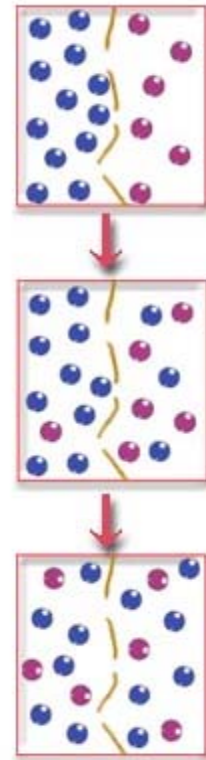




Equilibre chimique

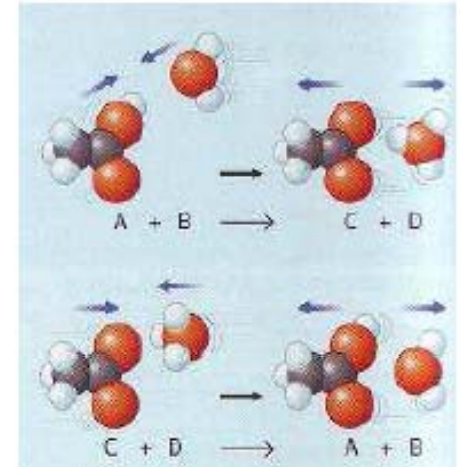
Équilibre



Généralités

- Réactions chimiques
 - certaines ont lieu
 - d'autres sont impossibles
 - d'autres encore sont équilibrées
- Sens de l'évolution d'un système est régi par les lois de la thermodynamique

Equilibre



□ Equilibre chimique

- résulte d'un phénomène dynamique
- réaction pas totale : produits se décomposent spontanément en réactifs
- si par unité de temps :

nombre de molécules
"produits" synthétisées

=

nombre de molécules
"produits" décomposées

alors le système n'évolue plus
ses propriétés sont devenues stationnaires
→ équilibre chimique est atteint

caractère dynamique
de l'équilibre

- Remarque

équilibre peut être quantifié en mesurant dans ces conditions stationnaires le nombre de molécules de réactifs et de produits présents dans le système

→ valeurs constantes

suite

□ Conditions d'équilibre

- à l'équilibre, un système doit respecter des conditions
 - il n'évolue plus au cours du temps : variables d'état stationnaires
 - aucun échange de matière ni d'énergie avec l'extérieur
 - après toute modification d'une variable d'état, il revient spontanément à nouvel état d'équilibre

□ Constante d'équilibre K

- Loi d'action de masse : pour toute réaction en équilibre

loi de **Guldberg**
et **Waage**

l'expression algébrique

à une température donnée



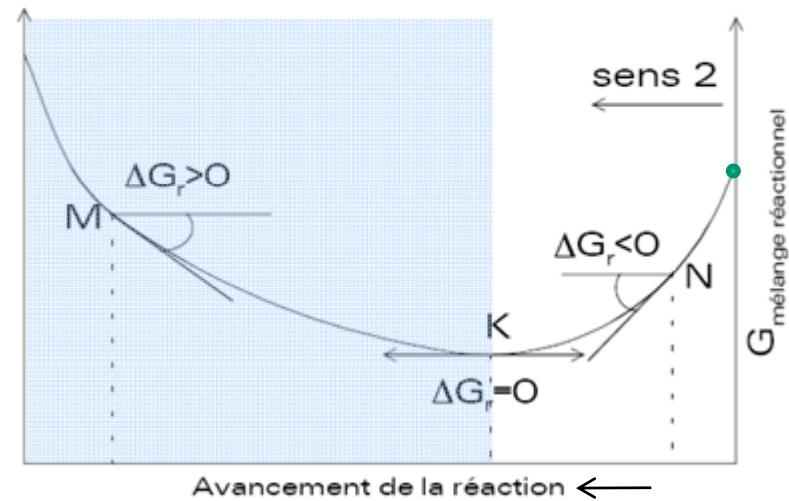
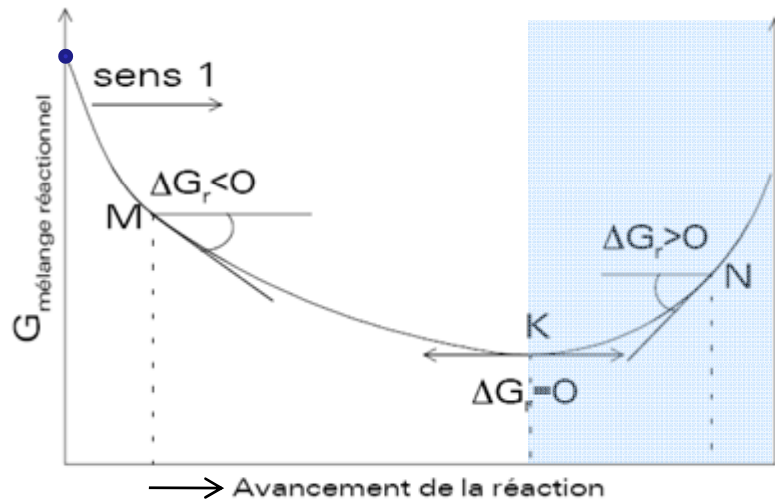
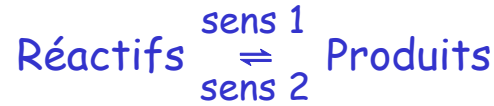
$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

est constante

- rapport appelé constante d'équilibre et représenté par K_c

[valeurs entre crochets = concentrations à l'équilibre.
lettres minuscules a, b, c et d = coefficients stœchiométriques
détermination expérimentale

Equilibre et thermodynamique



G diminue donc $\Delta G < 0$ puis $\Delta G = 0$



L'avancement de la réaction est limité à la position de l'équilibre

- On a : $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_c$
- Evolution d'une réaction tant que $\Delta G < 0$, l'équilibre sera atteint quand $\Delta G = 0$

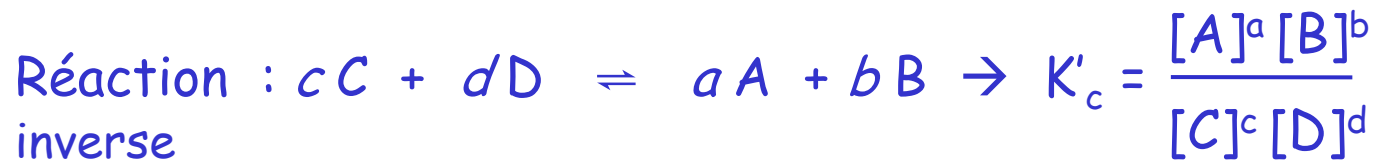
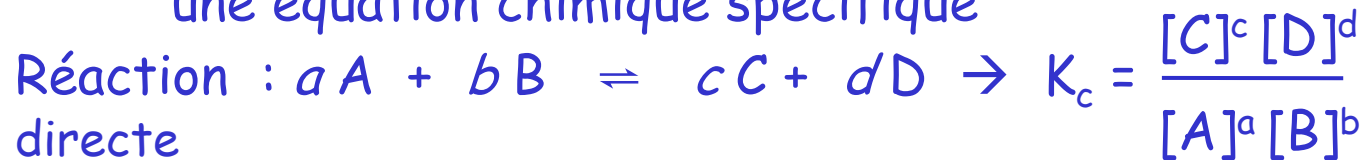
$$\text{À l'équilibre : } \Delta G^\circ + RT \ln K_c = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

suite

□ Modifications des réactions d'équilibre

- Modification de l'équation chimique

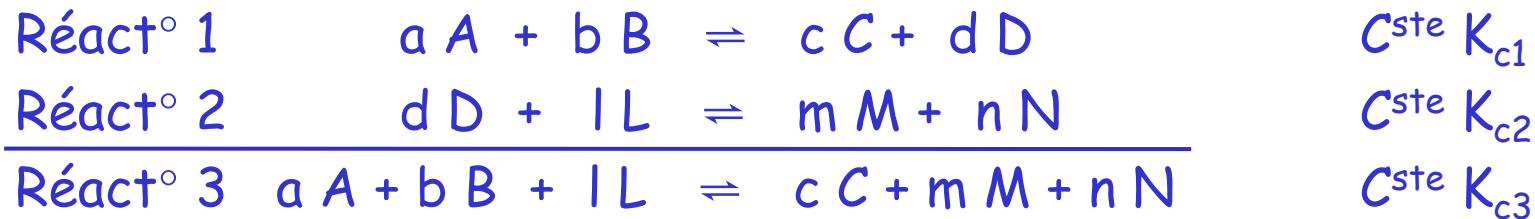
L'expression de la constante d'équilibre fait référence à une équation chimique spécifique



$$K_{\text{directe}} = 1/K_{\text{inverse}}$$

suite

- Addition de réactions (réactions couplées)



$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \times \frac{[M]^m [N]^n}{[D]^d [L]^l} = \frac{[C]^c [M]^m [N]^n}{[A]^a [B]^b [L]^l}$$

Réaction 3 = couplage des réactions 1 et 2

$$\text{on a } K_{c1} \times K_{c2} = K_{c3}$$

Si on additionne 2 réactions, la constante d'équilibre de la réaction globale est égale au produit des 2 constantes d'équilibre

Loi de Le Châtelier

□ Énoncé

Un système en équilibre soumis à une variation d'une de ses variables d'état réagit de manière à réduire ou à annuler cette modification

□ Modifications envisageables

- Modification de la pression
- Modification de la température
- Modification de la composition

suite

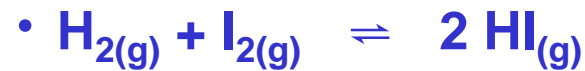
□ Influence de la pression

Augmentation de la pression → le système évolue dans la direction qui diminue la contrainte c'ad qui réduit la pression (*et inversement*)

- Exemples



si p augmente la réaction évolue vers la droite (moins de molécules de gaz)



p sans d'influence (même nombre de molécules de gaz)

suite

□ Influence de la température

- Augmentation de la température → le système évolue dans la direction qui absorbe la chaleur, c'ad dans le sens endothermique

(*et inversement* : diminution T → sens exothermique)

- Exemple



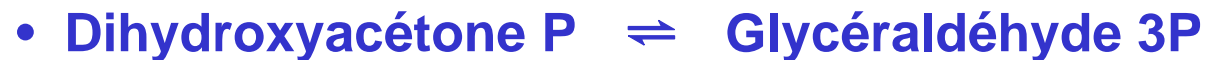
si T augmente, réaction vers N₂ et H₂ (sens endothermique)

si T diminue, réaction vers NH₃ (sens exothermique)

suite

□ Influence de la composition

- addition d'un réactif à l'équilibre → déplacement de l'équilibre dans le sens de la formation des produits. (addition de produits régénère les réactifs)
- élimination d'un produit (par volatilisation ou précipitation) → utilisation totale des réactifs par déplacement de l'équilibre
- Exemple



à l'équilibre 95,2 % 4,8 %

Réaction d'isomérisation équilibrée, la consommation du G3P par la suite du métabolisme → déplacement de l'équilibre vers la transformation du DHAP en G3P

Quotient réactionnel Q

□ Prédiction du sens d'une transformation

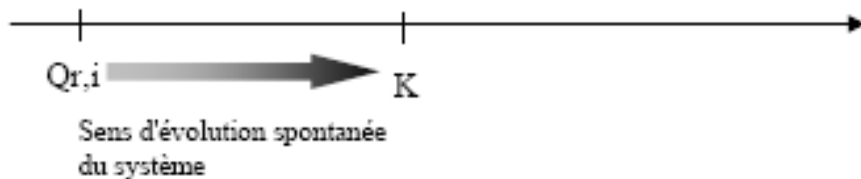
- Quotient réactionnel (Q_r)

- même forme algébrique que la c^{ste} d'équilibre (K)
- mais calculé à partir de concentrations qui précèdent l'atteinte de l'équilibre réactionnel.

- Comparaison des valeurs de Q_r et de K permet de prévoir le sens d'évolution de la réaction

1. $Q_r < K$

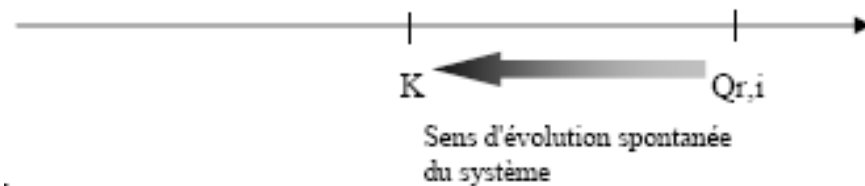
sens d'évolution spontané = sens direct
transformation s'accompagne
spontanément de la consommation des
réactifs et de la formation des produits



Tendance des produits à se former

2. $Q_r > K$

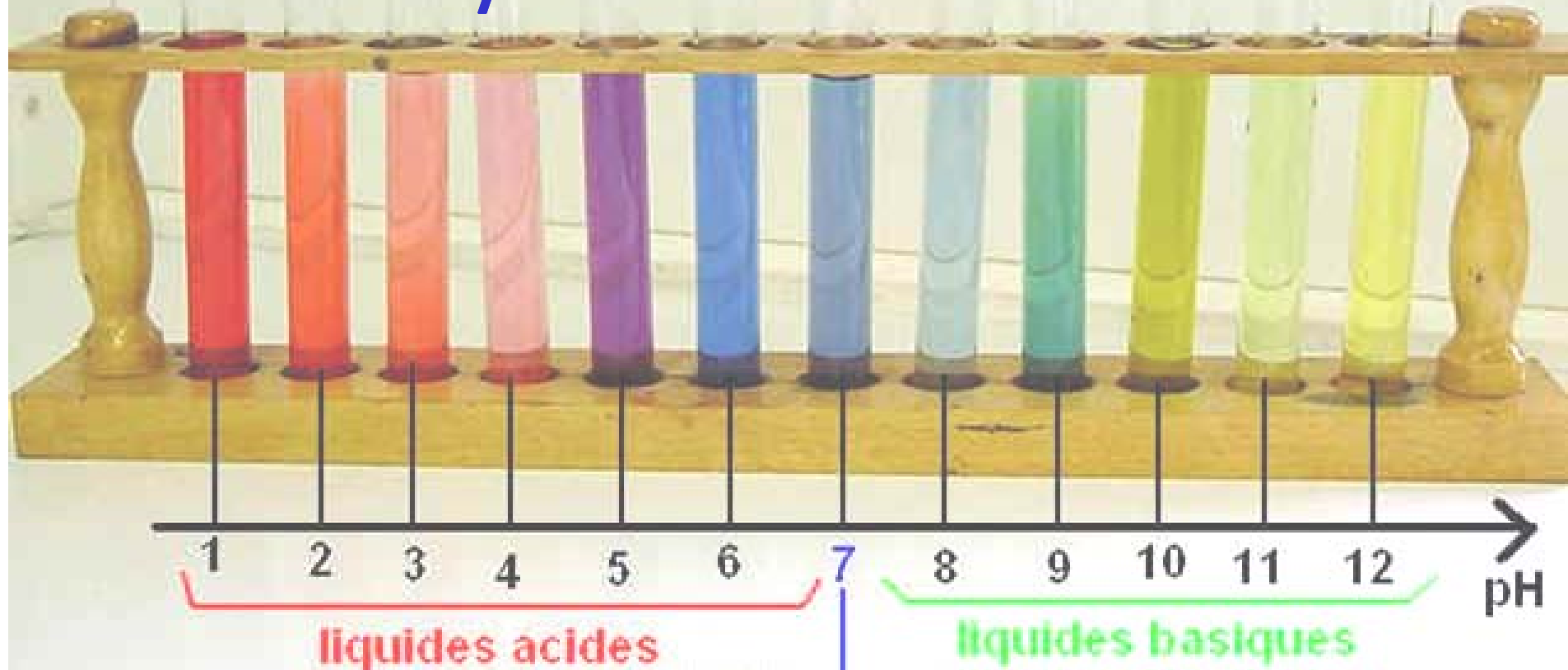
sens d'évolution spontané = sens indirect
transformation s'accompagne
spontanément de la consommation des
produits et de la formation des réactifs



Tendance des réactifs à se former



Equilibre acide-base



Généralités

□ pH définition

- pH : cologarithme décimal de l'activité des protons
si la molarité de H_3O^+ inférieure à 1M

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- Eau pure : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$ donc $\text{pH} = 7$

si $\text{pH} < 7$ solution acide

si $\text{pH} > 7$ solution basique

Acidité d'une solution aqueuse dépend de la
concentration en ions H_3O^+

pH de diverses solutions



Liquides de l'organisme

Plasma sanguin 7,4

Liq. intracellulaires

foie 6,9

muscles 6,1

Salive 7,1 - 8,4

Urines 4,5 - 8,0

Larmes 7,2 - 7,6

Suc pancréatique 7,8 - 8,0

Suc gastrique 1,2 - 3,0

suite

□ Propriétés acido-basiques de l'eau

- Réactions acido-basiques dans l'eau

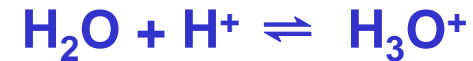
H₂O possède des propriétés acido-basiques :

• H₂O est donneur de proton :



couple acide-base H₂O/OH⁻

• H₂O est accepteur de proton :



couple acide-base H₃O⁺/H₂O

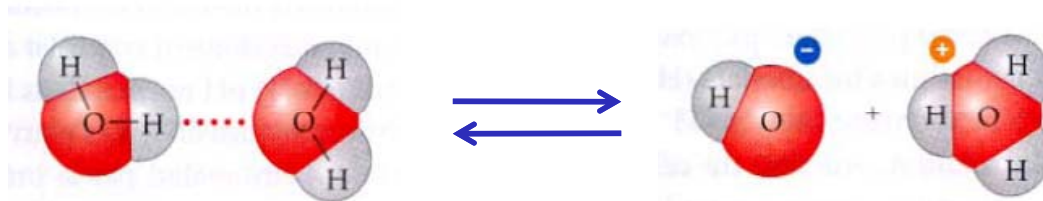
Un composé comme l'eau qui possède un caractère à la fois acide et basique, est un ampholyte (ou composé amphotère)

→ dans l'eau pure, réaction d'échange de proton :



= réaction d'équilibre : *autoprotolyse de l'eau*

constante d'équilibre = 10⁻¹⁴ à 25°C, notée K_e (à 25°C pK_e = 14)



suite

- → mobilité importante de H_3O^+ et OH^- , les réactions chimiques impliquant des transferts de protons sont très rapides

- Composition de l'eau à 25°C :

A l'état d'équilibre, pour la réaction $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$ on aura

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \times 10^{-16}$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

il y a formation de la même quantité d'ions H_3O^+ et d'ions OH^-

$$\text{donc } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

Acides et bases en solution aqueuse

□ Constante d'acidité K_a

- acide A appartenant au couple acide-base A/B mis dans l'eau, → réaction acido-basique avec la base H_2O du couple H_3O^+/H_2O soit :



constante d'équilibre = constante d'acidité notée K_a

- valeurs de K_a permettent de comparer les acides entre eux
- pour faciliter ces comparaisons, utilisation de la notation

$$pK_a = -\log(K_a)$$

- idem pour une base B



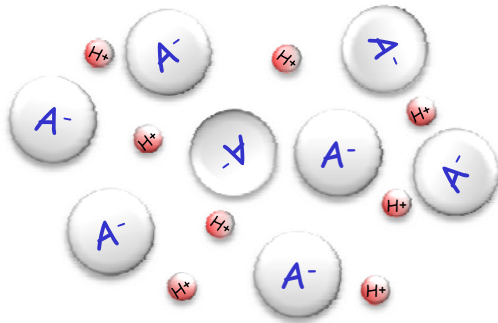
constante d'équilibre = constante de basicité notée K_b

- K_a et K_b liés à K_e par la relation $K_e = K_a \times K_b$

$$pK_e = pK_a + pK_b = 14 \text{ à } 25^\circ C$$

suite

Acide fort



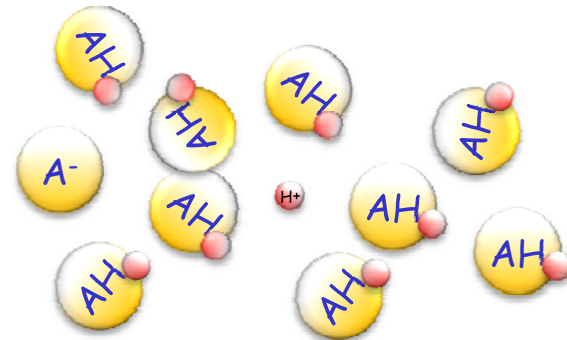
- Dissociation complète, toutes les molécules sont dissociées



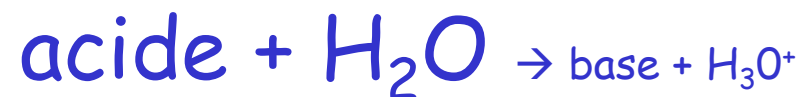
$$K_a = \frac{[\text{base}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{acide}}$$

K_a est élevé et $\text{p}K_a$ faible

Acide faible



- Dissociation partielle, la majorité des molécules n'est pas dissociée



$$K_a = \frac{[\text{base}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{acide}}$$

K_a est faible et $\text{p}K_a$ élevé

suite

□ Force des acides et des bases

- Un acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité K_a est élevée son pK_a est faible
- Une base est d'autant plus forte que la constante d'acidité K_a de l'acide associé est faible le pK_a de l'acide associé est élevé

Plus un acide est fort et plus sa base conjuguée est faible et inversement

suite

□ Polyacides et polybases

- polyacide possède plusieurs fonctions acides → propriété de pouvoir libérer plusieurs protons par molécule
- idem pour polybase
- libération des protons de manière successive
 - chaque formation de proton correspond à une réaction acido-basique avec une constante d'acidité propre
 - à chacune des acidités successives d'un polyacide correspond des valeurs décroissantes des constantes d'acidité (valeurs croissantes de pK_a)

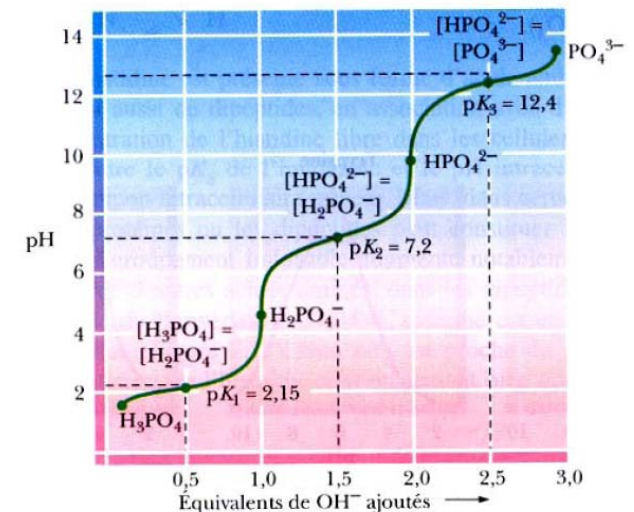
- Exemples

• Acide phosphorique H_3PO_4
triacide → 3 protons

$K_{a1} = 2,15$; $K_{a2} = 7,2$; $K_{a3} = 12,4$

• Acide oxalique $HOOC - COOH$

$K_{a1} = 1,23$; $K_{a2} = 4,28$



suite

□ Lesquels sont forts, lesquels sont faibles ?

- Acides forts

Généralement les acides minéraux ou hydracides

- Acide chlorhydrique HCl
- Acide sulfurique H_2SO_4

pK_a (dans l'eau) inférieurs à 0 et la valeur des pK_a n'est pas donnée

- Acides faibles

Composés à comportement acide

- Comportant la fonction acide carboxylique $-\text{COOH}$
- Comportant la fonction phénol : $\Phi - \text{OH}$
- Acide phosphorique H_3PO_4
- Acide carbonique H_2CO_3

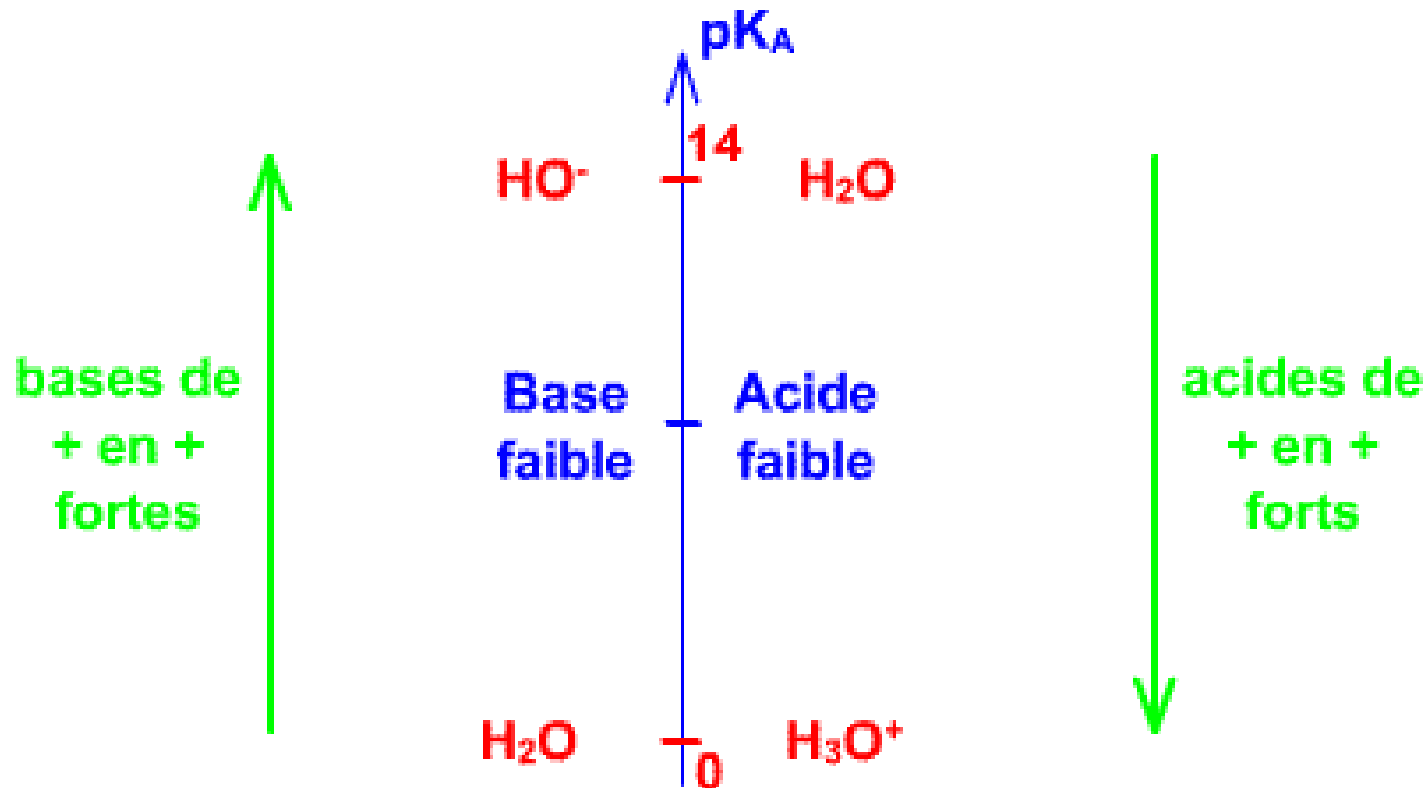
Acides très faibles qui sont des bases

- Amines, ammonium
- Hétérocycles azotés : histidine, imidazole...

pK_a (dans l'eau) entre 1 et 13 et la valeur des pK_a est donnée

suite

Au delà de pH 14 se trouvent les bases fortes
et les acides indifférents dans l'eau



En dessous de pH 0 se trouvent les acides forts
et les bases indifférentes dans l'eau

suite

	K_a	pK_a
HCOOH (acide formique)	$1,78 \times 10^{-4}$	3,75
CH ₃ COOH (acide acétique)	$1,74 \times 10^{-5}$	4,76
CH ₃ CH ₂ COOH (acide propionique)	$1,35 \times 10^{-5}$	4,87
CH ₃ CHOHCOOH (acide lactique)	$1,38 \times 10^{-4}$	3,86
HOOCCH ₂ CH ₂ COOH (acide succinique) pK_1^*	$6,16 \times 10^{-5}$	4,21
HOOCCH ₂ CH ₂ COO ⁻ (acide succinique) pK_2	$2,34 \times 10^{-6}$	5,63
H ₃ PO ₄ (acide phosphorique) pK_1	$7,08 \times 10^{-3}$	2,15
H ₂ PO ₄ ⁻ (acide phosphorique) pK_2	$6,31 \times 10^{-8}$	7,20
HPO ₄ ²⁻ (acide phosphorique) pK_3	$3,98 \times 10^{-13}$	12,40
C ₃ N ₃ H ₅ ⁺ (imidazole)	$1,02 \times 10^{-7}$	6,99
C ₆ O ₂ N ₃ H ₁₁ ⁺ (histidine (groupe imidazole) pK_R^\dagger	$9,12 \times 10^{-7}$	6,04
H ₂ CO ₃ (acide carbonique) pK_1	$1,70 \times 10^{-4}$	3,77
HCO ₃ ⁻ (bicarbonate) pK_2	$5,75 \times 10^{-11}$	10,24
(HOCH ₂) ₃ CNH ₃ ⁺ (<i>tris</i> -hydroxyméthylaminométhane)	$8,32 \times 10^{-9}$	8,07
NH ₄ ⁺ (ammonium)	$5,62 \times 10^{-10}$	9,25

Relation d'Henderson-Hasselbalch

□ Dissolution d'un acide dans l'eau

- À l'équilibre



Correspond aux 2 demi-équations $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$



acide

base

La réaction entre un acide et une base d'un autre couple correspond à un transfert de proton de l'acide vers la base

- Relation d'Henderson Hasselbalch

couple acide/base caractérisé par sa constante d'acidité

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{[\text{base}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]}$$

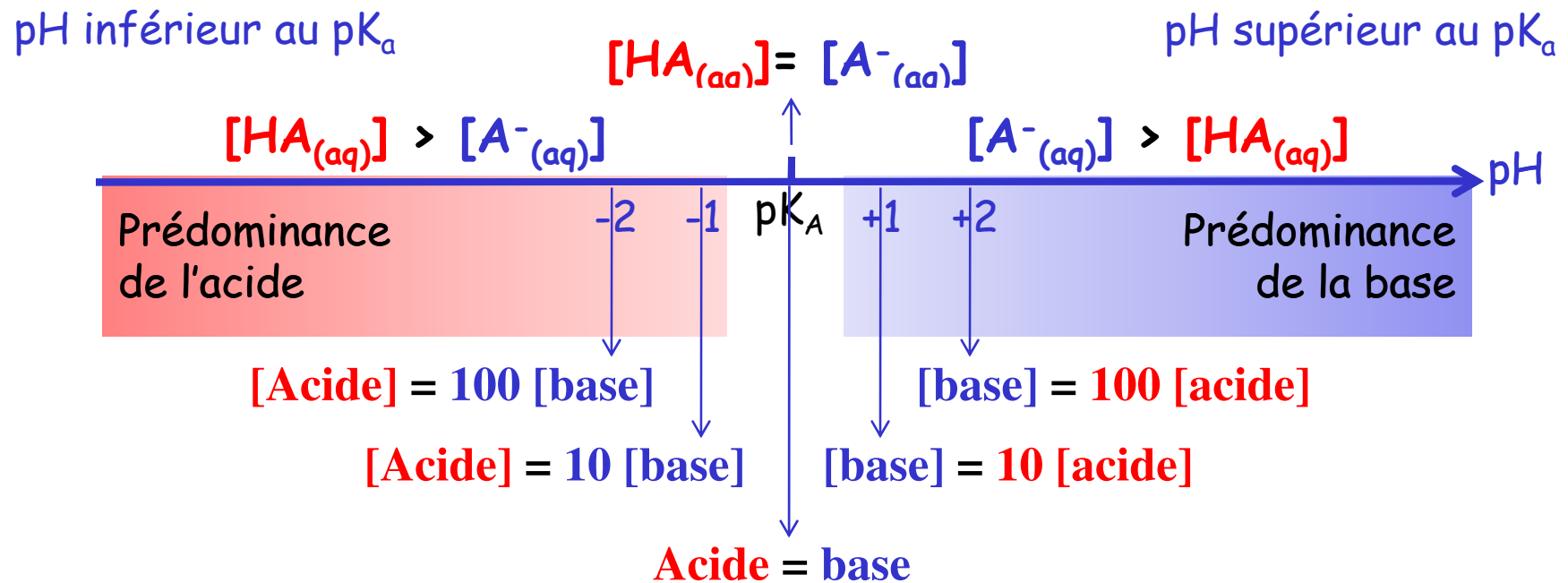
sachant que : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $\text{p}K_a = -\log K_a$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

suite

- Diagramme de prédominance

Pour un acide donné en solution dans l'eau, connaissant son pK_a et le pH auquel il se trouve : connaître les espèces (acide HA ou base A^-) en présence



Calculs de pH

□ Quatre situations (composés monofonctionnels)

- Acide fort
- Base forte
- Acide faible
- Base faible

→ quatre formules simples à savoir

□ Mais

- Pour établir les formules des approximations sont faites

→ il existe des limites de validité

- Si les conditions ne sont pas valides

→ résoudre le système complet de plusieurs équations

suite

□ Approximations

- portent sur la comparaison des concentrations des différentes espèces
- ne modifient que les relations linéaires entre ces concentrations
 - relation d'électroneutralité
 - relation de conservation des espèces
- certaines sont toujours applicables
- certaines devront être vérifiées a posteriori après calcul du pH

suite

□ pH d'un acide fort

= électrolyte fort : *dissociation totale en solution aqueuse*

Soit un acide fort AH dissout dans l'eau (concentration C_0)



- Approximation : concentration en acide suffisante pour négliger H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log C_0$$

formule valable pour les valeurs de $pH < 6,5$

càd des solutions de concentrations forte ou moyenne

suite

□ pH d'une base forte

= électrolyte fort : *protonation totale en solution aqueuse*

Soit une base forte B dissout dans l'eau (concentration C_0)



- Approximation : concentration en base suffisante pour négliger OH^- provenant de la dissociation de l'eau

$$[OH^-] = C_0 \rightarrow C_0 = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]}$$

$$pH = pK_e + \log C_0 = 14 + \log C_0$$

formule valable les valeurs de $pH > 7,5$

càd des solutions à concentrations fortes ou moyennes

suite

□ pH d'un acide faible

Dissociation partielle de l'acide

- Deux équilibres de dissociation à considérer



- Relations

1. produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
2. constante d'acidité du couple HA/A⁻ : $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
3. conservation des éléments : $C_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$
4. électroneutralité de la solution : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$

- Approximations :

1^{ère} approximation : milieu acide → $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$

Si pH inférieur à 6,5, $[\text{OH}^-]$ devient négligeable devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$,
approximation applicable sauf au voisinage immédiat de pH = 7

suite

2^{ème} approximation : acide faible \rightarrow dissociation faible donc $[A^-]$ négligeable devant $[HA]$: $[A^-] \ll [HA]$

Approximation vérifiée a posteriori (après le calcul du pH)

\rightarrow Simplification des relations 3 et 4

3. conservation des éléments : $C_0 = [HA]$

4. électroneutralité de la solution : $[H_3O^+] = [A^-]$

On a alors $K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0}$ d'où $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_0}$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0)$$

- Domaine de validité

acide faiblement dissocié : 10% maximum de dissociation donc

$\rightarrow pH < pK_a - 1$

suite

□ pH d'une base faible

Protonation partielle de la base

- Deux équilibres à considérer



- Relations

1. produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+][OH^-] = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]}$
2. constante d'acidité du couple HA/A⁻ : $K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]}$
3. conservation des éléments : $C_0 = [B] + [BH^+]$
4. électroneutralité de la solution : $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$

- Approximations :

1^{ère} approximation : milieu basique → $[H_3O^+] \ll [OH^-]$

Si pH supérieur à 7,5, ($[H_3O^+]$ devient négligeable devant $[OH^-]$),
approximation applicable sauf au voisinage immédiat de pH = 7.

suite

2^{ème} approximation : base faible → peu protonée = fixation faible des protons de l'eau donc $[BH^+]$ négligeable devant $[B]$: $[BH^+] \ll [B]$
Approximation vérifiée a posteriori (après le calcul du pH)

→ Simplification des relations 3 et 4

3. conservation des éléments : $C_0 = [B]$

4. électroneutralité de la solution : $[BH^+] = [OH^-]$

$$\text{On a alors } K_a = \frac{[H_3O^+] \times C_0}{[OH^-]} = \frac{[H_3O^+]^2 \times C_0}{K_e}$$

$$\text{d'où } [H_3O^+] = \sqrt{K_a \times K_e} - \sqrt{C_0}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log C_0)$$

- Domaine de validité

base faiblement protonée si 10% maximum de protonation

$$\rightarrow \text{pH} > \text{p}K_a + 1$$

suite

□ Composés ampholytes

- Composés comportant à la fois une fonction acide et une fonction basique
- HA^- : ampholyte
 - = acide du couple $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$
 - = base du couple $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$
- → 2 réactions d'équilibre acide-base :



$$[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}]$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ sont tous deux négligeables devant C_0 .

$$\text{Produit } K_{a1} \times K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \times \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$\text{soit } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

pH est indépendant de C

Solution tampon

□ Solution tampon

- mélange d'un acide faible AH et de sa base conjuguée A⁻ dans des proportions égales ou voisines
- exemple : acide HA + sel NaA (solide)
- Deux équations



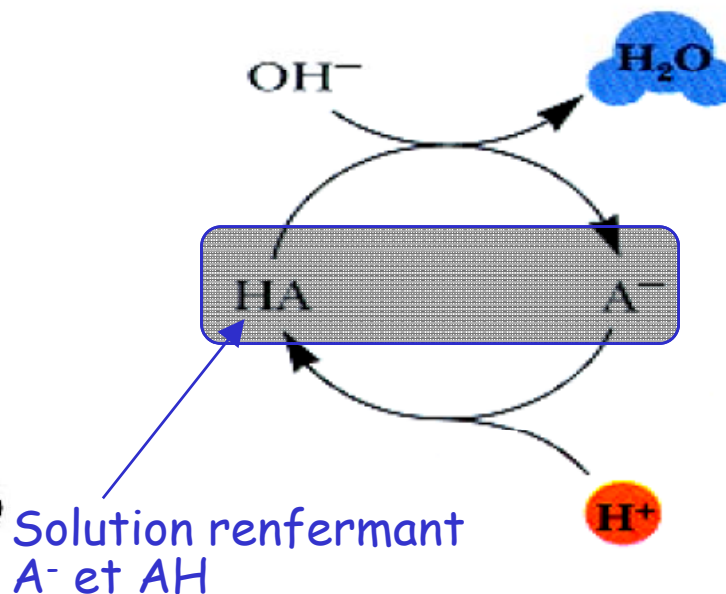
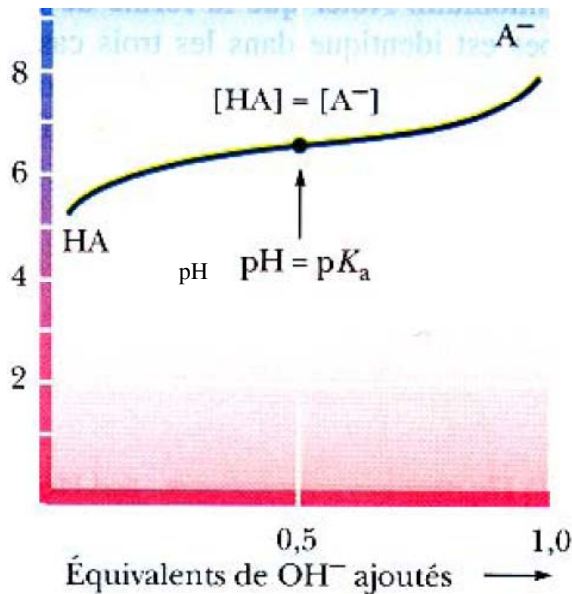
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

- Si $[\text{A}^-] = [\text{AH}] \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$: efficacité maximale de la solution tampon

suite

□ Propriétés des solutions tampons.

- Solutions tampons ont la propriété de minimiser les variations de pH provoquées par :
 - une addition (modérée) d'acide ou de base
 - une addition (modérée) de solvant (eau) : dilution
- à plus d'une unité pH d'écart du pK_a le tampon est peu efficace



Toute addition modérée de OH⁻ ou H⁺ ne modifiera pas le rapport A⁻/AH et donc le pH ne changera pas

suite

□ Réalisation d'une solution tampon

- choisir un acide de pKa proche du pH constant qui est souhaité
- acide faible HA avec son sel NaA (base faible A⁻)
- acide faible HA avec une base forte (OH⁻), car OH⁻ «consomme»
HA → A⁻
- base faible A⁻ (sel NaA) avec acide fort (H₃O⁺), car H₃O⁺
«consomme» A⁻ → HA

□ Importance des solutions tampons

- Métabolisme cellulaire dépend largement de l'activité des enzymes dont l'activité est influencée par le pH
- Systèmes tampons des fluides

- Intracellulaire :

tampon phosphate HPO₄⁻/H₂PO₄²⁻ : pK_a = 7,2

tampon histidine : pK_a = 7,0

- Extracellulaire :

tampon bicarbonate/ac. carbonique HCO₃⁻/H₂CO₃ : pK_a = 6,1

pH dans la vie courante

□ pH et biologie

- constance du pH sanguin ($\text{pH} \approx 7,4$) est particulièrement importante pour l'organisme
- Lorsque le pH sanguin s'écarte de cette valeur des troubles apparaissent :
 - la diminution du pH sanguin provoque une acidose (excès d'acide). La crampe musculaire, due à un effort musculaire intense, en est un premier signe (présence d'acide lactique qui augmente $[\text{H}_3\text{O}^+]$)
 - inversement, l'augmentation du pH sanguin provoque une alcalose (excès de base). Cette alcalose conduit à l'engourdissement, raideurs, convulsions, ...
- En général des $\text{pH} < 7.0$ et $\text{pH} > 7.8$ sont incompatibles avec la vie
- L'organisme maintient le pH du sang constant grâce à plusieurs mélanges tampons

suite

□ pH et environnement

- Afin d'obtenir un rendement optimal, l'acidité des sols doit être adaptée
- Pluies acides
 - pH de pluie ordinaire $\approx 5,6$ (acidité due au CO_2 dissout dans l'eau atmosphérique)
 - pluies acides si $pH < 5.6$
 - oxydes de soufre et d'azote (produits lors des activités industrielles, chauffage domestique, transports routiers, ...) en présence d'eau atmosphérique \rightarrow acides. Ces oxydes sont

□ pH et industrie

- Industries laitières (goût, couleur et conservation du beurre dépend du pH)
- Brasseries (pH du moût doit être égal à 5,1 \rightarrow bière reste claire)
- Industries des cosmétiques (shampoings et savons acides, $pH < 7$)
- Industries pharmaceutiques (ex : aspirine tamponnée à $pH = 8$)