

Objectifs

- Définir et exprimer le quotient de réaction.
- Sens d'évolution spontanée d'un système

1.1. Réaction totale – Équilibre chimique

• Une réaction chimique totale s'arrête lorsque le réactif limitant est entièrement consommé. L'état final du système est déterminé par cette disparition totale du réactif en défaut. L'avancement de la réaction est maximal : en l'absence de réactif, la réaction ne peut plus avancer.

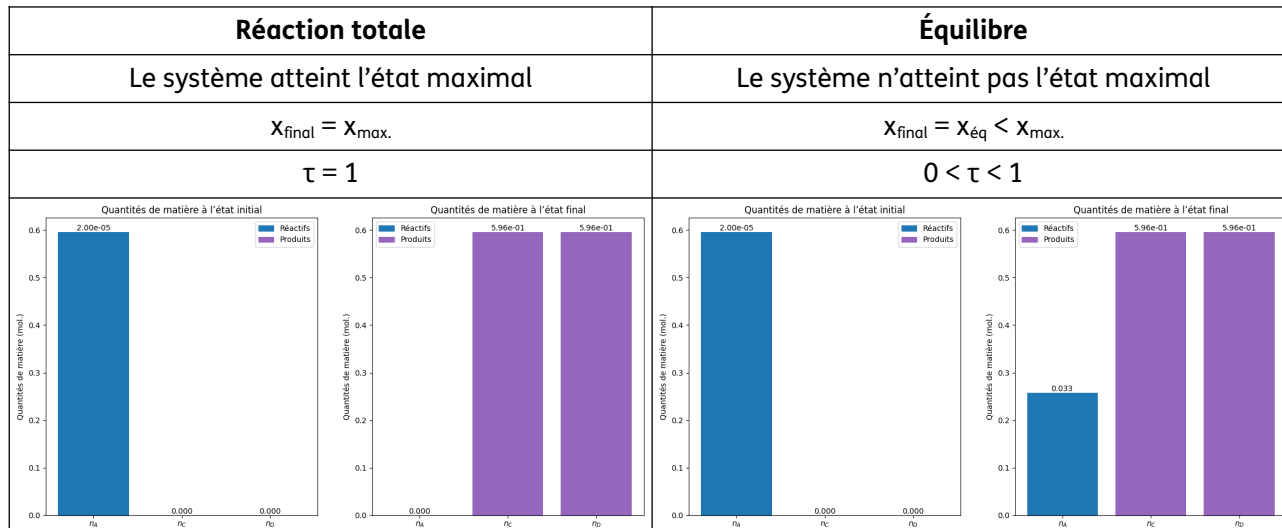
L'avancement final correspond à cet avancement maximal : $x_f = x_{max}$. Cet état du système pour lequel l'avancement est maximal peut être appelé état maximal.

• Dans la majorité des cas, on observe à l'échelle macroscopique que le système cesse d'évoluer quand il atteint un état différent de l'état maximal : à l'état final, les réactifs et les produits sont tous présents.

On parle alors d'équilibre chimique. L'avancement final x_f de la réaction prend une valeur inférieure à x_{max} , notée $x_{éq}$, avancement à l'équilibre.

• Pour un équilibre chimique, l'avancement à l'équilibre est inférieur à l'avancement maximal :

$x_{final} = x_{éq} < x_{max}$. On compare ces deux valeurs à l'aide du taux d'avancement τ : $\tau = \frac{x_{final}}{x_{max}}$.



1.2. Notion de quotient de réaction

• Un simple tableau d'avancement ne permet plus d'établir la constitution de l'état final d'un système chimique à l'équilibre. C'est pourquoi un nouvel outil est nécessaire : le quotient de réaction. C'est une grandeur sans dimension qui caractérise l'état d'un système chimique pour une composition donnée de celui-ci.

↳ Les quotients de réaction peuvent être très grands ou très petits, mais ils sont toujours positifs.

↳ Le quotient de réaction est noté Q_r et peut être calculé pour n'importe quel état du système chimique.

↳ Certaines valeurs sont plus intéressantes que d'autres :

		Notation	Valeur attendue
État initial :	Avant toute évolution du système	$Q_{r,ini}$	
État final :	Lorsque le système n'évolue plus	$Q_{r,final}$	
État maximal :	Réactif limitant entièrement consommé	$Q_{r,max}$	$\rightarrow \infty$, sauf pour les dissolutions
État minimal :	En l'absence d'un produit	$Q_{r,min}$	0, sauf pour les précipitations
Équilibre :	Pour un équilibre établi	$Q_{r,éq}$	K, définition ci après

1.3. Expression du quotient de réaction

Soit la transformation en phase aqueuse : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$

L'expression du quotient de réaction caractérisant cette transformation est : $Q_r = \frac{a(C_{(aq)})^c \times a(D_{(aq)})^d}{a(A_{(aq)})^a \times a(B_{(aq)})^b}$.

Les quotients de réaction sont sans unités.

↳ La lettre « a » désigne l'activité de l'espèce chimique. Dans le cas des solutions aqueuses diluées, elle vaut, pour une espèce dissoute $A_{(aq)}$: $a(A_{(aq)}) = \frac{[A_{(aq)}]}{c^0}$ avec $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ où $[A_{(aq)}]$ est la concentration en quantité de matière de l'espèce $A_{(aq)}$.

↳ Les produits se trouvent au numérateur ; les réactifs au dénominateur.

↳ Chaque activité est affectée d'un exposant égal au coefficient stœchiométrique de l'espèce correspondante.

↳ L'activité de l'eau solvant vaut 1 : $a(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1$.

↳ L'activité des espèces solides éventuelles vaut également 1.

2.1. Constante d'équilibre

• En étudiant l'évolution d'un même système chimique pour des compositions initiales différentes, on observe que le quotient de réaction prend toujours la même valeur une fois l'équilibre atteint. Cette valeur caractéristique s'appelle la constante d'équilibre, et est noté K.

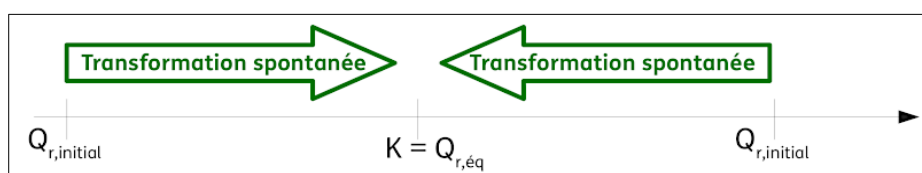
La constante d'équilibre K d'un système chimique est la valeur particulière prise par le quotient de réaction Q_r lorsque le système est à l'équilibre : $Q_{r,éq} = K$.

• Les valeurs des constantes d'équilibre K de tous les équilibres chimiques sont toutes connues et répertoriées dans des tables.

2.2. Evolution spontanée d'un système chimique

• Cette situation est observée pour de très nombreux systèmes chimiques qui sont tous des équilibres : réactions de dissolution / précipitation, réactions acido-basique, réactions redox.

Lorsqu'un système chimique évolue, le quotient de réaction Q_r varie pour atteindre la valeur de la constante d'équilibre K.



Si $Q_r < K$, la transformation évolue dans le sens direct ou sens ① ; si $Q_r > K$, la transformation évolue dans le sens indirect ou sens ②. Une fois l'équilibre atteint, $Q_{r,éq} = K$.

Objectifs

- Constante d'équilibre de solubilité K_S .
- Prévoir l'apparition d'un précipité ou sa dissolution totale par comparaison de $Q_{r,max}$ et K_S .
- Déterminer la composition d'une solution saturée.

1. Dissolution d'un soluté dans l'eau : Étude du chlorure d'argent

• On dissout des cristaux de chlorure d'argent dans un volume donné d'eau. La réaction de dissolution correspondante est : $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$.

↳ Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre de solubilité notée $K_S = 1,77 \cdot 10^{-10}$ ($T = 25 \text{ °C}$)

↳ L'expression du quotient de réaction est : $Q_r = \frac{a_{Ag^+} \times a_{Cl^-}}{a_{AgCl}}$ qui devient $Q_r = \frac{[Ag^+_{(aq)}]}{c^\circ} \times \frac{[Cl^-_{(aq)}]}{c^\circ}$.

• La constante d'équilibre de solubilité K_S sert de point de comparaison au quotient de réaction à l'état maximal. Pour connaître l'état final du système, il est nécessaire de comparer le quotient de réaction à l'état maximal $Q_{r,max}$ avec la constante d'équilibre K_S :

$Q_{r,max} < K_S$	$Q_{r,max} \geq K_S$
La réaction est totale ; l'équilibre est rompu. « \rightarrow » dans l'écriture de l'équation de réaction.	L'équilibre peut être atteint. « \rightleftharpoons » dans l'écriture de l'équation de réaction.
Tout le soluté est dissout.	Il reste du soluté en solution, la solution est saturée.
L'avancement final x_f est résolu grâce à la disparition totale du soluté : $x_f = x_{max}$.	L'avancement final x_f est déterminé par la résolution de l'équation $Q_r(x_{eq}) = K_S$: $x_f = x_{eq}$.

2. Exemple où la dissolution est totale

• Pour cet exemple, on dissout 10^{-5} mol de $AgCl_{(s)}$ dans $V_{solution} = 1 \text{ L}$ d'eau.

Unité : mol		$AgCl_{(s)}$	\rightarrow	$Ag^+_{(aq)}$	+	$Cl^-_{(aq)}$
État initial	$x = 0$	10^{-5}		0		0
État intermédiaire	x	$10^{-5} - x$		x		x
État final	$x_f = x_{max}$	$10^{-5} - x_{max} = 0$		$x_{max} = 10^{-5}$		$x_{max} = 10^{-5}$

↳ Les quantités d'ions en solution sont alors : $n(Ag^+)_{max} = x_{max}$ et $n(Cl^-)_{max} = x_{max}$

↳ Les concentrations en ions argent et en ions chlorure sont notées $[Ag^+_{(aq)}]$ et $[Cl^-_{(aq)}]$. À l'état maximal :

$$[Ag^+_{(aq)}]_{max} = \frac{n(Ag^+_{(aq)})_{max}}{V_{solution}} = \frac{x_{max}}{V_{solution}} = \frac{10^{-5}}{1} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [Cl^-_{(aq)}]_{max} = \frac{n(Cl^-_{(aq)})_{max}}{V_{solution}} = \frac{x_{max}}{V_{solution}} = \frac{10^{-5}}{1} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La valeur du quotient de réaction à l'état maximal est : $Q_{r,max} = \frac{[Ag^+_{(aq)}]_{max}}{c^\circ} \times \frac{[Cl^-_{(aq)}]_{max}}{c^\circ} = 10^{-5} \times 10^{-5} = 10^{-10}$.

• Dans cet exemple : $Q_{r,max} = 10^{-10} < K_S = 1,77 \cdot 10^{-10}$.

Le quotient de réaction $Q_{r,max}$ pour l'avancement maximal est inférieur à la constante d'équilibre de solubilité K_S .

↳ La dissolution est totale ; l'état final du système correspond à son état maximal. $Q_{r,final} = Q_{r,max}$.

3. Exemple où l'équilibre est atteint

- Pour cet exemple, on dissout 10^{-4} mol de $\text{AgCl}_{(s)}$ dans $V_{\text{solution}} = 1$ L d'eau.

Unité : mol		$\text{AgCl}_{(s)}$	\rightleftharpoons	$\text{Ag}^+_{(aq)}$	+	$\text{Cl}^-_{(aq)}$
État initial	$x = 0$	10^{-4}		0		0
État intermédiaire	x	$10^{-4} - x$		x		x
État final	$x_f = x_{\text{max}}$	$10^{-4} - x_{\text{max}} = 0$		$x_{\text{max}} = 10^{-4}$		$x_{\text{max}} = 10^{-4}$

↳ Comme précédemment, on détermine les concentrations en ions argent et en ions chlorure à l'état maximal. On trouve : $[\text{Ag}^+_{(aq)}]_{\text{max}} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-_{(aq)}]_{\text{max}} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La valeur du quotient de réaction à l'état maximal est : $Q_{r,\text{max}} = \frac{[\text{Ag}^+_{(aq)}]_{\text{max}}}{c^\circ} \times \frac{[\text{Cl}^-_{(aq)}]_{\text{max}}}{c^\circ} = 10^{-4} \times 10^{-4} = 10^{-8}$.

- Dans cet exemple : $Q_{r,\text{max}} = 10^{-8} > K_S = 1,77 \cdot 10^{-10}$.

Le quotient de réaction $Q_{r,\text{max}}$ pour l'avancement maximal est supérieur à la constante d'équilibre de solubilité K_S .

↳ La dissolution n'est pas totale ; la solution est saturée.

↳ L'état final du système correspond à son état d'équilibre : $Q_{r,\text{final}} = Q_{r,\text{éq.}} = K_S$. Il faut établir la composition de cet état final pour modifier la dernière ligne du tableau.

4. Composition à l'état final

- L'état final est différent de l'état maximal. Le tableau d'avancement doit être revu pour déterminer la valeur de l'avancement $x_{\text{éq.}}$ lorsque l'équilibre est atteint. Le volume de la solution est toujours $V_{\text{solution}} = 1$ L.

Unité : mol		$\text{AgCl}_{(s)}$	\rightleftharpoons	$\text{Ag}^+_{(aq)}$	+	$\text{Cl}^-_{(aq)}$
État initial	$x = 0$	10^{-4}		0		0
État intermédiaire	x	$10^{-4} - x$		x		x
État final	$x_f = x_{\text{éq}}$	$10^{-4} - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

↳ À l'équilibre, les expressions des concentrations sont :

$$[\text{Ag}^+_{(aq)}]_{\text{éq}} = \frac{n(\text{Ag}^+_{(aq)})_{\text{éq}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V_{\text{solution}}} \quad [\text{Cl}^-_{(aq)}]_{\text{éq}} = \frac{n(\text{Cl}^-_{(aq)})_{\text{éq}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V_{\text{solution}}}$$

↳ L'expression du quotient de réaction est : $Q_{r,\text{éq.}} = [\text{Ag}^+_{(aq)}]_{\text{éq}} \times [\text{Cl}^-_{(aq)}]_{\text{éq}}$ soit $Q_{r,\text{éq.}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V_{\text{solution}}} \times \frac{x_{\text{éq}}}{V_{\text{solution}}}$.

Comme l'équilibre est atteint, $Q_{r,\text{éq.}} = K_S$.

Pour trouver $x_{\text{éq}}$, il suffit de résoudre : $\left(\frac{x_{\text{éq}}}{V_{\text{solution}}} \right)^2 = K_S$.

AN : $x_{\text{éq.}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$. pour $K_S = 1,77 \cdot 10^{-10}$.

- La dernière ligne du tableau peut être complétée :

Unité : mol		$\text{AgCl}_{(s)}$	\rightleftharpoons	$\text{Ag}^+_{(aq)}$	+	$\text{Cl}^-_{(aq)}$
État initial	$x = 0$	10^{-4}		0		0
État intermédiaire	x	$10^{-4} - x$		x		x
État final	$x_{\text{éq.}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$	$8,67 \cdot 10^{-5}$		$1,33 \cdot 10^{-5}$		$1,33 \cdot 10^{-5}$

Objectifs

- 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)
- Déterminer la solubilité d'une espèce chimique dans l'eau à partir du K_s .

1. Précipitation : Étude de l'iodure de plomb

- On mélange deux solutions contenant l'une des ions iodure ; l'autre des ions plomb. Un précipité peut se former. La réaction de dissolution de l'iodure de plomb est : $\text{PbI}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{I}^{-}_{(aq)}$.
- ↳ Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre de solubilité notée $K_s = 9,8 \cdot 10^{-9}$ ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)
- ↳ L'expression du quotient de réaction est : $Q_r = \frac{a_{\text{Pb}^{2+}} \times a_{\text{I}^{-}}^2}{a_{\text{PbI}_2}}$ qui devient $Q_r = \frac{[\text{Pb}^{2+}_{(aq)}]}{c^\circ} \times \frac{[\text{I}^{-}_{(aq)}]^2}{c^{\circ 2}}$.
- La constante d'équilibre de solubilité K_s sert de point de comparaison au quotient de réaction à l'état initial. Pour connaître l'état final du système, il est nécessaire de comparer le quotient de réaction à l'état initial $Q_{r,\text{ini}}$ avec la constante d'équilibre K_s :

$Q_{r,\text{ini}} < K_s$	$Q_{r,\text{ini}} \geq K_s$
Il n'y a pas de réaction.	Il y a équilibre de précipitation.
Les espèces ioniques coexistent.	Il apparaît du soluté en solution, la solution est saturée.
L'état final est identique à l'état initial.	L'équilibre est atteint.

2. Exemple où il n'y a pas précipitation

- Dans cet exemple, on mélange deux volumes égaux :
 - ↳ d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^{+}_{(aq)} + \text{I}^{-}_{(aq)}$) telle que $[\text{I}^{-}_{(aq)}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - ↳ une solution de nitrate de plomb ($\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + \text{NO}_3^{-}_{(aq)}$) telle que $[\text{Pb}^{2+}_{(aq)}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- **Attention à la dilution** : juste après le mélange, les concentrations sont moitié des concentrations des solutions en raison de la dilution : $[\text{Pb}^{2+}_{(aq)}]_{\text{ini}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{I}^{-}_{(aq)}]_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- À l'état initial, le quotient de réaction vaut donc : $Q_{r,\text{ini}} = [\text{Pb}^{2+}_{(aq)}]_{\text{ini}} \times [\text{I}^{-}_{(aq)}]_{\text{ini}}^2 = 2 \cdot 10^{-3} \times (1 \cdot 10^{-3})^2 = 2,0 \cdot 10^{-9}$. Que l'on compare à la constante d'équilibre de solubilité $K_s = 9,8 \cdot 10^{-9}$.
- Le quotient de réaction à l'état initial est inférieur à la constante d'équilibre de solubilité : $Q_{r,\text{initial}} < K_s$. Il n'y a pas précipitation de l'iodure de plomb solide. Les ions plomb et iode coexistent.

3. Exemple où il y a précipitation

- Dans cet exemple, on mélange deux volumes égaux :
 - ↳ d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^{+}_{(aq)} + \text{I}^{-}_{(aq)}$) telle que : $[\text{I}^{-}_{(aq)}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - ↳ une solution de nitrate de plomb ($\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + \text{NO}_3^{-}_{(aq)}$) telle que $[\text{Pb}^{2+}_{(aq)}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- **Attention à la dilution** : juste après le mélange, les concentrations sont moitié des concentrations des solutions en raison de la dilution : $[\text{Pb}^{2+}_{(aq)}]_{\text{ini}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{I}^{-}_{(aq)}]_{\text{ini}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- À l'état initial, le quotient de réaction vaut donc : $Q_{r,\text{ini}} = [\text{Pb}^{2+}_{(aq)}]_{\text{ini}} \times [\text{I}^{-}_{(aq)}]_{\text{ini}}^2 = (2,5 \cdot 10^{-3})^3 = 1,56 \cdot 10^{-8}$. Que l'on compare à la constante d'équilibre de solubilité $K_s = 9,8 \cdot 10^{-9}$.
- Le quotient de réaction à l'état initial est supérieur à la constante d'équilibre de solubilité : $Q_{r,\text{initial}} > K_s$. Il y a précipitation d'iodure de plomb solide, l'équilibre est atteint.

4. Expression de la solubilité

À T donnée, la solubilité est la quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans 1 L d'eau. La solubilité en quantité de matière s'exprime en mol.L⁻¹; la solubilité en masse en g.L⁻¹.

- On établit la composition à l'état final d'une solution saturée d'iodure de plomb, de volume V_{solution} .

Unité : mol		$\text{PbI}_{2(s)}$	\rightleftharpoons	$\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$	+	$2 \text{I}^{-}_{(aq)}$
État initial	$x = 0$	n_0		0		0
État intermédiaire	x	$n_0 - x$		x		$2x$
Équilibre	$x_{\text{éq.}}$	$n_0 - x_{\text{éq.}}$		$x_{\text{éq.}}$		$2x_{\text{éq.}}$

- Pour cet état du système qui n'évolue plus, il n'est pas possible de dissoudre davantage d'iodure de plomb. Même en augmentant indéfiniment n_0 , la quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans V_{solution} reste $x_{\text{éq.}}$.

↳ Pour un équilibre de dissolution, la solubilité du soluté, notée s , est donc : $s = \frac{x_{\text{éq.}}}{V_{\text{solution}}}$.

↳ À l'équilibre, les expressions des concentrations sont :

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq.}} = \frac{n(\text{Pb}^{2+})_{\text{éq.}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{x_{\text{éq.}}}{V_{\text{solution}}} \quad [\text{I}^{-}]_{\text{éq.}} = \frac{n(\text{I}^{-})_{\text{éq.}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{2 \cdot x_{\text{éq.}}}{V_{\text{solution}}}$$

↳ On remarque que : $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq.}} = s$ et $[\text{I}^{-}]_{\text{éq.}} = 2s$.

↳ Le quotient de réaction s'exprimant : $Q_r = [\text{Pb}^{2+}_{(aq)}] \times [\text{I}^{-}_{(aq)}]^2$, à l'état d'équilibre final : $Q_{r,\text{éq.}} = s \times (2s)^2$

Soit finalement : $Q_{r,\text{éq.}} = 4s^3$

- L'équilibre étant atteint, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre de dissolution, on peut donc résoudre :

$$Q_{r,\text{éq.}} = K_S \text{ soit : } 4s^3 = K_S \text{ et enfin : } s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}$$

- Avec $K_S = 9,8 \cdot 10^{-9}$ à 25 °C, la solubilité de l'iodure de plomb est donc :

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

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