

Objectifs

- Exprimer la constante d'équilibre d'une réaction de dissolution d'un solide ionique ou moléculaire.
- Déterminer la solubilité d'une espèce chimique dans l'eau pure à partir de K_s (sans tenir compte des propriétés acide-base des ions)

I. Réaction De Dissolution D'un Solide Ionique Ou Moléculaire

I.1. Solubilité

- On reprend l'exemple de l'équilibre de dissolution de l'iodure de plomb.

Unité : mol · L ⁻¹		PbI _{2(s)}	=	Pb ²⁺ _(aq)	+	2 I ⁻ _(aq)	Valeur de Q _r
État initial	x = 0	10 ⁻²		0		0	0
État intermédiaire	x	10 ⁻² - x		x		2x	4 x ³
État maximal	x _{éq} = 1,35 · 10 ⁻³	8,65 · 10 ⁻³		1,35 · 10 ⁻³		2,70 · 10 ⁻³	9,8 · 10 ⁻³

- Pour cet état du système qui n'évolue plus, il n'est pas possible de dissoudre davantage d'iodure de plomb. La concentration en soluté dissout est maximale.
- On retrouve ainsi la définition de la solubilité s d'une espèce chimique :

Définition

À T donnée, la solubilité s d'une espèce est la concentration maximale que l'on peut atteindre par dissolution de cette espèce dans l'eau. La solubilité s'exprime en mol · L⁻¹ ou en g · L⁻¹.

↳ Pour un équilibre de dissolution, l'avancement à l'équilibre correspond à la solubilité du soluté :

$$x_{\text{éq.}} = s.$$

- À 25 °C, la solubilité de l'iodure de plomb est donc :

↳ en quantité de matière : $s(\text{PbI}_{2(s)}) = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

↳ en masse : $s_{\text{masse}}(\text{PbI}_{2(s)}) = s(\text{PbI}_{2(s)}) \times M(\text{PbI}_{2(s)}) = 1,35 \cdot 10^{-3} \times 461 = 0,62 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

I.2. Équilibre De Dissolution

- Cet état du système est un équilibre. Le système n'évolue plus à l'échelle macroscopique, et le réactif (soluté) et les produits (espèces ioniques dissoutes) y sont présents simultanément.

· À l'échelle microscopique, la double flèche « \rightleftharpoons » indique que la transformation à lieu dans les deux sens :

↳ le sens direct ou sens ① : $\text{PbI}_{2(s)} \rightarrow \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{I}^{-}_{(aq)}$

↳ le sens indirect ou sens ② : $\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{I}^{-}_{(aq)} \rightarrow \text{PbI}_{2(s)}$

♥ Valeur de Q_{r,éq}

À l'équilibre, le quotient de la réaction de dissolution est égal au produit de solubilité : $Q_{r,\text{éq}} = K_s$.

II. L'équilibre Chimique

II.1. Constante D'équilibre

· Cette notion se généralise à de nombreux systèmes chimiques qui sont tous des équilibres : réactions de dissolution / précipitation, réactions acido-basique, réactions redox.

♥ Valeur de $Q_{r, \text{éq}}$

À l'équilibre, le quotient de la réaction est égal à la constante d'équilibre : $Q_{r, \text{éq}} = K$.

Type de réaction	Nom de K	Écriture de K
dissolution d'un soluté	produit de solubilité	K_S
acide-base	constante d'acidité	K_a
autoprotolyse de l'eau	produit ionique de l'eau	K_e

· Pour le système quelconque, où A et B sont les réactifs ; C et D les produits : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} = c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$ avec a, b, c et d les coefficients stœchiométriques, on peut donc exprimer la constante d'équilibre en fonction des concentrations à l'équilibre.

♥ Expression de K

La constante d'équilibre, valeur du quotient de réaction à l'équilibre vaut : $Q_r = \frac{[C_{(aq)}]^c \times [D_{(aq)}]^d}{[A_{(aq)}]^a \times [B_{(aq)}]^b}$

- ↳ La valeur de la constante d'équilibre d'une réaction est indépendante de la composition initiale du système
- ↳ La constante d'équilibre ne dépend que de la température.
- ↳ Les valeurs des constantes d'équilibre K de tous les équilibres chimiques sont connues et répertoriées dans des tables.

II.2. Interprétation De La Constante D'équilibre

- Si $K \gg 1$, le numérateur \gg dénominateur : à l'équilibre, il y a majoritairement des produits dans le milieu réactionnel. L'équilibre est très déplacé vers la consommation des réactifs / production des produits.
- Inversement, si $K \ll 1$, le numérateur \ll dénominateur : à l'équilibre, il y a majoritairement des réactifs dans le milieu réactionnel. L'équilibre est très peu déplacé.

♥ Valeur référence de K

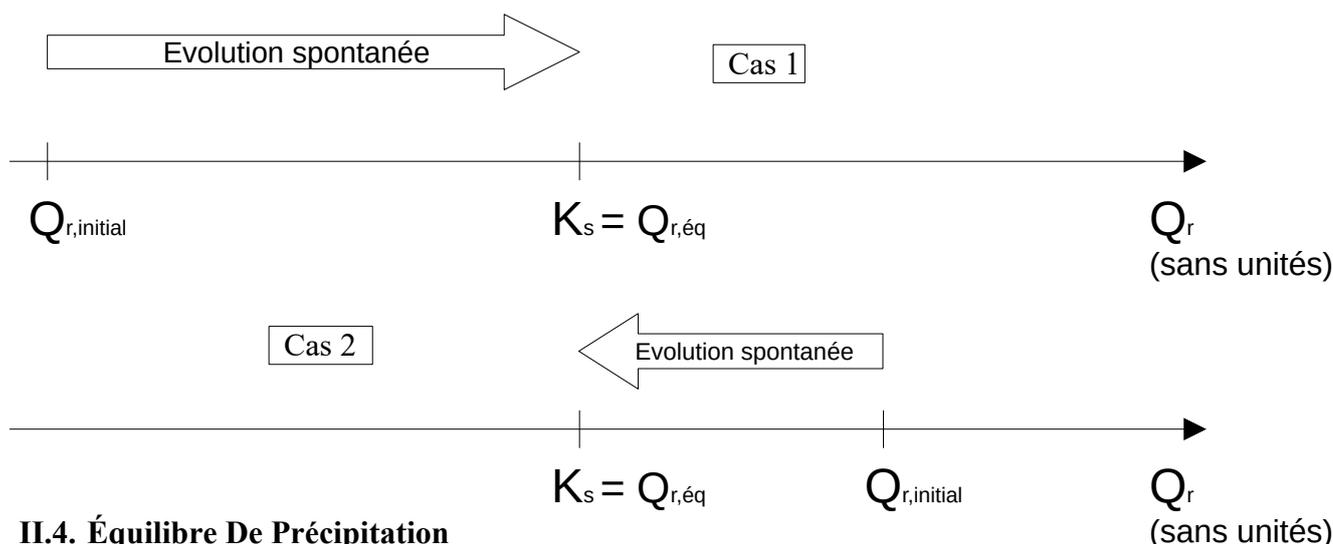
Si $K > 10^4$: la réaction est considérée comme totale.

II.3. Évolution D'un Équilibre Chimique

♥ Evolution de Q_r

Lorsqu'un système chimique évolue, le quotient de réaction Q_r varie pour atteindre la valeur de la constante d'équilibre K (mais il ne l'atteint pas forcément).

Si	Que fait Q_r ?	Que fait la réaction ?
$Q_r < K$	Q_r augmente pour se rapprocher de K , en \nearrow les produits et en \searrow les réactifs.	Elle évolue dans le sens direct ou sens ①. Les produits sont formés ; les réactifs sont consommés.
$Q_r > K$	Q_r diminue pour se rapprocher de K en \searrow les produits et en \nearrow les réactifs.	Elle évolue dans le sens inverse ou sens. ② Les réactifs sont formés ; les produits sont consommés.
$Q_r = K$	Q_r ne varie pas.	Elle n'évolue pas la transformation est à l'équilibre.



II.4. Équilibre De Précipitation

🔗 Application 1

On étudie la dissolution de l'iodure de plomb : $PbI_{2(s)} = Pb^{2+}_{(aq)} + 2 I^{-}_{(aq)}$ formé par précipitation.

· Dans cet exemple, on mélange deux volumes égaux :

↳ d'une solution d'iodure de potassium ($K^{+}_{(aq)} + I^{-}_{(aq)}$) telle que : $[I^{-}_{(aq)}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

↳ une solution de nitrate de plomb ($Pb^{2+}_{(aq)} + NO_3^{-}_{(aq)}$) telle que $[Pb^{2+}_{(aq)}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Déterminer le sens d'évolution du système

· Juste après le mélange, les concentrations sont : $[Pb^{2+}_{(aq)}] = [I^{-}_{(aq)}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en raison de la dilution.

· À l'état initial, le quotient de réaction vaut donc : $Q_{r,initial} = [Pb^{2+}_{(aq)}] \times [I^{-}_{(aq)}]^2 = (2,5 \cdot 10^{-3})^3 = 1,56 \cdot 10^{-8}$.

Que l'on compare au produit de solubilité $K_s(PbI_{2(s)}) = 9,8 \cdot 10^{-9}$.

· Le quotient de réaction à l'état initial est supérieur au produit de solubilité : $Q_{r,initial} > K_s$. Le système se déplace dans le sens indirect ou sens ②. Il y a précipitation d'iodure de plomb solide et à l'équilibre $Q_{r,éq} = K_s$.