

LC20 : Détermination de constantes d'équilibres

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

Introduction

Niveau : CPGE

Pré-requis :

- Thermodynamique, thermochimie, loi de Hess
- Définition du quotient réactionnel
- Principe d'un dosage
- Acide/base
- Solubilité

1 Importance de la constante d'équilibre

1.1 Loi de Guldberg et Waage

On considère l'évolution d'un système en réaction évoluant à T et P constant, ce qui est souvent le cas en chimie. On a vu précédemment à partir des premiers et seconds principes de la thermodynamique que le paramètre pertinent est l'enthalpie libre, G, qui est un potentiel thermodynamique pour un tel système : lorsque G est minimum alors le système est à l'équilibre. Dans le cadre de cette étude on a introduit l'enthalpie libre de réaction qui s'écrit en fonction des potentiels chimiques des constituants en présence :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Or on sait que pour un constituant donné i, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

On injecte cette expression dans celle de l'enthalpie libre de réaction et on obtient la somme de terme, le premier étant par définition l'enthalpie libre de réaction standard, et dans le second on voit apparaître le quotient réactionnel :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln(Q_r)$$

Avec $Q = \prod (a_i)^{\nu_i}$.

A l'équilibre, le système n'évoluant plus, et G étant un potentiel chimique, on a $\Delta_r G = 0$ soit :

$$Q_{r,eq} = e^{-\frac{\Delta_r G^o(T)}{RT}}$$

On remarque qu'il s'agit d'une constante qui ne dépend que de la température. On la note $K^o(T)$. Il s'agit de la constante d'équilibre de la réaction, sans dimension. Le résultat qu'on vient d'obtenir est appelé **Loi de Guldberg et Waage**.

On voit ainsi que la composition à l'équilibre d'un système, qui est contenue dans le quotient réactionnel, ne dépend que de $K^o(T)$ donc en connaissant cette dernière on peut remonter à la composition du système à l'équilibre. Premier intérêt. Et comme on connaît l'état final on peut aussi déduire comment évolue une réaction :

1.2 Sens d'évolution d'une réaction

On a montré que pour une réaction chimique s'effectuant dans des conditions isobares et isothermes le critère d'évolution peut s'écrire :

$$\Delta_r G d\xi < 0$$

Ainsi en fonction du signe de $\Delta_r G$ on peut déterminer le sens d'évolution de la réaction. Maintenant on peut relier cela à la constante d'équilibre par la loi que l'on vient de mettre en évidence :

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^o}$$

On voit ainsi que le signe de $\Delta_r G$ dépend directement du quotient de Q sur K, on réécrit donc le critère d'évolution :

- Si $Q < K$ alors $\Delta_r G < 0$ donc $d\xi$ doit être > 0 donc on évolue dans le sens direct.
- Si $Q > K$ alors $\Delta_r G > 0$ donc $d\xi$ doit être < 0 donc on évolue dans le sens indirect
- Enfin si $Q = K$ alors $\Delta_r G = 0$ on est donc à l'équilibre

Connaissant $K^o(T)$ il est possible de savoir dans quel sens évolue la réaction considérée. Deuxième intérêt !

Transition : maintenant on aimerait bien avoir une manière de calculer cette constante d'équilibre. Dans le calcul qui est encore écrit au tableau on avait une relation directe entre l'enthalpie libre STANDARD de réaction, or, on a vu qu'en thermochimie un grand nombre de grandeurs standards étaient tabulées. On va donc voir une méthode de :

1.3 Détermination d'une constante à l'aide de tables

$$K^o(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^o(T)}{RT}}$$

Or par définition l'enthalpie libre s'exprime en fonction de l'enthalpie et de l'entropie du système selon $G = H - TS$, on a ainsi la relation :

$$\Delta_r G^o(T) = \Delta_r H^o(T) - T\Delta_r S^o(T)$$

Et on peut calculer les enthalpie et entropie standard de réaction comme suit :

- Calcul de $\Delta_r H^o(T)$: A partir des enthalpies standards de formation des constituants en utilisant la loi de Hess :

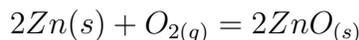
$$\Delta_r H^o(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^o(T)$$

- Calcul de $\Delta_r S^o(T)$: A partir des entropies molaires standards des constituants en utilisant la définition même de l'entropie standard de réaction :

$$\Delta_r S^o(T) = \sum_i \nu_i S_{mi}^o(T)$$

Remarque : attention avec les unités, les tables donnent en général les enthalpies standards de formation en kJ/mol et les entropies molaires standards en J/K/mol donc on se méfiera du facteur 1000 de conversion.

Exemple : Oxydation du zinc à température ambiante



1) Détermination de $K^o(T)$

A partir des valeurs tabulées :

$$\Delta_r H^o(300K) = -700 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^o(300K) = -203 \text{ J/K/mol}$$

$$\Delta_r G^o(T) = -700 + 0,203 \cdot 300 \text{ kJ/mol} =$$

$$K^o(T) = 3.10^{73}$$

2) Détermination de la composition du système à l'équilibre

A l'équilibre $Q_{eq} = K^o(T)$ donc $K^o(T) = \frac{P^o}{P_{O_2(eq)}}$ d'où :

$$P_{O_2eq} = 0,3.10^{-73}bar$$

3) Détermination du sens d'évolution

Transition : La détermination de la constante d'équilibre qui caractérise une réaction nous permet d'en déduire deux informations : Sens d'évolution et compo du système à l'équilibre. Mais on a pas toujours accès aux tables qui nous intéressent, et il existe des méthodes de détermination expérimentale.

2 Détermination de la constante d'acidité du couple Acide acétique/Acétate

On considère la dissociation de l'acide éthanique, un acide faible, dans l'eau. On écrit le tableau d'avancement au tableau, on obtient la constante d'acidité :

$$K_A = \frac{[H_2O^+]_{eq}[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}c^o} = \frac{x_f^2}{(c_i - x_f)c^o}$$

Ce qui relie l'avancement final à la concentration initiale.

Pour déterminer la valeur de l'avancement on aimerait avoir accès à une grandeur qui y est directement liée. Ici à l'état final on a des ions, une mesure de conductivité ferait donc l'affaire, en effet par la loi de Kohlrausch on a :

$$\sigma = (\lambda_{H_3O^+}^o + \lambda_{CH_3COO^-})x$$

Or à 25 degrés on connaît les coefficients $\lambda_{H_3O^+}^o = 34.9mS.m^2/mol$ et $\lambda_{CH_3COO^-}^o = 4.1mS.m^2/mol$

En faisant varier la concentration initiale et donc l'avancement final donc la conductivité, pour limiter l'incertitude, on peut remonter à la valeur de K_A en traçant :

Matériel

- Bain thermostaté avec bécher thermostaté
- Solution d'acide acétique à 1 mol/L
- Conductimètre
- Burette
- Thermocouple

Protocole

- On commence par déterminer la constante de cellule avec le conductimètre. Pour cela on mesure la température de la solution étalon de KCl à 0,1 M et on regarde dans la table la valeur de conductivité qu'on est censés obtenir. On la fournit au conductimètre qui en déduit la valeur de la constante de cellule.
- On remplit une burette d'acide éthanique à 1 mol/L
- On remplit un bécher thermostaté à l'aide d'un bain thermostaté d'eau de 20 mL distillée.
- On verse un volume d'acide éthanique à l'aide de la burette, on agite un moment, on arrête l'agitation et on mesure la conductivité. (Il faut arrêter d'agiter pendant la mesure de conductivité car ça pourrait influencer la mobilité des ions). On vérifie que la température est toujours stable
- Pour différents volumes versés on relève la valeur de la conductivité. On en déduit la constante de réaction.

Exploitation : Plusieurs choix :

- On trace la droite $(\frac{\sigma}{\sum_i \lambda_i})^2 = K_A c^o (c_i - \frac{\sigma}{\sum_i \lambda_i})$ et on retrouve la constante à partir de la pente
- Soit on fait une étude statistique sur les valeurs obtenues et on donne une valeur moyenne avec l'écart type
- En tout cas ne PAS tracer $Q = f(c_i)$ parce que y a une tendance qui fait diminuer le Q qui est probablement du au fait que plus la solution est concentrée plus l'approximation activité = concentration est erronée et donc il faudrait prendre en compte le coefficient d'activité qui prends en compte la dilution.

3 Détermination de constantes d'équilibre de l'Aluminium

En fonction du pH l'aluminium existe sous différentes formes. On peut résumer l'état du système sur le diagramme suivant :

On va chercher à déterminer expérimentalement les constantes d'équilibres associées respectivement à la formation du précipité et à la formation du complexe.

Titration par la soude des ions Al^{3+} par suivi pH-métrique

Protocole

- pH-mètre + électrode de verre + électrode au chlorure d'argent
- Solution de chlorure d'aluminium à 0,2 mol/L
- Solution de HCl à 0,2 mol/L
- Solution de soude à 0,5 mol/L (la préparer soi-même car c'est la plus grande source d'incertitude comme solution titrante.)

Matériel

- 10 mL de la solution de chlorure d'aluminium + 10 mL de la solution d'acide chlorhydrique dans un grand bécher de 200 mL. Diluer avec 80 mL d'eau. La concentration en ions Al^{3+} et H_3O^+ est alors de 0,02 mol/L
- Etalonner le pH-mètre avec une solution tampon à 7 et une solution tampon qui est dans la gamme de pH à laquelle on attend l'équivalence. Ici ça a pas vraiment de raison d'être parce que on va balayer presque toute la gamme.
- Rincer et remplir la burette avec la solution de soude à 0,5 mol/L
- Simuler sur Dozzzaqueux avec ces paramètres pour avoir une idée des volumes des différentes équivalences et point anguleux. Autoriser les espèces $Al(OH)_{3(s)}$ et $Al(OH)_{4(aq)}^-$
- Réaliser le titrage et travailler au goutte à goutte autour des points anguleux (0,05 mL = une goutte)

Analyse de la courbe obtenue

- Au départ il y a des ions H^+ en solution, réaction immédiate d'un acide fort avec une base forte. Lorsqu'ils ont tous été consommés, c'est au tour des ions Al^{3+}
- On assiste à la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium. Les ions ajoutés étant fixés par les ions Alu le pH évolue lentement, (d'où le premier point anguleux) et

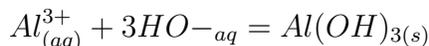
la solution se trouble de plus en plus.

- Quand presque tous les ions Alu ont réagit rien ne s'oppose à une forte augmentation du pH : d'où le saut.
- Lorsque le pH a suffisamment augmenté la formation du complexe commence : les ions ajoutés sont à nouveau fixés ce qui ralentit l'évolution rapide du pH. Le trouble s'éclaircit progressivement au fur et à mesure de la disparition du solide.
- Quand il n'y a plus du tout de précipité, les ions OH ajoutés contribuent à une nouvelle augmentation du pH : c'est le second point anguleux.

Maintenant on va voir comment déduire de ce titrage les constante associées aux différents équilibres successifs.

3.1 Produit de solubilité

Lorsqu'on ajoute des ions HO^- , ceux ci vont se recombiner avec les ions Al^{3+} pour former un solide selon la réaction :



Dès l'apparition du premier grain de solide tous les constituants sont en présence et donc on peut définir la constante d'équilibre associée à l'équilibre de précipitation, appelé produit de solubilité :

$$K_s = \frac{[Al^{3+}]_{eq}[HO^-]_{eq}^3}{c^3}$$

Comme on travaille en pH on va vouloir relier tout ça à la concentration d'ions H^+ plutôt que celles des ions HO^- , on fait donc intervenir le produit ionique de l'eau $K_e = \frac{[H_3O^+]_{eq}[HO^-]_{eq}}{c^2}$

On obtient alors l'expression du pK_s en fonction du pH :

$$pK_s = -\log\left(\frac{[Al^{3+}]_{eq}}{c^3}\right) + 3pK_e - 3pH$$

Lors de l'apparition du premier grain de solide, on peut considérer que $[Al^{3+}]_{eq} = [Al^{3+}]_0$ car très peu d'ions aluminium ont réagi. On lit la valeur de pH associé au premier point anguleux : en effet à partir de cet instant tous les ions HO^- ajoutés sont fixés par les ions alu et donc le pH ne peut plus augmenter.

Un point anguleux correspond à une apparition/disparition de précipité

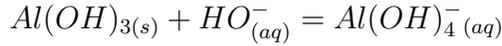
On en déduit :

$$pK_{s,exp} =$$

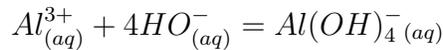
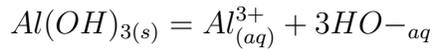
$$pK_{s,tab} =$$

3.2 Constante de formation du complexe $Al(OH)_4^-$

Quand tous les ions aluminium ont réagi plus rien ne s'oppose à l'augmentation du pH il continue donc d'augmenter tranquillement jusqu'à ce qu'il y ai assez d'ions HO^- pour permettre la formation du complexe selon la réaction :



On ne connaît pas la constante de cette réaction là mais il s'agit d'une combinaison linéaire des deux équations :



Donc la constante de réaction s'écrit $K_2 = \beta_4 K_s = \frac{[Al(OH)_4^-]_{eq}}{[HO^-]_{eq}}$

Et exactement comme tout à l'heure on a :

$$\log \beta_4 = \log\left(\frac{[Al(OH)_4^-]_{eq}}{c^o}\right) - pH + pK_e + pK_s$$

A l'instant ou tout le solide a été consommé, en négligeant la dilution on peut supposer que $[Al(OH)_4^-]_{eq} = [Al^{3+}]_0$. Sur la courbe du pH, à cet instant, il n'y a plus du tout de précipité, donc les ions HO^- peuvent à nouveau contribuer à une augmentation du pH, d'où le second point anguleux.

On lit $pH_{pa} =$ d'où

$$\log(\beta_4)_{exp} =$$

$$\log(\beta_4)_{tab}(25^\circ C) = 33,3$$

4 Conclusion

Il est primordial de connaître la constante d'équilibre d'une réaction pour savoir dans quel sens elle évolue et pouvoir caractériser le système à l'équilibre, car dans l'industrie on a besoin de savoir comment on peut jouer sur les paramètres pour avoir ce qu'on veut à la fin : notion de stratégie de synthèse/optimisation.