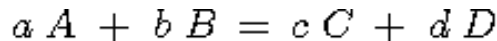


Constantes d'équilibre K , K_e , K_a , K_b

1. Quotient de réaction Q_r :

Soit une transformation



A l'instant générique t , on définit le quotient Q_r de réaction par la relation:

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

$[A]$, $[B]$, $[C]$ et $[D]$ sont des nombres sans unité mais **numériquement égaux** aux concentrations des espèces chimiques exprimées en **mol.L^{-1}**

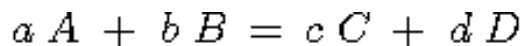
On convient de prendre **égal à 1** le terme correspondant au **solvant eau** ainsi que tout terme correspondant à un éventuel **solide** (précipité par exemple).

Q_r est une grandeur évolutive qui dépend donc des facteurs cinétiques (température et concentrations initiales).

$Q_r \rightarrow \infty$ pour une transformation qui consomme totalement **au moins un** de s

2. Constante d'équilibre K :

Lorsque la réaction chimique entre les réactifs A et B



a la même vitesse que celle de la réaction chimique entre les réactifs C et D il n'y a plus de variation temporelle des concentrations des espèces chimiques partenaires.

- On dit qu'il y a équilibre chimique.
- A l'échelle microscopique, 2 réactions s'opposent.
- A l'échelle macroscopique rien ne semble plus évoluer.

On définit la constante d'équilibre K de la transformation comme étant la valeur prise par Q_r lorsque la situation précédente est atteinte, c'est à dire à l'équilibre chimique.

$$K = Q_{r, \text{equ}} = \frac{[C]_{\text{equ}}^c \times [D]_{\text{equ}}^d}{[A]_{\text{equ}}^a \times [B]_{\text{equ}}^b}$$

K ne dépend que de la température.

On convient de considérer comme totale une transformation dont la constante d'équilibre est supérieure à 10^4 .

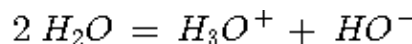
On note pK la grandeur définie par

$$pK = - \log K$$

K et pK traduisent une même propriété transcrite avec des nombres plus ou moins commodes à manipuler.

3. Une constante d'équilibre fondamentale: le produit ionique K_e de l'eau pure:

Soit la réaction naturelle d'autoprotolyse de l'eau pure:



Dans l'eau pure, les nombres de moles et donc les concentrations des ions oxonium H_3O^+ et celle des ions hydroxyde HO^- sont égales. Par définition le produit ionique de l'eau pure est la constante de cet équilibre soit:

$$K_e = [H_3O^+] \times [HO^-]$$

Comme toute constante d'équilibre, il ne dépend que de la température et vaut

$$K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C$$

On a donc, à $25^\circ C$

$$K_e = [H_3O^+]^2 = [HO^-]^2 \text{ soit } [H_3O^+] = [HO^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

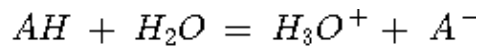
D'après la définition du pH d'une solution aqueuse,

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 10^{-7} = -(-7) \log 10 = 7,$$

A 25°C, le pH de l'eau pure est égal à 7.

4. Constantes d'acidité K_A :

Soit un acide HA, donneur de protons au sens de Bronsted, et sa réaction avec l'eau:



Par définition la constante d'acidité du couple acido-basique HA/A^- est:

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]} \quad \text{donc} \quad K_A = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0 - [H_3O^+]}$$

On note pK_A une valeur plus commode de K_A selon la définition:

$$pK_A = -\log K_A$$

Les espèces étant dans un même volume de solution,

$$C_0 = [HA] + [A^-]$$

5. Domaine de prédominance des espèces chimiques:

A partir de la définition du K_A d'un acide c'est à dire

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]}$$

$$pK_A = -\log K_A = -\log \left(\frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]} \right) = -\log [H_3O^+] + \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

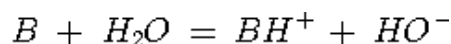
$$pK_A = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]} \quad \text{OU}$$

Si $pH = pK_A$	$[HA] = [A^-]$	Egalité des concentrations des formes acides et basiques
Si $pH < pK_A$	$[HA] > [A^-]$	La forme acide prédomine
Si $pH > pK_A$	$[HA] < [A^-]$	La forme basique prédomine

D'où le diagramme de prédominance:

6. Constantes de basicité K_b :

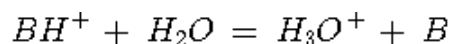
Soit une base B, capteur de protons au sens de Bronsted, et sa réaction avec l'eau:



Par définition, la constante de basicité K_b du couple acido-basique BH^+/B est:

$$K_B = \frac{[BH^+] \times [HO^-]}{[B]}$$

Ecrivons la constante d'acidité du même couple BH^+/B relatif à la réaction



$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [B]}{[BH^+]}$$

Formons le produit $K_A \times K_B$

$$K_A \times K_B = \frac{[H_3O^+] \times [B]}{[BH^+]} \times \frac{[BH^+] \times [OH^-]}{[B]}$$

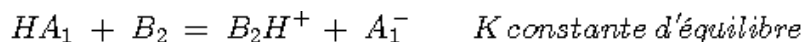
$$K_A \times K_B = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

$$K_A \times K_B = K_e = 10^{-14} \quad \text{à } 25^\circ C$$

Pour un couple acido-basique les 2 constantes K_A et K_B sont reliées de façon simple et souvent on n'indique que K_A ou pK_A (même pour une base).

7. Réaction acido-basique:

Soit la réaction entre un acide HA_1 d'un couple 1 et une base B_2 d'un couple 2 :



$$K = \frac{[B_2H^+] \times [A_1^-]}{[HA_1] \times [B_2]} = \frac{[B_2H^+]}{[B_2] \times [H_3O^+]} \times \frac{[H_3O^+] \times [A_1^-]}{[HA_1]} = \frac{K_1}{K_2}$$

$$K = \frac{K_1}{K_2}$$

où K_1 et K_2 sont les constantes d'acidité des couples 1 et 2, à savoir,

$$HA_1 + H_2O = H_3O^+ + A_1^-; \quad K_1 = \frac{[H_3O^+] \times [A_1^-]}{[HA_1]}$$

$$B_2H^+ + H_2O = H_3O^+ + B_2; \quad K_2 = \frac{[H_3O^+] \times [B_2]}{[B_2H^+]}$$