

Equilibres chimiques

Oxydo-réduction

Soit l'équation bilan : $Ox + Red = Produits$

La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^0 = 10^{n \frac{E_{ox}^0 - E_{red}^0}{0,06}}$$

n est le nombre d'électrons échangés entre l'oxydant et le réducteur.

Remarques :

- Pas d'électrons dans une équation-bilan ! Ils ne sont présents que dans les demi-équations.
- On n'applique pas Nernst à une équation-bilan ! La relation de Nernst ne s'applique que pour une demi-équation.

Exemple : $O_2 + 2 H_2 = 2 H_2O$.

Dans cette équation :

- O_2 est l'oxydant et H_2 est le réducteur
- Il y a 4 électrons échangés (on le retrouve en écrivant les 1/2 équations)

Acido-basicité

Soit l'équation bilan : $Base + Acide = Produits$

La constante d'équilibre s'écrit :

$$K = 10^{pK_a(base) - pK_a(acide)}$$

Constantes à connaître :

Il est important de connaître les différentes constantes d'équilibres associées :

La **constante d'acidité** K_a caractérise la réaction entre un acide AH et l'eau. Le choix de l'eau comme deuxième espèce acidobasique de référence se fait naturellement car il s'agit du solvant des réactions que l'on étudie.

On a donc $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH] \cdot C^\circ}$$

La réaction d'**autoprotolyse** de l'eau est : $2 H_2O = H_3O^+ + HO^-$.

Cet équilibre est défini par le **produit ionique** de l'eau :

$$K_e = \frac{[H_3O^+] \cdot [HO^-]}{C_{o2}^2} = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C$$

Calculs de pH:

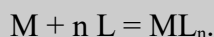
- A l'état initial : écrire les équations des réactions possibles. Outil : échelle de pKa.
- Rechercher la réaction de constante d'équilibre la plus élevée : la réaction prépondérante (RP).
- Détermination du nouvel état d'équilibre après la RP. Outil : tableau d'avancement + écriture de la constante d'équilibre et résolution de l'équation.
- On recommence la méthode jusqu'à épuisement des RP. On a alors un équilibre acidobasique final : un équilibre de contrôle.

Quelques cas particuliers de calculs de pH :

- pH d'un acide fort : tout l'acide fort se dissocie. La concentration en H_3O^+ correspond donc à la concentration en acide (attention à l'acide sulfurique H_2SO_4 qui est un diacide fort).
- pH d'un acide faible : on écrit sa réaction avec l'eau et on résout l'équation du second degré en x.
- pH d'un ampholyte : si la réaction est la dismutation de l'ampholyte alors le pH correspond à la 1/2 somme des pK_a .

Equilibres de complexation

La constante globale de formation β_n du complexe ML_n est la constante d'équilibre associée à l'équation de formation du complexe :



Les constantes de formation successives K_{fi} sont les constantes d'équilibre associées aux équations de formation successives des complexes de type ML_i :



La constante globale de dissociation K_D du complexe ML_n est la constante d'équilibre associée à l'équation de formation du complexe :



Les constantes de dissociation successives K_{di} sont les constantes d'équilibre associées aux équations de formation successives des complexes de type ML_i :



Equilibres de précipitation

Pour une solution saturée, la constante de solubilité K_s caractérise l'équilibre entre le solide et les ions issus du solide.

Remarque : On écrit toujours cet équilibre dans le sens solide \rightarrow ions

La **solubilité** s est la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans un litre de solution saturée. Elle s'exprime en mol/L ou g/L.

On peut la relier au produit de solubilité K_s . Pour cela, on procède à l'écriture du tableau d'avancement de la réaction en partant du solide initialement seul (pas d'ions à $t = 0$).