
ESSENTIEL SOL PCSI

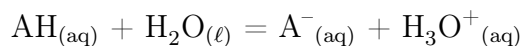
La composition à l'équilibre d'un système soumis à une réaction chimique unique s'obtient à l'aide de la relation de Guldberg et Waage, qui relie les activités des espèces à l'équilibre à la constante d'équilibre K° . Les activités s'expriment en fonction de l'avancement, la valeur de la constante d'équilibre ne dépend que de la température, il est donc possible de déduire de la relation de Guldberg et Waage la valeur de l'avancement - donc la composition du système - à l'équilibre, si la valeur de la constante d'équilibre K° est connue.

L'activité a_i d'un constituant dépend de son état physico-chimique :

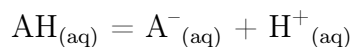
- $a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$ pour une espèce en solution, avec C_i la concentration exprimée en quantité de matière $C_i = \frac{n_i}{V}$ (n_i quantité de matière de l'espèce dissoute, V volume de solution) ;
- $a_i = x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$ pour une espèce en mélange dans une phase condensée (solide ou liquide), avec n_{tot} la quantité de matière totale dans la phase ;
- $a_i = 1$ pour une espèce seule dans sa phase condensée (= pure), ou le solvant ;
- $a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = x_i^{gaz} \frac{P_{tot}}{P^\circ} = \frac{n_i^{gaz}}{n_{tot}^{gaz}} \frac{P_{tot}}{P^\circ}$ avec P_i la pression partielle de l'espèce, x_i^{gaz} sa fraction molaire dans la phase gazeuse.

Pour un certain nombre de réactions la valeur de la constante d'équilibre à 25 °C est tabulée, c'est-à-dire connue expérimentalement et répertoriée dans une table. C'est le cas :

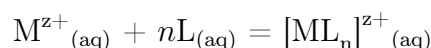
- des réactions acido-basiques. Pour un couple $AH_{(aq)} / A^-_{(aq)}$ la grandeur tabulée est la constante d'acidité K_a , souvent sous forme de la grandeur $pK_a = -\log(K_a)$. La constante K_a est la constante thermodynamique associée à l'équilibre :



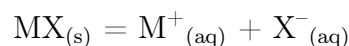
aussi parfois écrit sous la forme :



- des réactions de complexation. Pour un complexe $[ML_n]^{z+}_{(aq)}$ formé à partir d'un ion métallique $M^{z+}_{(aq)}$ et de n ligands $L_{(aq)}$ (*notation simplifiée sans charge pour ne pas surcharger les notations*) la constante globale de formation β_n du complexe est la constante thermodynamique associée à :



- des réactions de précipitation. Pour un précipité $MX_{(s)}$ formé à partir d'un cation $M^+_{(aq)}$ et d'un anion $X^-_{(aq)}$ (*idem*), le produit de solubilité K_s est la constante thermodynamique associée à :



Pour les réactions d'oxydoréduction la grandeur tabulée pour un couple ox/red est le potentiel standard E° , qui n'est pas une constante d'équilibre. La constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction peut être calculée à partir des potentiels standard des deux couples (EL 02). La méthode pour combiner ces données thermodynamiques afin de calculer la constante d'équilibre associée à n'importe quelle réaction est détaillée dans le chapitre TH 04.

Lorsque plusieurs réactions peuvent se dérouler dans le système étudiée, on les étudie successivement. On effectue d'abord un bilan avec celle qui modifie *a priori* le plus la composition du système (plus grande constante d'équilibre K°). Puis on effectue le même raisonnement sur le nouveau système virtuel obtenu, en réitérant jusqu'à ne plus avoir de modification notable de la composition du système. C'est la méthode de la réaction prépondérante.

Un outil permet de prévoir qualitativement le déroulement de réactions en solutions aqueuses par analyse graphique : le diagramme potentiel-pH (E-pH). Il s'agit d'un diagramme de prédominance / existence d'un élément tenant à la fois compte de l'effet du pH et celui du potentiel. Lorsque deux espèces appartiennent à des domaines disjoints sur la superposition des diagrammes E-pH, elles réagissent entre elles. Les équations des frontières non verticales sur les diagrammes E-pH sont obtenues par application de la relation de Nernst au couple ox/red dont les espèces sont de part et d'autre de cette frontière.