau - Air



$$K = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2} \cdot [H_2O]_{(H_2O)=1}}$$

Eau - Sel



$$K = [Ca^{++}] \cdot [SO_4^{--}]$$

électrolyte



$$K = (H^+) \cdot (A^-) / (HA)$$

Eau

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K (= 10^{-14}, 25^\circ C / 1 \text{ bar})$$

