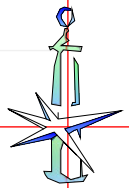
réactions chimiques : équilibre, loi d'action de masse

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

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $\qquad K = \dfrac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}$

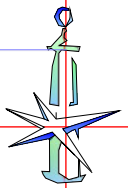
Gaz - Gaz $\qquad H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ $\qquad K = [HCl]^2 \ / \ ([H_2].[Cl_2])$

Eau - Air $\qquad CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ $\qquad K = \dfrac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}.[H_2O]_{(H2O)=1}}$

Eau - Sel $\qquad CaSO4 \underset{\text{précip°}}{\overset{\text{dissol°}}{\rightleftharpoons}} Ca^{++} + SO_4^{--}$ $\qquad K = [Ca^{++}].[SO_4^{--}]$

électrolyte $\qquad HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ $\qquad K = (H^+).(A^-)/(HA)$

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



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

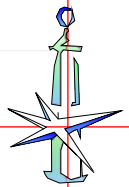
plus A est abondant, plus il a de 'chance' de rencontrer B
plus B est abondant, plus il a de 'chance' de rencontrer A

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

$A + A \rightarrow A_2$ vitesse = $d[AA]/dt = k.[A][A]$

$n\,A \rightarrow A_n$ 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 = $V_1 + V_2 + \ldots V_n$

→ c'est la réaction la plus lente
qui contrôle la cinétique de la réaction gobale

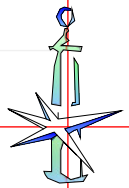
Loi d'Action de Masse

toujours valable pour les calculs d'équilibre

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

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

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



loi d'action de masse, l'équilibre chimique

souvent les Réactions sont incomplètes, parce que réversibles

produits et reactifs coexistent

$A + B \rightleftharpoons C + D$

$A + B \rightarrow C + D$

$C + D \rightarrow A + B$

"force motrice"

$V_1 = K_1.[A].[B]$

$V_2 = K_2.[C].[D]$

dynamique d'un équilibre

échelle macroscopique → stabilité, concentrations constantes

échelle moléculaire → les deux réactions s'équilibrent l'une l'autre

équilibre = égalité des Vitesses → $K1.[A].[B] = K_2.[C].[D]$

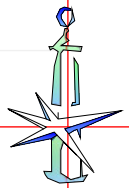
$([C].[D]) / ([A].[B]) = K_2/K_1 = \text{Constante}$

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

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

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



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

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

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

- Cas d'une Solution (diluée)

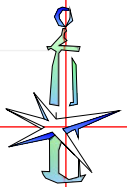
  on distingue
  - le constituant dominant = le Solvant
  - et les autres, les Solutés [soluté] <<< [solvant]

- 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

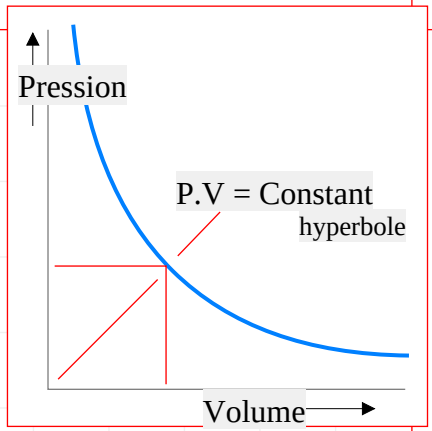
- Concentrations Massiques
  - Masse / Volume gramme / litre, ng/ml, ...
  - Masse / Masse poids %, ppm, gramme / tonne, ...



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 ✕ 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_2
= 32 g O_2
= 71 g Cl_2

Volume / Nbr de Moles = Constante

IF T = 273 K (= 0°C)
P = 1 atm (= 101.325 kPa)
THEN 1 mole occupe V=22,4 litres

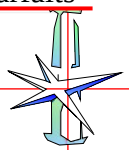
$$\frac{\text{Pression} \times \text{Volume}}{\text{Température} \times \text{Nbr de Moles}} = \text{Constante}$$

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

Constante des Gaz Parfaits

R = 8,31 kPa.dm³/mole.K

R = k.*N*
macro — *nano* — *Nombre d'Avogadro*
(Cte de Boltzmann)



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^2 livre/$pouce^2$

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'

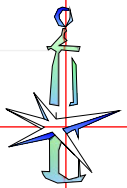
$$P_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots + n_N} P_{totale}$$

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

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

exemple

Donnée: l'air contient 0.03 volume % CO_2,
Question: quelle est la pression partielle de CO2 dans l'atmosphère à 1 bar
Réponse: à 1 bar de pression totale, $P(CO_2)$ vaut 0.0003



Effet de la température

sur la Constante de la Réaction

25°C: K<<<1 → HCl non dissocié, pas de H_2 Cl_2

1000- 2000°C K>>>1 → HCl tout dissocié en H_2 + Cl_2

sur la Vitesse de la Réaction

température= vitesse des particules

→ augmente les distances parcourues par A et B dans un temps donné

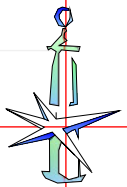
→ augmente les chances de rencontre A-B

→ quand la Température augmente, le Vitesse de réaction augmente

→ 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, $HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$

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

- 25°C (étincelle) $H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl$ (+ explosion)
- 2000°C HCl (+ chaleur) $\rightarrow H_2 + Cl_2$
- Loi d'Action de Masse, Expression de la 'Constante de la Réaction' =

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ $\qquad K = [HCl]^2 \ / \ ([H_2].[Cl_2])$

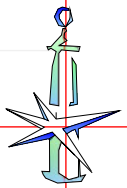
- Application $\qquad H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ $\qquad$ Donnée expérimentale $K = 10^{8.4}$ à 1000°C

Données: on suppose $[H_2] = [Cl_2] = 1$ bar,

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

Rép: $\dfrac{[HCl]^2}{([H_2].[Cl_2])} = (P_{HCl})^2 / (1 \cdot 1) = 10^{8.4}$ $\qquad P_{HCl} = 10^{4.2}$, soit 10 kbar

$[HCl]^2 = 10^8 .[H_2].[Cl_2]$ $\qquad HCl >>> H_2$ et Cl_2



Phase, Système Homogène, Système Hétérogène

Phase une partie du système considéré

homogène,

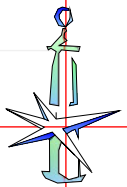
séparée (ou séparable) des autres parties (= autres phases) par des limites précises

- H_2-Cl_2-HCl : tout se passe dans une seule phase (gaz)

'équilibre homogène' = dans la même phase

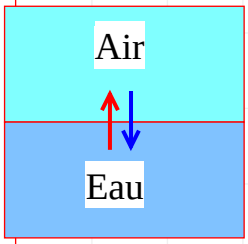
- Equilibres liquide - gaz, solution acide - sel,

'équilibre hétérogène' = échange de constituants entre différentes phases



équilibre hétérogène : échange de CO_2 entre eau et gaz

Loi d'Action de Masse



CO_2 (eau) → CO_2 (air)

CO_2 (air) → CO_2 (eau) ⟶ $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$

CO_2 dissout dans l'eau réagit avec H_2O

→ H_2CO_3 = acide carbonique

? comment exprimer la Loi d'Action de Masse ?

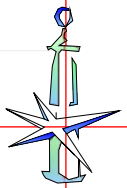
expression de la constante de la réaction :

$$K = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}.[H_2O]} = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}} \quad (H2O)=1$$

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_2 (air)	⟫	H_2CO_3 (eau) augmente	$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$
Abaisse CO_2 (air)	⟫	H_2CO_3 (eau) diminue	$CO_2 + H_2O \leftarrow H_2CO_3$
Augmente T	⟫	H_2CO_3 (eau) diminue	$CO_2 + H_2O \leftarrow H_2CO_3$



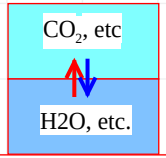
constante de réaction → calcul de solubilité (cas H_2CO_3)

Loi d'Action de Masse

1 Q= connaissant la solubilité de CO_2 dans l'eau en équilibre avec CO_2 gaz sous 1 atm, calculer la concentration de H_2CO_3 dans l'eau en équilibre avec l'atmosphère

inconnu
connu

donnée Solubilité de CO_2 = 0.76 litre CO_2 par litre d'eau à 25°C sous P = 1 bar
autrement dit, $[H_2CO_3] = [CO_2]_{eau} = 0.76 / 22.4 = 0.031$ mole
→ la concentration de CO_2 dans l'eau est de 0.031 mole / kg d'eau



$K = [H_2CO_3] / ([CO_2].[H_2O])$

calcul de K dans les cond° 1 bar CO_2

$K = [H_2CO_3] / (P(CO_2) . 1) = 0.031$

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

$[H_2O]$ en quelle unité ?

peu importe, pourvu qu'on prenne la même pour les différentes applications de K

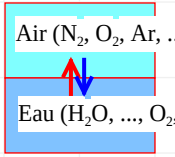
ou

en moles / kg
1000 g d'eau / 18.016 (=PM de H_2O)
= 55.5 moles H2O / kg eau

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

---

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



$K = [H_2CO_3] / ([CO_2].[H_2O])$

l'air contient 0.03 volume % CO_2 → $P(CO_2)$ vaut 0.0003

$0.031 = [H_2CO_3] / (0.0003 . 1)$ → $[H_2CO3] = 10^{-5}$ moles/kg

> concentration très faible
mais suffisante pour rendre les eaux de surface légèrement a

réaction de dissolution d'un sel (ex: $CaSO_4$) dans l'eau

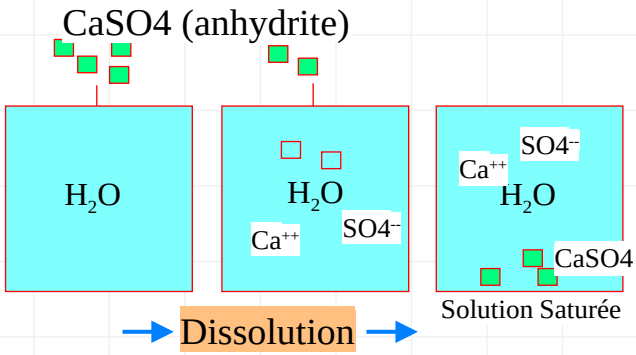
Loi d'Action de Masse

1

$CaSO_4$ → $Ca^{++} + SO_4^{--}$

(anhydrite, sel solide) — (cations dissociés, en solution dans l'eau)

Réaction hétérogène

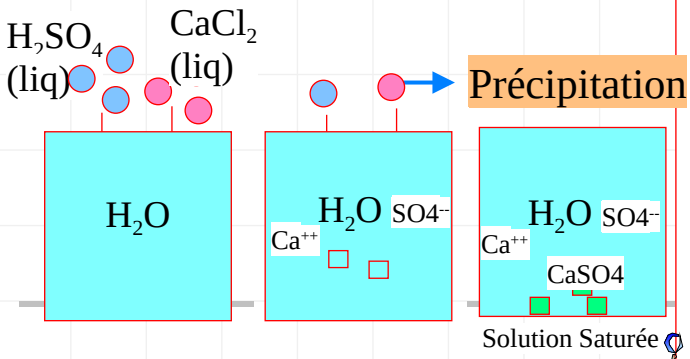


→ Dissolution →

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

2 → R = tester la réaction inverse

$Ca^{++}_{aq} + SO4^{--}_{aq} \rightarrow CaSO4_{sel}$



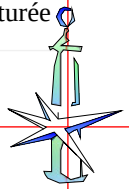
1 A → B

2 B → A

même résultat.
mêmes teneurs en solution

→ équilibre →

$CaSO_4$ (sel) ⇄ $Ca^{++} + SO_4^{--}$ (aq, aq)



Solubilité du Sulfate de Calcium : écrire la constante de réaction — Loi d'Action de Masse

$CaSO4 \underset{\text{précip°}}{\overset{\text{dissol°}}{\rightleftharpoons}} Ca^{++} + SO_4^{--}$

$K = [Ca^{++}].[SO_4^{--}] / [CaSO4]$

[produits] / [réactifs]

$[Ca^{++}]$, $[SO_4^{--}]$: concentrations en solution

$[CaSO4]$ → ***IF*** Anhydrite = phase pure ***THEN*** concentration de CaSO4 = 1

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

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

Applications

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

$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{--}$ $[Ca++].[SO4--]=K(Anhydrite)$

$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{--}$ $[Ba++].[SO4--]=K(Barytine)$

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

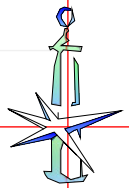
- formation d'hématite par oxydation de magnétite → pression partielle d'oxygène '*tamponnée*' par l'assemblage Mnt-Hem

$2\ Fe_3O_4 + O_2 \rightleftharpoons 3\ Fe_2O_3$

magnétite *air* *hématite*

$K = [Fe_2O_3]^3 / ([Fe_3O_4]^2 . P(O_2))$

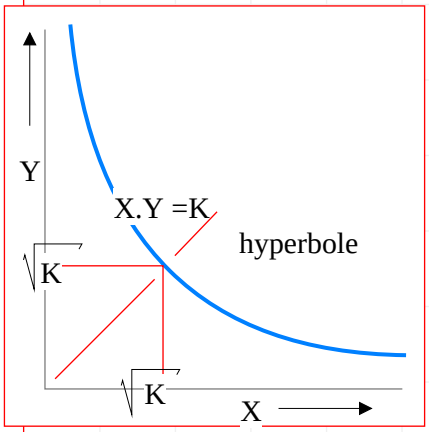
=1 *=1* *= Constante*

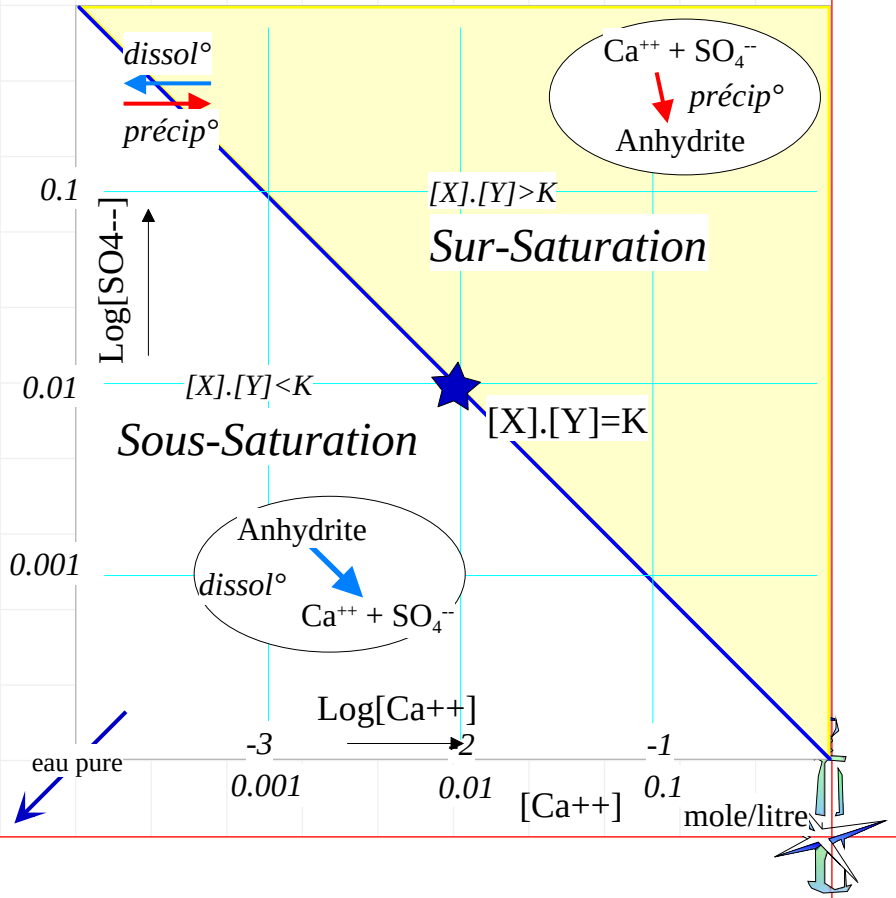


Solubilité du Sulfate de Calcium, Approche Graphique

Loi d'Action de Masse

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





produit de solubilité

loi d'Action de Masse

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

$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2\ F^-$

= produit qui permet de calculer la solubilité

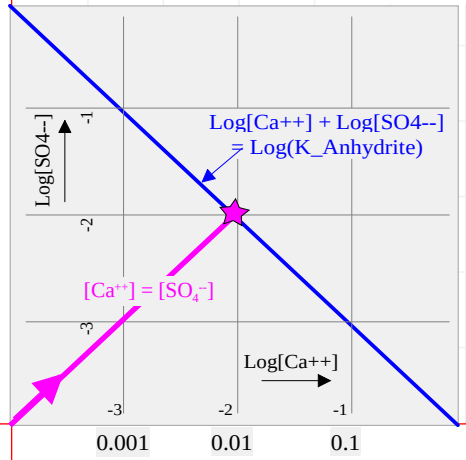
recherché

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

(= équilibre eau - sel)

équ.1: équilibre — $K(CaSO_4, 25°C / 1\ bar) = 3{,}4 \cdot 10^{-5}$ → $K = [Ca^{++}].[SO_4^{--}]$

équ.2: bilan de masse — *chaque "molécule" de $CaSO_4$ qui passe en solution donne 1 Ca^{++} et 1 $SO4^{--}$* → $[CaSO_4] = [Ca^{++}] = [SO_4^{--}]$



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

On obtient tt de suite la solubilité

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

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

790 ppm $CaSO_4$

(ppm = partie par million = mg/kg)

Solubilité $CaSO_4$ = env° 1 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 :

'common ion effect'

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

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

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

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

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

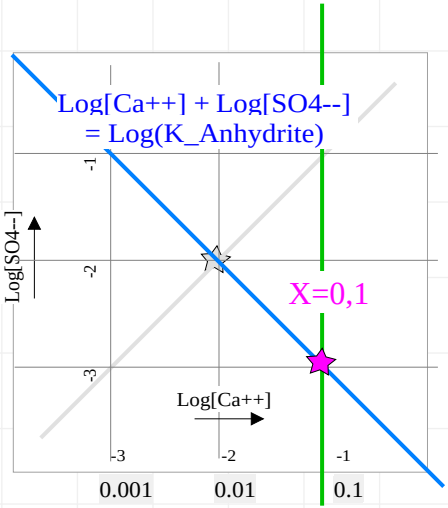
$$0,1.x + x^2 = 3,4 \cdot 10^{-5}$$

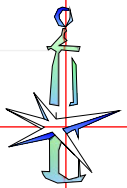
$(x << 1 \rightarrow x^2 << x)$

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

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

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





dans l'eau

Solubilité de $CaSO_4$

$x = [CaSO_4]$

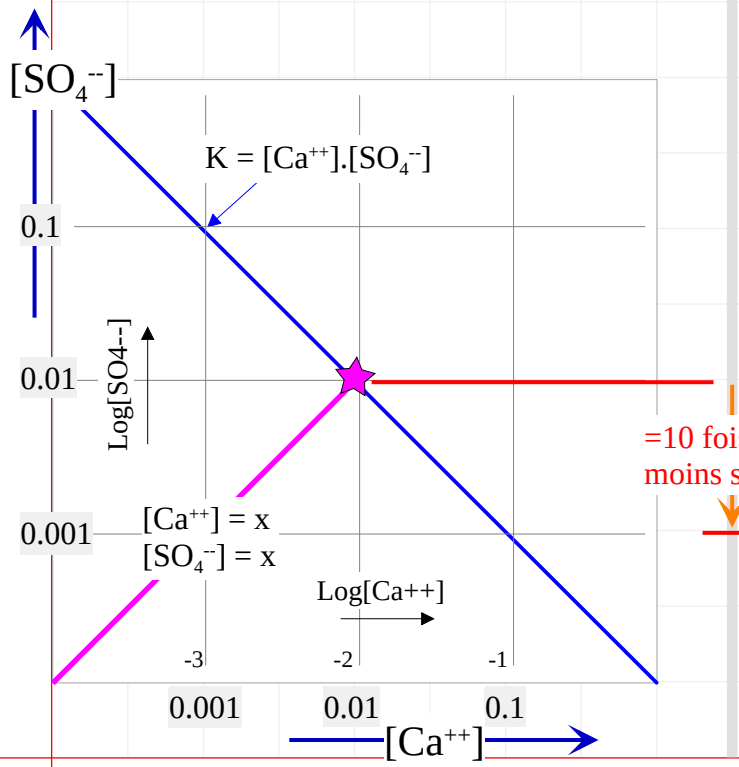
dans une solution à 0,1 M CaCl

$K = [Ca^{++}].[SO_4^{--}]$
$[Ca^{++}] = x$
$[SO_4^{--}] = x$

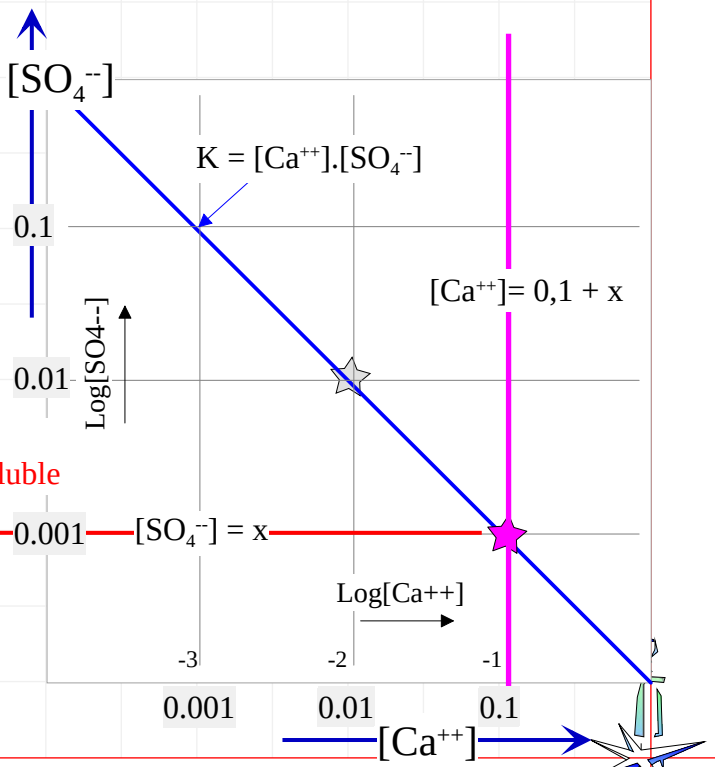
$[Ca^{++}].[SO_4^{--}] = x.x$

$K = [Ca^{++}].[SO_4^{--}]$
$[Ca^{++}] = 0,1 + x$
$[SO_4^{--}] = x$

$[Ca^{++}].[SO_4^{--}] = (0,1 + x).\ x$



=10 fois moins soluble



produits de Solubilité, suite: CaF_2, stoechiométrie 1:2 — Loi d'Action de Masse

un peu moins simple que $CaSO_4$: solubilité de la Fluorine, CaF_2 ...

équ.1, action de masse

$$CaF_2 \rightarrow Ca^{++} + 2\ F^-$$

$$K = [Ca^{++}].[F^-]^2$$

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

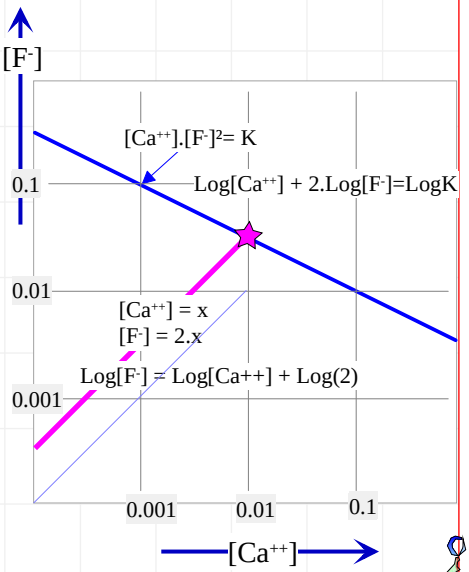
Chaque CaF_2 qui passe en solution donne

1 Ca^{++} 2 F^-

$$[F^-] = 2.[Ca^{++}]$$

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

$$\text{solubilité} = \sqrt[3]{K/4}$$



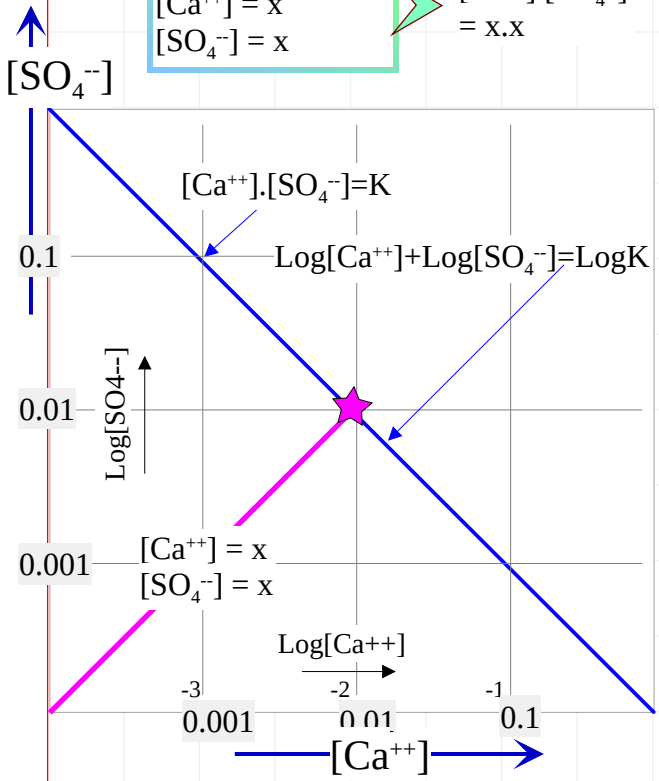
Solubilité de $CaSO_4$ dans l'eau

stoechiométrie 1:1

x = $[CaSO_4]$ à l'équilibre Anhydrite-Electrolyte

$[Ca^{++}].[SO_4^{--}] = K$
$[Ca^{++}] = x$
$[SO_4^{--}] = x$

$[Ca^{++}].[SO_4^{--}]$
$= x.x$



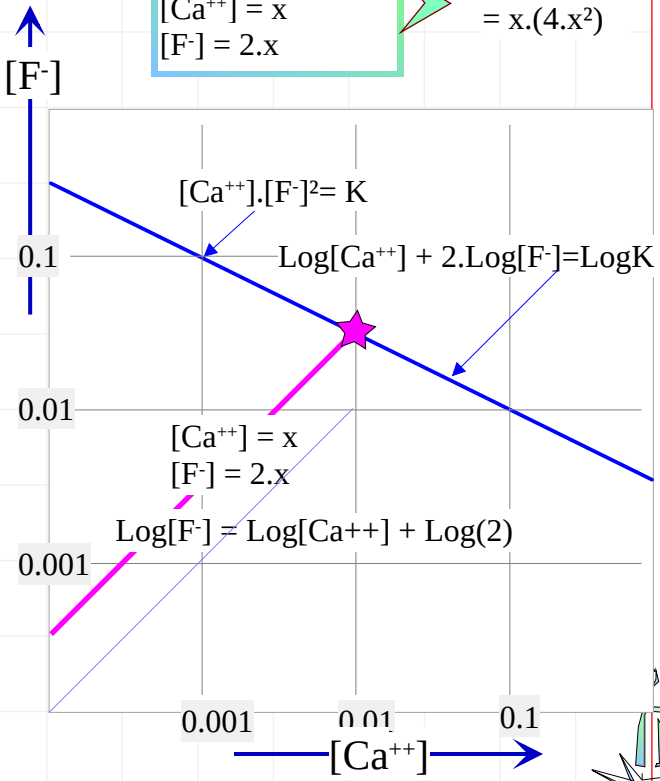
Solubilité de CaF_2 dans l'eau

stoechiométrie 1:2

x = $[CaF_2]$ à l'équilibre Fluorine-Electrolyte

$[Ca^{++}].[F^-]^2 = K$
$[Ca^{++}] = x$
$[F^-] = 2.x$

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



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

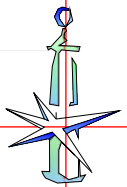
Substance contenant des groupes OH
et capable de donner des ions hydroxyde OH^- libres quand on la dissout dans l'eau

alkali
cf. kalium

substances amères, détruisent l'action des acides

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

Broensted, XX° 'proton acceptor'



pH = - log [H+]

Réaction de Neutralisation

Acide + Base ⇌ Sel + Eau

$HCl + NaOH \rightleftharpoons NaCl + H_2O$

dissociation complète

$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightleftharpoons Na^+ + Cl^- + H_2O$

bilan net, en éliminant les "ions spectateurs"

$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$

L'eau est partiellement dissociée : $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

à la fois acide et base

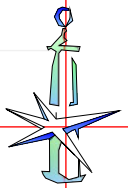
→ Constante d'équilibre

$[H^+].[OH^-] = 10^{-14}$ (25°C/1bar)

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

colog(concentration en H+) pH = mesure du degré d'acidité

eau pure → $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K} = 10^{-7}$ (25°C/1bar) → $pH = - \log(10^{-7}) = 7$ (25°C/1bar)



Constantes de dissociation des acides faibles — Loi d'Action de Masse

à quantité égales, HCl est "plus acide" que H_2CO_3 → notion 'acide fort' / 'acide faible'

HCl complètement dissocié

H_2CO_3 partiellement dissocié

Degré de dissociation

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

$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ K1 = [H+] . [HCO3-] / [H2CO3] = 10^-6,4

$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{--}$ K2 = [H+] . [CO3--] / [HCO3-] = 10^-10,3

Exemple Calcul du pH d'une solution de H_2CO_3 à 0.01 mole/kg

1 **Bilan de masse** solution 0.01 m = 'obtenue en dissolvant 0.01 mole de CO2 dans un kg d'eau'

[CO3] total =
[H2CO3] + [HCO3-] + [CO3--] = 0.01 mole / kg eau 1
1 2 3

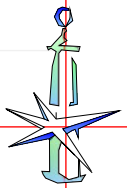
2 **Bilan de neutralité électrique**

[H+] = [OH-] + [HCO3-] + 2.[CO3--] 2
4 5

3 **Constantes d'équilibre**

[H+].[OH-] = 10^-14 3
[H+] . [HCO3-] / [H2CO3] = 10^-6,4 4
[H+] . [CO3--] / [HCO3-] = 10^-10,3 5

5 inconnues
5 équations
→ CALCUL



Calcul du pH d'une solution d'acide faible (H_2CO_3 à 0.01 mole/kg)

Loi d'Action de Masse

1 bilan de masse

$[CO_2]$ total = $[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{--}] = 0.01$ mole / kg eau

2 bilan de neutralité électrique

$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2.[CO_3^{--}]$

3 constantes d'équilibre

$[H^+].[OH^-] = 10^{-14}$

$[H^+] . [HCO_3^-] / [H_2CO_3] = 10^{-6.4}$

$[H^+] . [CO_3^{--}] / [HCO_3^-] = 10^{-10.3}$

Approximations

$K_1 > 10{,}000\ K_2$,

→ H^+ vient pratiquement de K_1, pas de K_2

→ CO_3^{--} très faible

→ le bilan électronique se simplifie

→ le bilan matière se simplifie

$H^+ = HCO_3^-$

$H_2CO_3 + H^+ = 0.01$

$[H^+]^2 = [H_2CO_3].10^{-6.4} = 10^{-2}.10^{-6.4}$

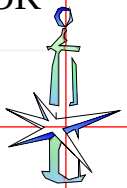
$H^+ = 10^{-4.2}$ $HCO_3^- = 10^{-4.2}$ $OH^- = 10^{-9.8}$

→ Back substitutions → OK

Résultat

HCO_3^- < 1/100 du H_2CO_3

moins de 1% de H_2CO_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° Totale = C

(ex:H-HCO3 = H+ + HCO3-)

$K = (H^+).(A^-)/(HA)$ $\qquad HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

→ $Log(H^+) + Log(A^-) - log(HA) = logK$

→ $Log(HA) - Log(A^-) = -LogK + Log(H+) = pK - pH$

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

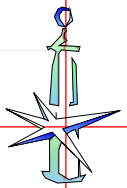
domaine pH faible, pK - pH > 0, pH<pK Log(HA)>Log(A-) (HA) domine

H+ en excès → H+ + A- → HA → consomme H+

domaine pH fort, pK - pH < 0, pH>pK Log(HA)<Log(A-) (A-) domine

H+ déficient → HA → H+ + A- → produit H+

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



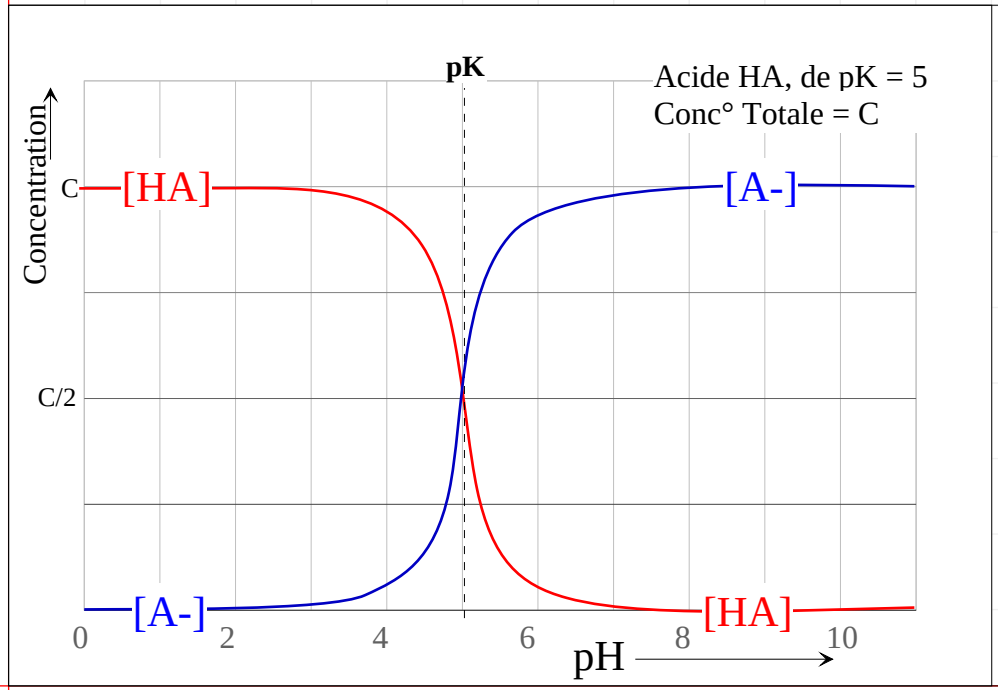
dissociation d'un électrolyte faible

Loi d'Action de Masse

données soit un Acide faible HA, de pK = 5, et de Conc° Totale = C → $(HA) + (A^-) = C$

$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ → $K = (H^+).(A^-)/(HA)$ →

→ $\log(H^+) + \log(A^-) - \log(HA) = \log K$ → $\log(HA) - \log(A^-) = pK - pH$



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

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

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

Loi d'Action de Masse

données

Acide faible HA

pK = 5 Conc° Totale = C

$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

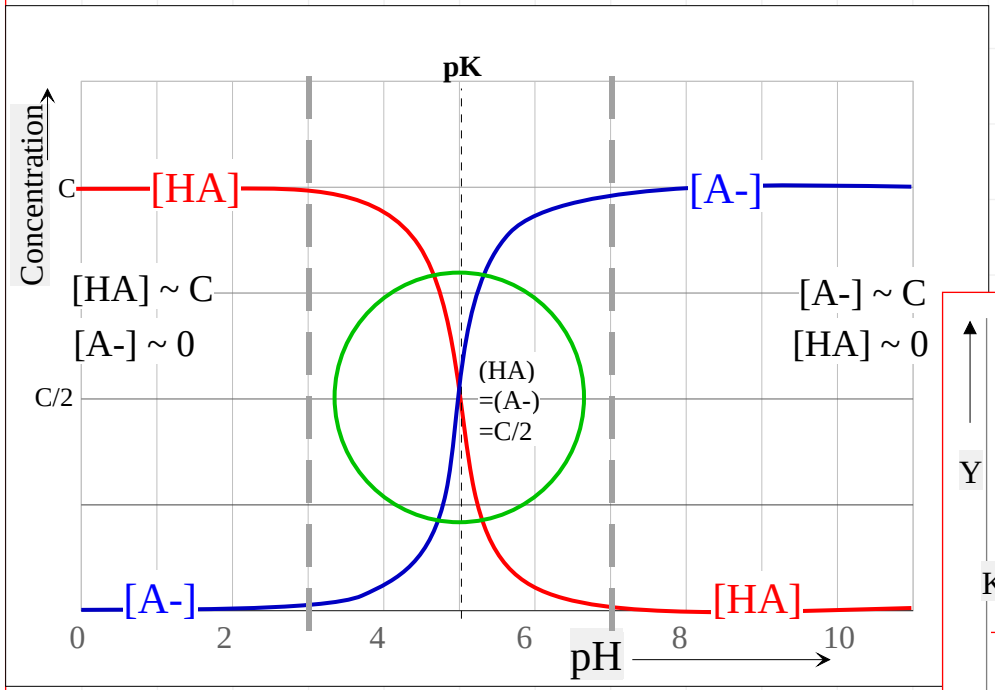
(ex:H-HCO3 = H+ + HCO3-)

$H^+ . A^- / HA = K$

$\log H^+ + \log HA - \log HA = \log K$

$\log HA - \log A^- = pK - pH$

espèces en solution: H2O, H+, OH-, HA, A-



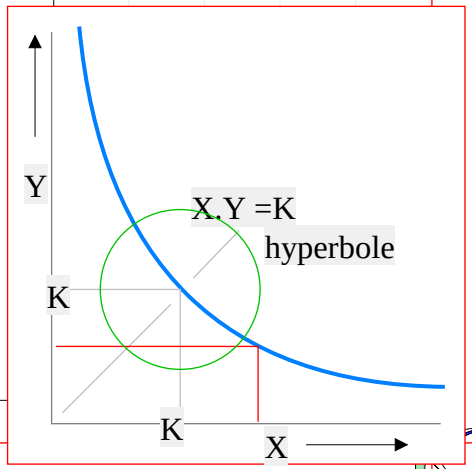
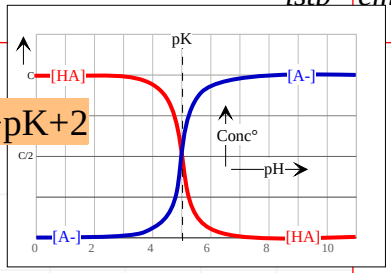


diagramme logarithmique de molarité (DLM), ou diagramme de Sillen



domaine pH <pK-2

[HA] >> [A-]

[HA] ~ C

Log[A-] ~ + pH + (LogC - pK)

Log[HA] ~ LogC

y = x + Cste

domaine pH >pK+2

[A-]>>[HA]

[A-] ~ C

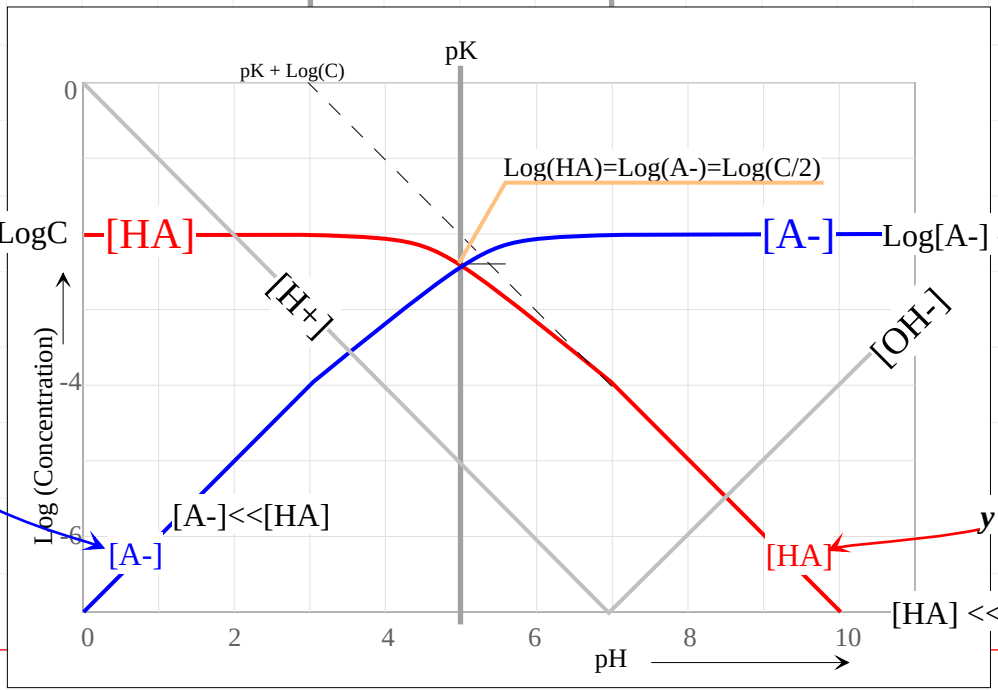
Log[HA] ~ - pH + (LogC + pK)

Log[A-] ~ LogC

y = -x + Cste

[HA]+[A-]=C

Log(HA) - Log(A-) = pK - pH



dissoc° des électrolytes faibles, "diagramme de Sillen" de H_2O

Loi d'Action de Masse

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

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

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

$pH + pOH = 14$

Définition: $pOH = -\text{Log}[OH^-]$

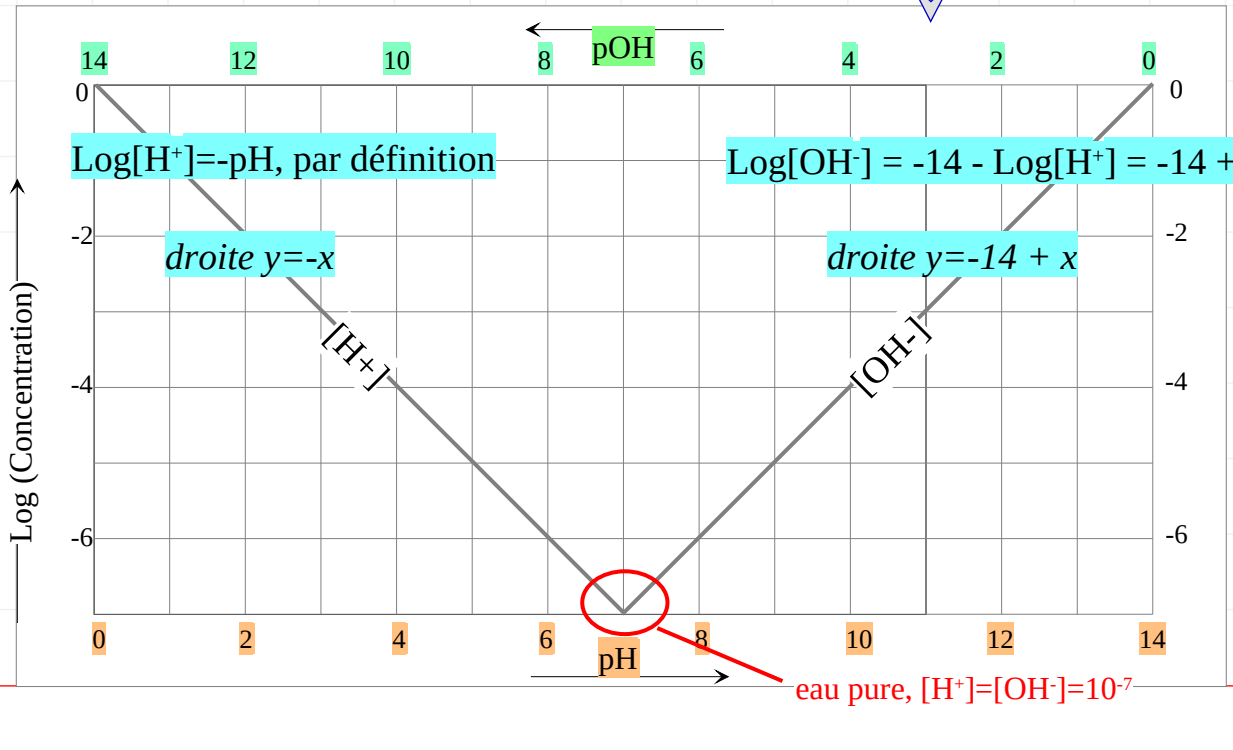


diagramme de Sillen d'un acide fort

Loi d'Action de Masse

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

HCl → $H^+ + Cl^-$ → $[H^+].[Cl^-] >> [HCl]$ → K>1 → pK<0

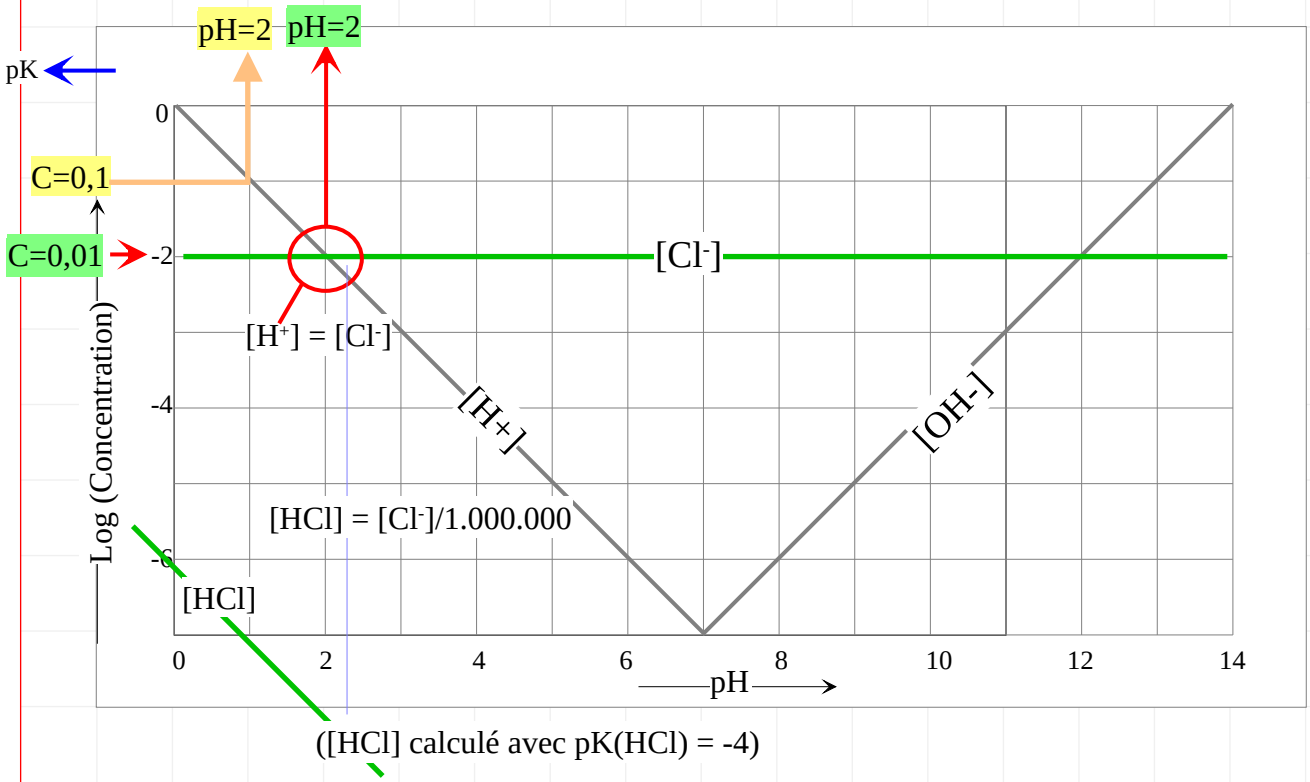
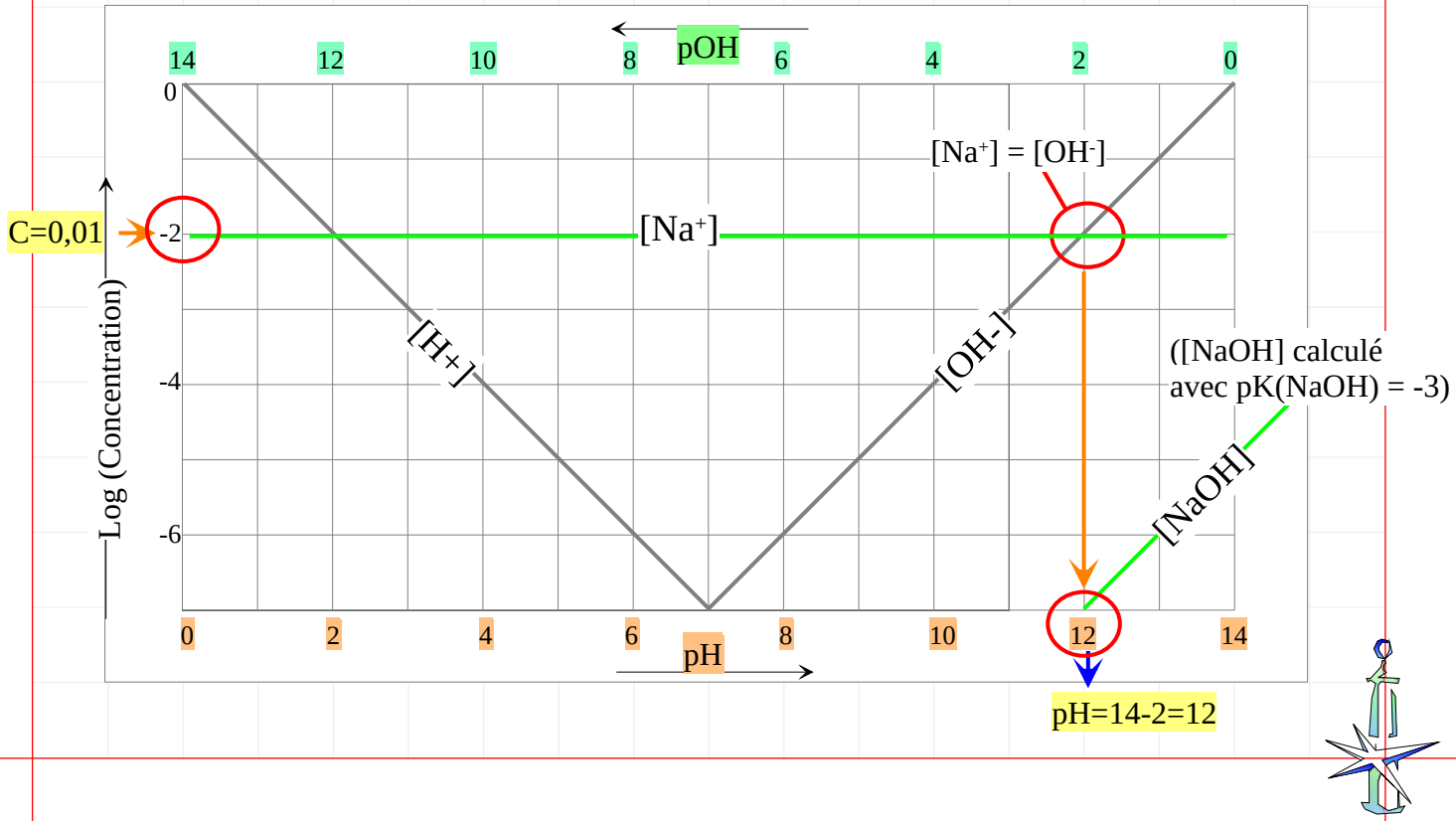


diagramme de Sillen d'une base forte

Loi d'Action de Masse

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

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^- \rightarrow [Na^+].[OH^-] >> [NaOH] \rightarrow K>>1$



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 m

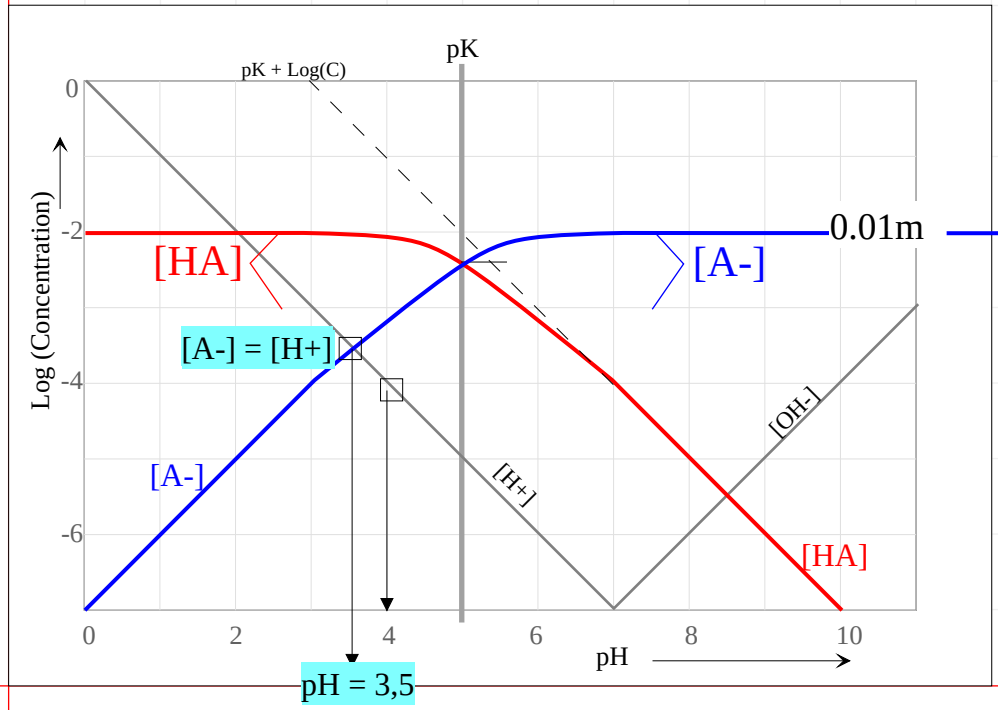
→ Q: estimer le pH de la solution

- équation non utilisée jusqu'ici: la neutralité électrique → Σ charges ⊕ = Σ charges ⊖
  en nombre de moles
- Quelles espèces en solution ? H_2O, H^+, OH^-, HA, A^- → [A-] + [OH-] = [H+]

[OH-] <<< 1

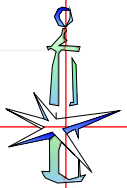
[A-] = [H+]

pH = 3,5



0.01m → cas C= 0,01 m

pH = 3,5



dissoc° d'un électrolyte faible, calcul du pH

Loi d'Action de Masse

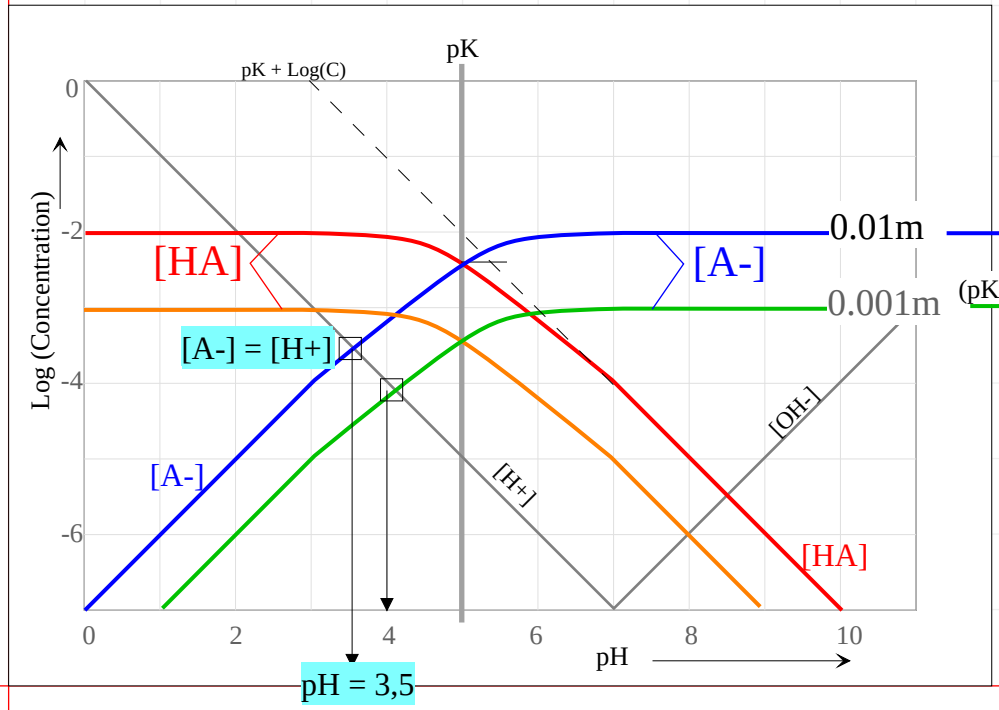
Données: soit un Acide de pK = 5
de concentration totale 0.01 m

→ Q: estimer le pH de la solution

Σ charges (+) = Σ charges (-) → [A-] + [OH-] = [H+] → ([OH-] <<1) → [A-] ~ [H+] → Log[A-] ~ - pH

Log[A-] ~ + pH + (LogC - pK)

pH ~ 1/2 (pK - LogC)



(pK=5,LogC=-2) → cas C= 0,01 m → pH = 3,5

(pK=5,LogC=-3) → cas C=0,001 m → pH = 4,0

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

Loi d'Action de Masse

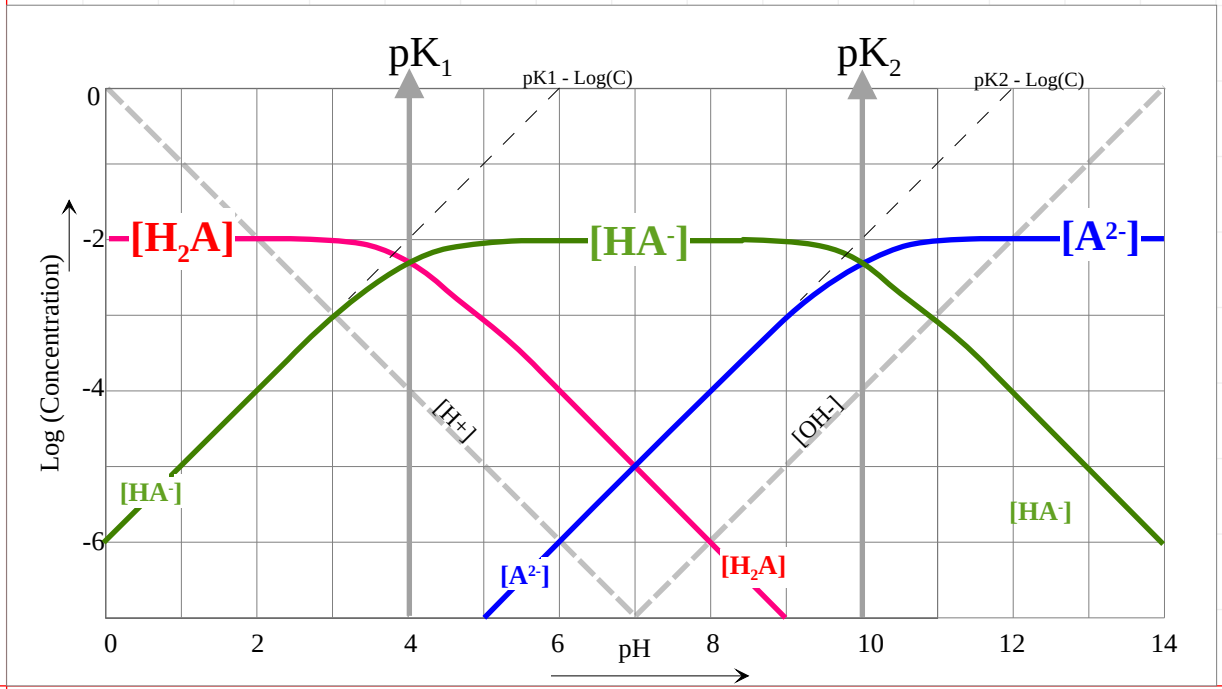
$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-$ constante de dissociation K_1

$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{--}$ const. dissoc° K_2

exemple

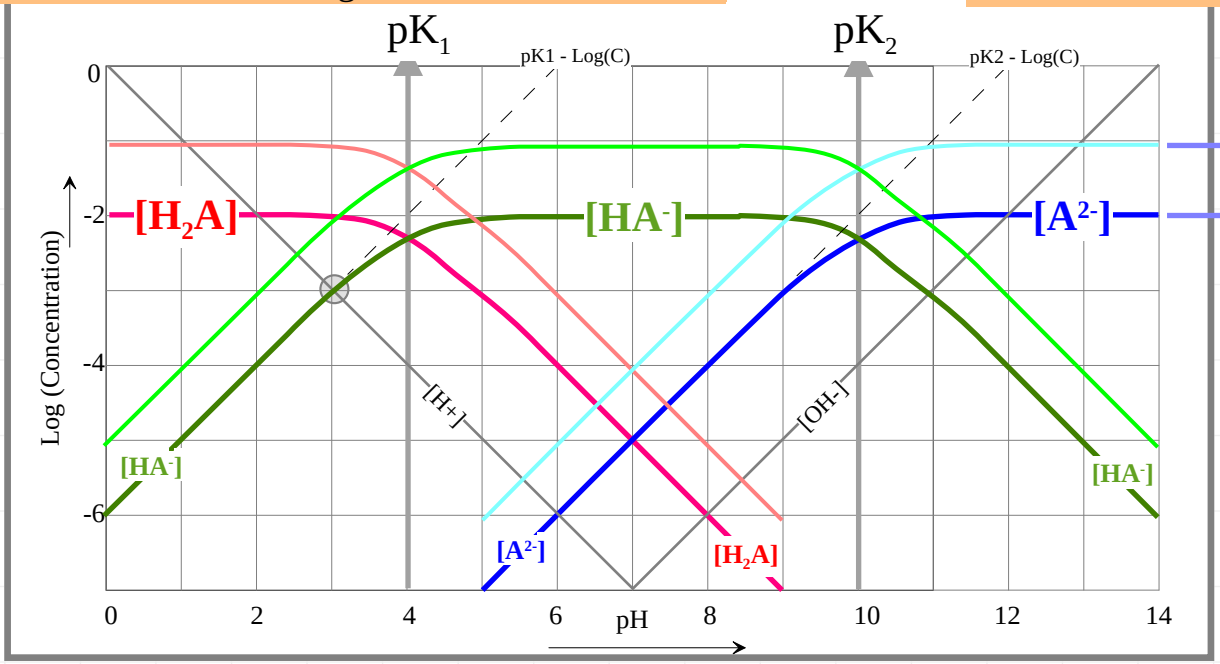
$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$

$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{--}$

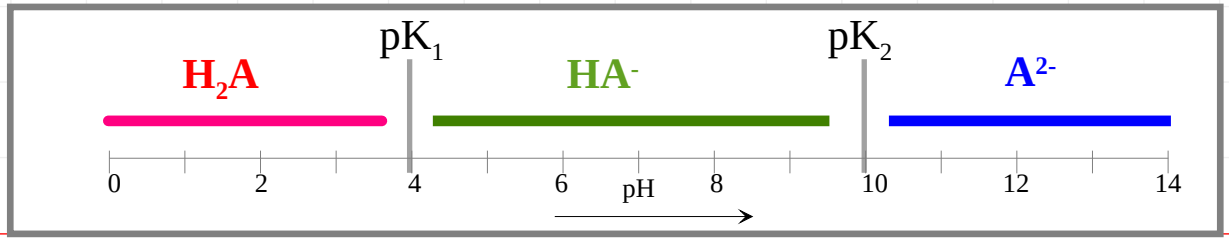


dissoc° d'un MultiAcide, diagramme de Prédominance

Loi d'Action de Masse



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



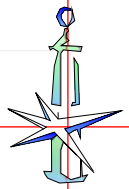
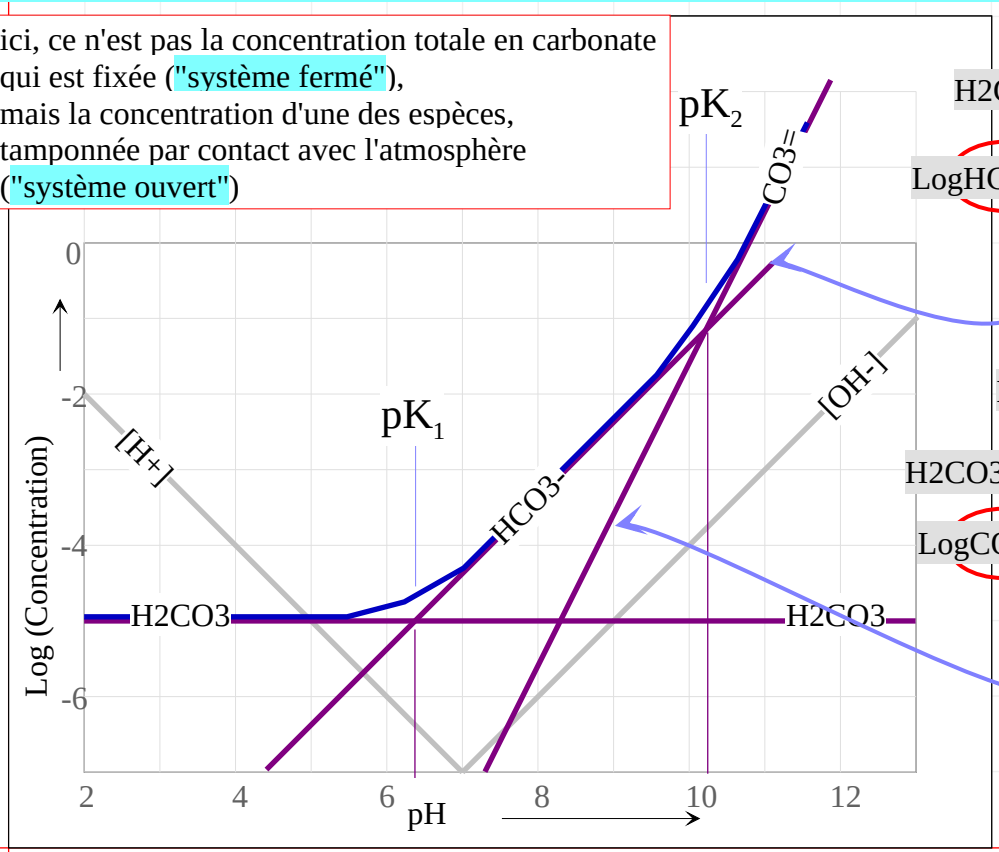


diagramme de Sillen: spéciation en système ouvert

Eau en équilibre avec atmosphère → 25°C / 1 atm, pCO2 fixé à $10^{-3.5}$ atm (approxim° 10^-4)

pCO2=10^-4 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")



$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$ (pK=6.4)

$\log HCO_3^- = \log H_2CO_3 + pH - pK$

y = x - 5 - 6,4

$HCO_3^- = CO_3^{--} + H^+$ (pK=10.3)

$H_2CO_3 = CO_3^{--} + 2\,H^+$ (pK=10.3+6.4)

$\log CO_3^{--} = \log H_2CO_3 + 2\,pH - 16.7$

y = 2.x - 5 - 16,7

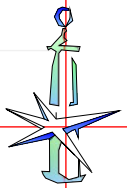


diagramme de Sillen: spéciation en système ouvert

Eau en équilibre avec atmosphères et avec calcite à différentes pressions de CO_2, (ou à différentes températures)

→ (H_2CO_3)=10^-4, 10^-5, 10^-6 mole/l

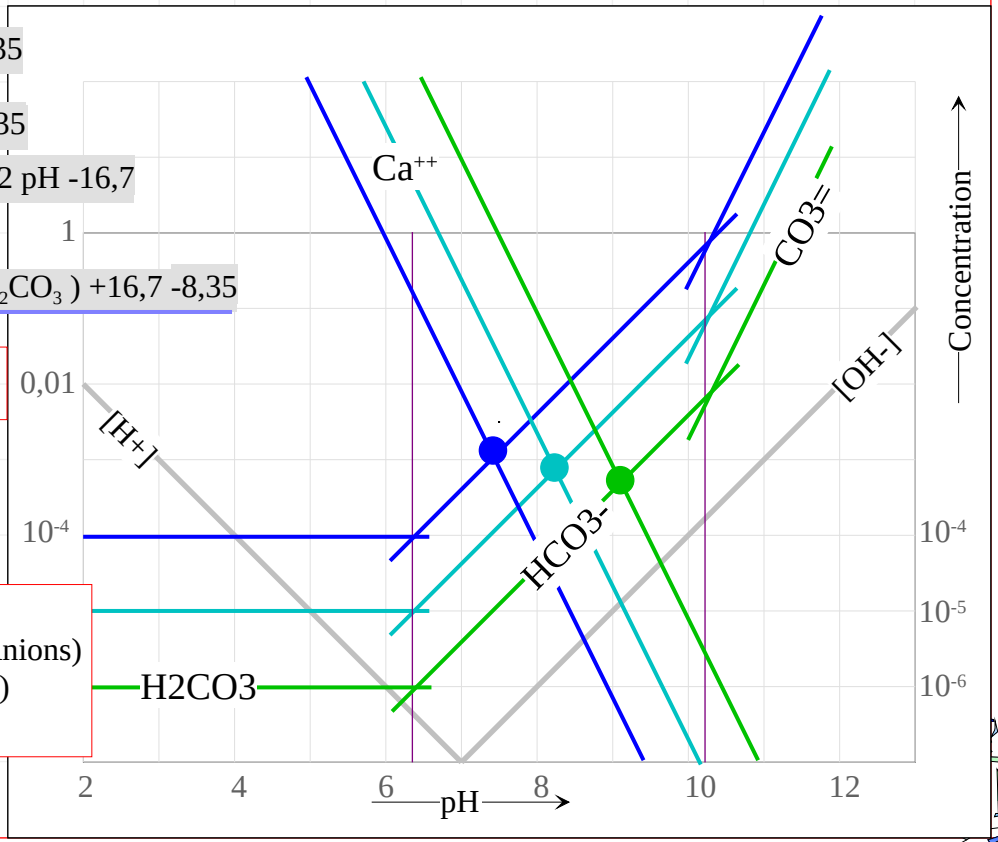
$CaCO_3$ (s) = Ca^{++} + $CO_3^{=}$, pK=8.35

Log(Ca^{++}) + Log($CO_3^{=}$) = -8.35

Log(CO_3^{--}) = Log(H_2CO_3) + 2 pH -16,7

Log(Ca^{++}) = - 2 pH -(Log(H_2CO_3) +16,7 -8,35

$y = -2.x + C^{ste}((H_2CO_3))$



équilibre → neutralité

→ Somme(Cations) = Somme(Anions)

(Ca^{++}) = 2 . (Anion Dominant)

→ **(Ca^{++}) = 2 . (HCO_3-)**

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

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

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

Gaz - Gaz

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

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

Eau - Air

$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$

$$K = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}.[H_2O]_{(H2O)=1}}$$

Eau - Sel

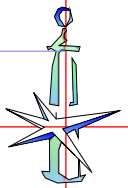
$CaSO4 \underset{\textit{précip°}}{\overset{\textit{dissol°}}{\rightleftharpoons}} Ca^{++} + SO_4^{--}$

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

électrolyte

$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

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

Eau

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