

Notes complémentaires sur l'équilibre chimique

CONDITIONS PRÉALABLES À L'ATTEINTE DE L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE

- 1- On doit être en présence d'un système fermé, c'est-à-dire un système sans perte de matière.
- 2- Les propriétés macroscopiques du système doivent être constantes.
- 3- Présence de tous les réactifs et d'au moins un produit.

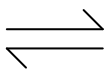
ÉTAPES D'UNE RÉACTION À L'ÉQUILIBRE

1) Accession à l'équilibre

- a) Au début, la réaction directe est beaucoup plus importante que la réaction inverse parce que la concentration des réactifs est plus forte.
- b) À mesure que les produits se forment, la réaction directe ralentit et la réaction inverse s'accélère.
- c) Il vient un temps où la vitesse de la réaction directe est égale à celle de la réaction inverse. Il n'y a plus de changements macroscopiques, même s'il y a une intense activité microscopique.

2) État d'équilibre

- a) Ce système se maintiendra tant et aussi longtemps qu'il n'y aura pas d'interventions extérieures.
- b) À l'équilibre, ce ne sont pas les quantités de réactifs et de produit qui sont égales, c'est les vitesses de réaction directe et inverse.
- c) Toutes les substances représentées (réactifs et produits) par l'équation chimique coexistent dans le même récipient.



Ce symbole représente une réaction à l'équilibre. La longueur des flèches égales symbolise l'égalité entre la vitesse de réaction directe et inverse. Le sens des flèches montre que la réaction se fait dans les deux sens.

À PROPOS DE LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE (K_c)

Chaque équilibre chimique, à une température donnée, est caractérisé par une constante d'équilibre.

Pour une équation générale :



où :

- les lettres minuscules représentent les coefficients stoechiométriques, ces coefficients deviendront des exposants dans l'expression de la constante d'équilibre.
- les lettres majuscules représentent les molécules
- [] représentent la **concentration à l'équilibre**

Le calcul de la constante d'équilibre établi, un certain rapport entre les concentrations des produits au numérateur et les concentrations des réactifs au dénominateur. Notez que les coefficients stoechiométriques devront aussi être considérés.

Dans ce calcul, on ne considère pas les concentrations des solides et des liquides, car par définition ils sont purs, leur concentration est donc de 1, ce qui ne changerait rien au calcul de la constante d'équilibre.

Chaque équation possède l'expression de sa constante d'équilibre, ou si vous préférez une formule qui lui est propre pour calculer sa constante d'équilibre. Voici l'expression de la constante d'équilibre d'une réaction dont toutes les molécules seraient sous forme aqueuse ou gazeuse.

Réaction : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Expression de la constante d'équilibre :

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

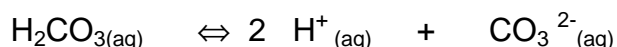
Renseignements fournis par la constante d'équilibre :

La valeur de K_c dépend de la température. Une même réaction, n'a pas la même constante d'équilibre si elle se produit à deux températures différentes.

La constante d'équilibre est affectée par un changement de concentration, de pression ou de température appliqué au système. Un système possédant une constante d'équilibre, s'il subit un changement, lorsqu'il retombera à l'équilibre selon le principe de LeChâtelier, il sera caractérisé par une nouvelle constante d'équilibre.

LE CALCUL DE LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

L'acide carbonique ($H_2CO_{3(aq)}$) est un acide qui se dissocie en ions selon l'équation suivante :



On prend 500 ml de cet acide dont la concentration est de 0,2 mol/L. Une fois l'équilibre de dissociation atteint, on obtient une mesure de 2,2 sur le pH-mètre, quelle est la constante d'équilibre de cette dissociation ?

Pour répondre à cette question, il faudra analyser cette réaction en trois temps différents : initialement (I), durant la réaction(R) et à l'équilibre (E). Cette analyse est facilitée lorsqu'on la représente sous forme de tableau. Voici le tableau « IRE » de notre exemple :

	$\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$	$2 \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$
I			
R			
E			

Pour remplir ce tableau, il faut se servir de ce qu'on connaît d'une réaction chimique, des informations du problème et il faut faire des déductions à partir des coefficients stoechiométriques de la réaction.

Raisonnement 1

Il est habituellement assez facile de remplir la ligne « I » du tableau. On sait premièrement, que lorsque la réaction n'est pas encore commencée, aucun produit n'est encore formé. De plus, le problème nous fournit assez d'informations pour déterminer la concentration initiale d'acide.

On peut se servir de cette formule pour déterminer la concentration initiale de l'acide :

$$c = n / V$$

c : concentration (mol / L)
 n : quantité de soluté (mol)
 V : volume de la solution (L)

Dans notre exemple, nous n'avons pas à calculer la concentration initiale de l'acide, elle nous est donnée dans l'énoncé du problème (0,2 mol/L).

Nous avons tout ce qu'il faut pour remplir la 1re ligne du tableau :

	$\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$	$2 \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$
I	0,2	0	0
R			
E			

Raisonnement 2

On nous donne le pH à l'équilibre, on sait que le pH est relié à la concentration des ions H^+ , nous pouvons donc déterminer la concentration des ions H^+ à l'équilibre.

$$pH = \log (1 / [H^+])$$

$$10^{pH} = 1 / [H^+]$$

$$[H^+] = 1 / 10^{pH}$$

$$[H^+] = 1 / 10^{2,2}$$

$$[H^+] = 0,00631 \text{ mol / L}$$

Comme nous avons 0 mol de H^+ initialement et qu'à l'équilibre nous avons 0,00631 mol / L. nous pouvons donc conclure que la réaction a produit 0,00631 mol/L. Ajoutons ces nouvelles informations au tableau :

	$H_2CO_{3(aq)}$	$2 H^+_{(aq)}$	$CO_3^{2-}_{(aq)}$
I	0,2	0	0
R		0,00631	
E		0,00631	

Raisonnement 3

Dès que nous avons une donnée de trouvée dans la ligne réaction, nous pouvons compléter cette ligne en nous servant des coefficients stoechiométriques de la réaction. La dissociation de l'acide produit 2 moles de H^+ pour une mole de CO_3^{2-} . Les ions $CO_3^{2-}_{(aq)}$ sont donc toujours la moitié de ceux du H^+ . Nous avons donc durant la réaction une production de 0,00631 mol / L ÷ 2 ions de $CO_3^{2-}_{(aq)}$ soit 0,003155 mol / L. Bien entendu si cette quantité a été produite durant la réaction, nous la retrouverons aussi lorsque la réaction tombera à l'équilibre.

Pour chaque $H_2CO_{3(aq)}$ dissocié on obtient 2 ions H^+ , si nous avons obtenu lors de la réaction 0,00631 mol/L d'ions H^+ c'est que nous avons dissocié 0,003155 mol/L d'acide. Cette valeur sera négative dans le tableau, car c'est la quantité de réactifs qui a disparu pour devenir des produits.

	$H_2CO_{3(aq)}$	$2 H^+_{(aq)}$	$CO_3^{2-}_{(aq)}$
I	0,2	0	0
R	- 0,003155	0,00631	0,003155
E		0,00631	0,003155

Raisonnement 4

Initialement nous avons 0,2 mol/L de $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$. 0,003155 mol/L sont disparus pour devenir des produits, il reste donc à l'équilibre 0,2-0,003155 mol/L de $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ soit 0,196845.

	$\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$	$2 \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$
I	0,2	0	0
R	- 0,003155	0,00631	0,003155
E	0,196845	0,00631	0,003155

Une fois le tableau rempli, nous avons toutes les concentrations à l'équilibre des participants à la réaction chimique, nous pouvons donc établir l'expression de la constante d'équilibre et réaliser le calcul.

Expression de la constante d'équilibre :

$$K_a = [\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

K_a veut dire « constante d'acidité », c'est la constante d'équilibre de dissociation d'un acide

Le calcul :

$$K_a = 0,00631^2 \times 0,003155 / 0,196845$$

$$K_a = 0,00004 \times 0,003155 / 0,196845$$

$$K_a = 1,25 \times 10^{-7} / 0,196845$$

$$K_a = 6,35 \times 10^{-7}$$

Interprétation de la constante d'équilibre :

Le nombre est inférieur à 1 et est très petit. Cela nous apprend qu'une fois l'équilibre atteint, il y a énormément de réactifs et très peu de produits. L'acide ne se dissocie donc presque pas avant de tomber en équilibre de dissociation.

LA FORCE DES ACIDES

L'exemple précédent nous montre que la constante d'équilibre d'un acide (k_a) nous renseigne sur le degré de dissociation de l'acide en ions H^+ . Cela nous permet d'établir un classement entre les acides. Nous nommerons **acide fort** un acide qui a un degré élevé de dissociation en ions, alors qu'un **acide faible** sera un acide qui ne se dissocie pas beaucoup en ions, tel que l'exemple ci-dessus.