

Détermination de constantes d'équilibre

Niveau : CPGE

Prérequis : thermodynamique, thermochimie, constante d'équilibre, acides-bases, titrages, solubilité, complexation

Introduction

Durant leurs cursus, les élèves rencontrent plusieurs fois ce genre de données (tableau avec des valeurs de K_a , β , etc) dans un énoncé de DS, concours. Ils se sont peut être demandés comment elles étaient déterminées, et bien ce sera le cœur de la leçon et on tentera de répondre à cette question. Avant tout un peu de rappel sur la constante d'équilibre, et son importance.

Les tables donnent :

	$CuNH_3^{2+}$	$Cu(NH_3)_2^{2+}$	$Cu(NH_3)_3^{2+}$	$Cu(NH_3)_4^{2+}$
$\log(\beta_n)$	4,2	7,6	10,6	12,6

Les tables donnent :

	$CuNH_3^{2+}$	$Cu(NH_3)_2^{2+}$	$Cu(NH_3)_3^{2+}$	$Cu(NH_3)_4^{2+}$
$\log(\beta_n)$	4,2	7,6	10,6	12,6

CO_2 dissout dans l'eau est un diacide de $pK_{a1} = 6,4$ et $pK_{a2} = 10,3$; produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$.

Les tables donnent :

	$CuNH_3^{2+}$	$Cu(NH_3)_2^{2+}$	$Cu(NH_3)_3^{2+}$	$Cu(NH_3)_4^{2+}$
$\log(\beta_n)$	4,2	7,6	10,6	12,6

CO_2 dissout dans l'eau est un diacide de $pK_{a1} = 6,4$ et $pK_{a2} = 10,3$; produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$.

DONNEES THERMODYNAMIQUES A 298 K

- Constantes d'acidité :
 $pK_{a1} (CO_2, H_2O / HCO_3^-) = 6,4$; $pK_{a2} (HCO_3^- / CO_3^{2-}) = 10,4$
- Produit de solubilité :
 $K_s(CaCO_{3(s)}) = 3 \cdot 10^{-9}$, $K_s(Ca(OH)_{2(s)}) = 5 \cdot 10^{-6}$

Les tables donnent :

	$CuNH_3^{2+}$	$Cu(NH_3)_2^{2+}$	$Cu(NH_3)_3^{2+}$	$Cu(NH_3)_4^{2+}$
$\log(\beta_n)$	4,2	7,6	10,6	12,6

CO_2 dissout dans l'eau est un diacide de $pK_{a1} = 6,4$ et $pK_{a2} = 10,3$; produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$.

DONNEES THERMODYNAMIQUES A 298 K

- Constantes d'acidité :
 $pK_{a1} (CO_2, H_2O / HCO_3^-) = 6,4$; $pK_{a2} (HCO_3^- / CO_3^{2-}) = 10,4$
- Produit de solubilité :
 $K_s(CaCO_{3(s)}) = 3 \cdot 10^{-9}$, $K_s(Ca(OH)_{2(s)}) = 5 \cdot 10^{-6}$

Données :

- CH_3COOH / CH_3COO^- : $pK_a = 4,8$
- $CH_2ClCOOH / CH_2ClCOO^-$: $pK_a = 2,9$
- $CHCl_2COOH / CHCl_2COO^-$: $pK_a = 1,3$
- CCl_3COOH / CCl_3COO^- : $pK_a = 0,7$

I Importance de la constante d'équilibre

1) Loi de Guldberg & Waage

Pour rappel, $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$ (et $\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0$), et $\mu_i(P, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$

Ainsi, $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q)$

A l'équilibre, $\Delta_r G = 0$ et $Q = Q_{eq}$

$$\rightarrow K^0(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right) \text{ (loi de Guldberg et Waage)}$$

On voit qu'à l'équilibre, la composition du système dépend uniquement de $K^0(T)$, donc en connaissant cette dernière, on peut remonter à la composition du système à l'équilibre (« premier rôle »).

2) Sens d'évolution d'une réaction

La condition d'évolution spontanée s'écrit $\Delta_r G d\xi \leq 0$

Ainsi, le signe de $\Delta_r G$ permet de connaître le sens d'évolution d'une réaction chimique :

- Si $\Delta_r G < 0$, le système évolue dans le sens direct
- Si $\Delta_r G = 0$, le système est à l'équilibre, il n'évolue pas
- Si $\Delta_r G > 0$, le système évolue dans le sens indirect

Connaissant $K^0(T)$, il est possible de savoir dans quel sens évolue la réaction considérée (« deuxième rôle »).

3) Détermination d'une constante d'équilibre à l'aide de tables

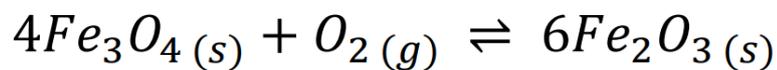
$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$$

Or, $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$

La loi de Hess donne : $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T)$ et par définition : $\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ(T)$

Or les valeurs de $\Delta_f H_i^\circ(T)$ et $S_{m,i}^\circ(T)$ sont tabulées, on peut donc remonter) $K^\circ(T)$.

Ex :



Données à 300 K:

	$Fe_3O_4(s)$	$Fe_2O_3(s)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H^\circ (kJ.mol^{-1})$	-1120	-830	
$S_m^\circ (J.K^{-1}.mol^{-1})$	150	90	200

- Détermination de $K^\circ(T)$:

On trouve $\Delta_r H^\circ(300 K) = -500 kJ.mol^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ(300 K) = -260 J.K^{-1}.mol^{-1}$, soit $K^\circ(300 K) = 3.10^{73}$

- Détermination de la composition du système :

$$K^\circ(T) = \frac{P^\circ}{P(O_2)_{eq}} \rightarrow P(O_2)_{eq} = 0,3.10^{-73} \text{ bar}$$

- Sens d'évolution :

Initialement, on a Fe_3O_4 à l'air ambiant, donc on est à pression atmosphérique : $P(O_2) = P^\circ = 1 \text{ bar}$ donc $Q = 1 < K^\circ(T) \rightarrow$ sens direct.

On vient de montrer que l'équilibre d'une réaction est décrit par une constante thermodynamique $K^\circ(T)$, et qu'elle nous permet de connaître le sens d'évolution de la réaction et la composition du système à l'équilibre. Cependant, cette détermination à l'aide de tables n'est pas toujours faisable, on peut alors procéder à une détermination expérimentale.

II Détermination d'une constante d'acidité

1) Théorie

On considère la réaction suivante :

	$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
$A t=0$	c_i	<i>excès</i>	0	0
$A t_{eq}$	$c_i - x$	<i>excès</i>	x	x

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{eq}[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq} c^0} = \frac{x^2}{(c_i - x)c^0}$$

Loi de Kohlrausch : $\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COOH})x$

$$\left(\frac{\sigma}{\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{H_3O^+}} \right)^2 = K_A c^0 \left(c_i - \frac{\sigma}{\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{H_3O^+}} \right)$$

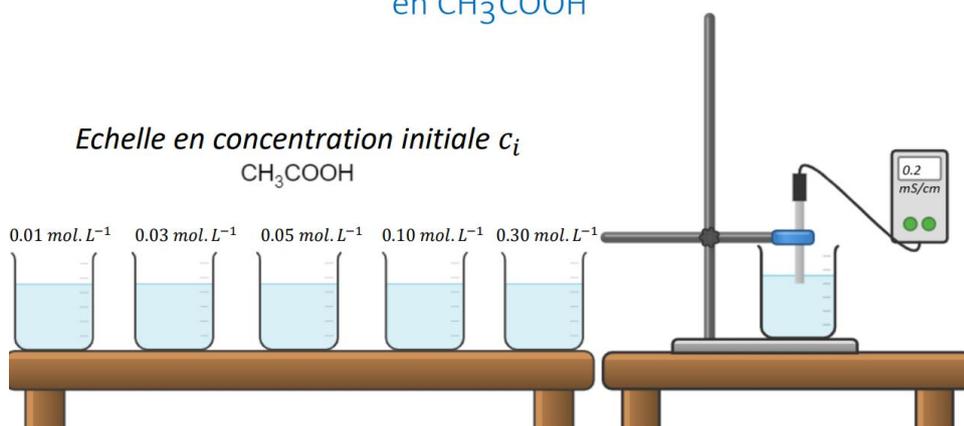
$$\underbrace{\left(\frac{\sigma}{\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{H_3O^+}} \right)^2}_y = K_A c^0 \underbrace{\left(c_i - \frac{\sigma}{\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{H_3O^+}} \right)}_x$$

A 25°C, $\lambda_{H_3O^+} = 34,9 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{CH_3COOH} = 4,1 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

En faisant varier c_i , et donc σ , on peut remonter à la valeur de K_A en traçant $y = f(x)$

2) Expérience

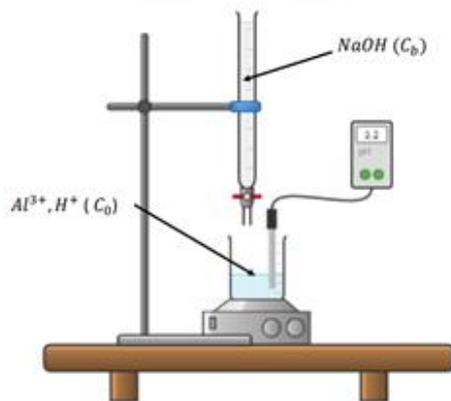
Mesure de la conductivité pour différentes concentrations initiales en CH_3COOH



Expérience (en direct) : faire une dilution pour avoir un nouveau point, en théorie $pK_a = 4,8$ à 25°C

III Constantes d'équilibre de l'aluminium

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

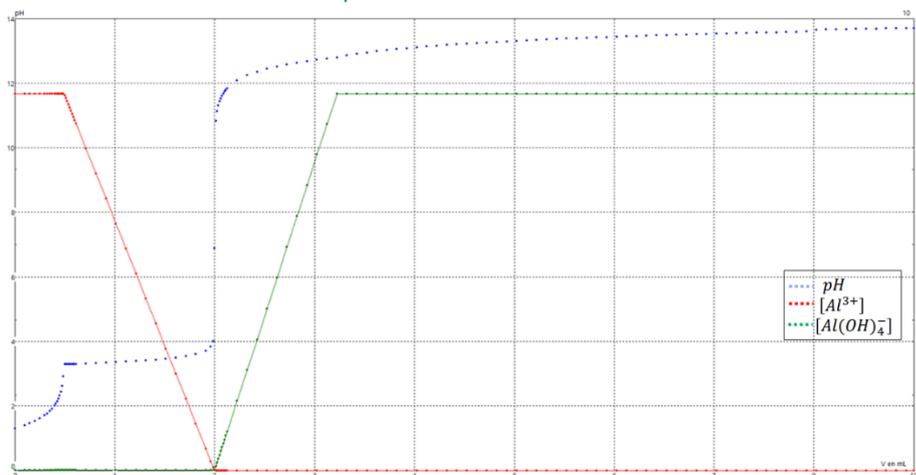


Données:

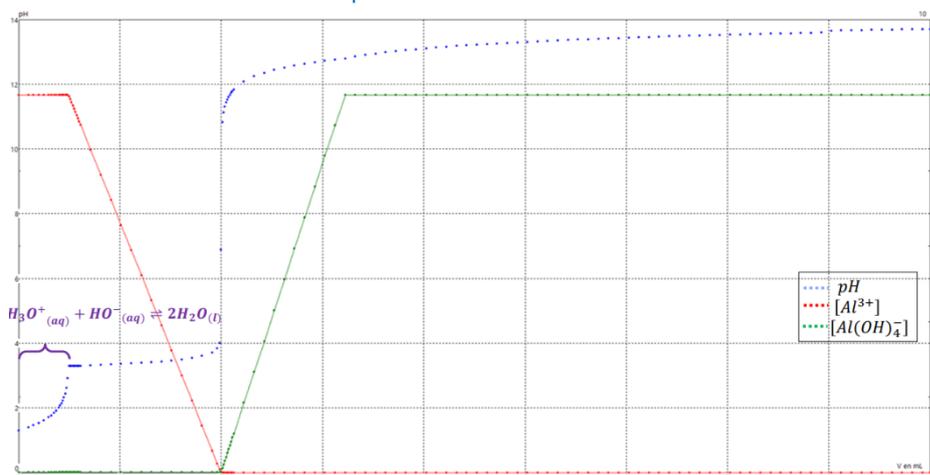
- Concentration de la soude, C_b :
 $C_b = 2,0 \text{ mol/L}$
- Concentration de Al^{3+} (et H^+) dans le bécher, C_0 :
 $C_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
- Volume du mélange du bécher, V_0 :
 $V_0 = 20,0 \text{ mL}$

On observe un point anguleux sur la courbe $\text{pH} = f(V)$

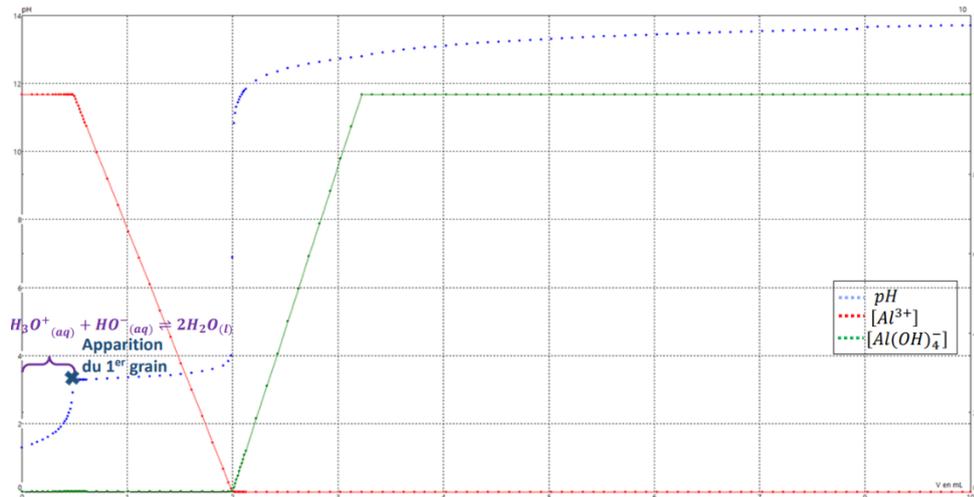
Simulation sur Dozzaqueux



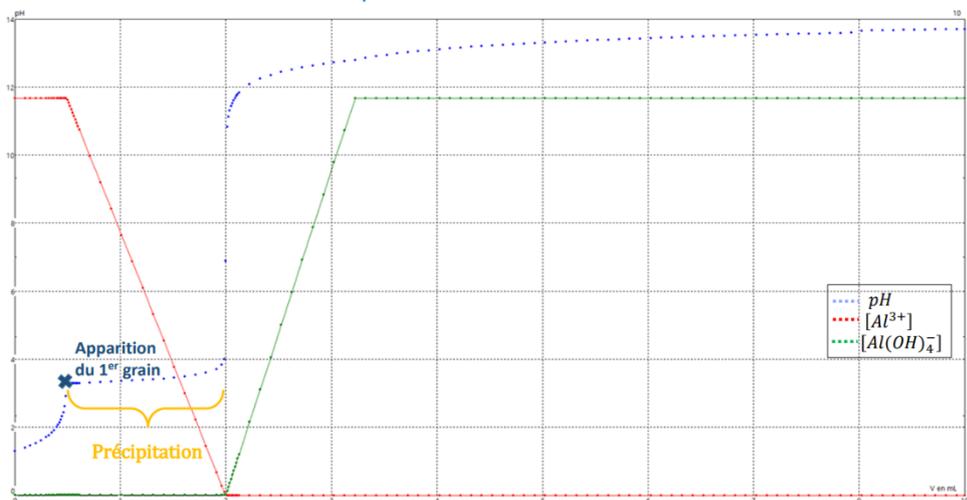
Simulation sur Dozzaqueux



Simulation sur Dozzaqueux



Simulation sur Dozzaqueux



1) Produit de solubilité

On a la réaction suivante : $\text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3\text{HO}^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$

$$K_s = \frac{[\text{Al}^{3+}]_{eq} [\text{HO}^{-}]_{eq}^3}{(c^0)^4}$$

On introduit le K_e :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} [\text{HO}^{-}]_{eq}}{(c^0)^2}$$

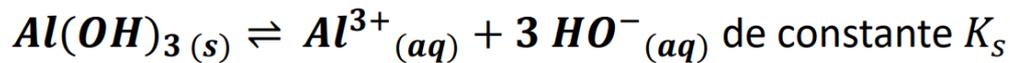
Ainsi :

$$pK_s = -\log \left(\frac{[\text{Al}^{3+}]_{eq}}{c^0} \right) + 3pK_e - 3pH$$

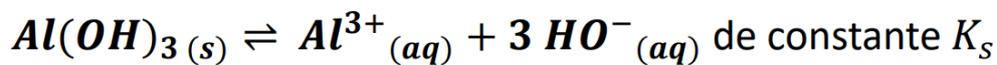
Apparition du précipité (1^{er} point anguleux) : $[\text{Al}^{3+}]_{eq} = [\text{Al}^{3+}]_0$, on lit alors le pH sur la courbe expérimentale. En théorie, $pK_s = 33,5$ à 25°C .

2) Formation du complexe $Al(OH)_4^-$

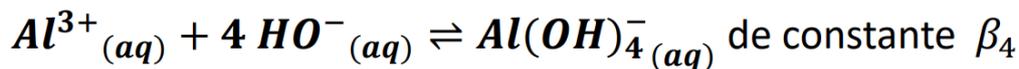
Réactions chimiques mises en jeu



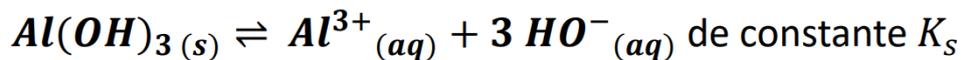
Réactions chimiques mises en jeu



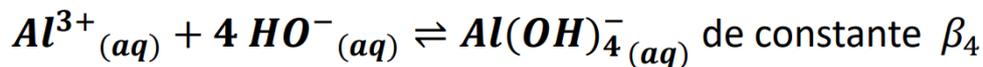
+



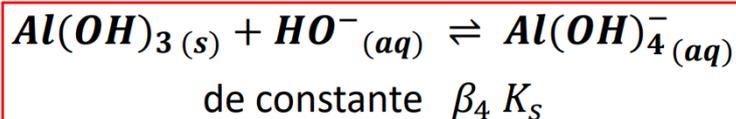
Réactions chimiques mises en jeu



+



=



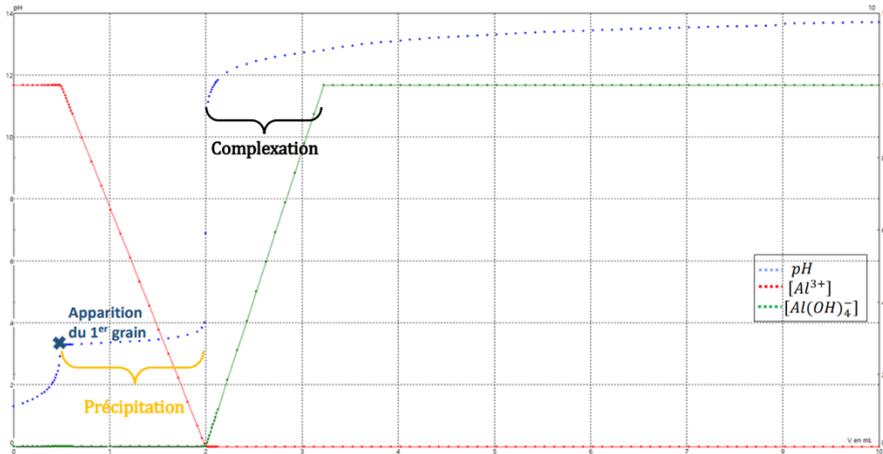
On a alors : $\beta_4 K_s = \frac{[Al(OH)_4^-]_{eq}}{[HO^-]_{eq}}$

Ainsi :

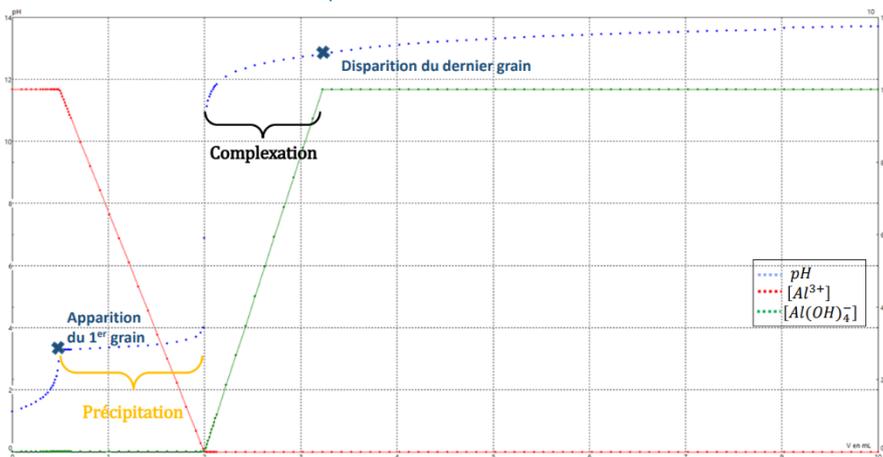
$$\log \beta_4 = \log \left(\frac{[Al(OH)_4^-]_{eq}}{c^0} \right) - pH + pK_e + pK_s$$

Disparition du précipité (2^e point anguleux) : on considère que $n(Al(OH)_4^-)_{eq} = n(Al^{3+})_0$, il n'y a plus de Al^{3+} et de $Al(OH)_3$, tout s'est transformé en $Al(OH)_4^-$. Puis, si on néglige la dilution, on peut dire que $[Al(OH)_4^-]_{eq} = [Al^{3+}]_0$, on lit alors le pH sur la courbe expérimentale. En théorie, $\log(\beta_4) = 33,4$.

Simulation sur Dozzaqueux



Simulation sur Dozzaqueux



Sources d'erreurs : température, lecture de la verrerie, point anguleux

Conclusion

Il existe d'autres méthodes de détermination expérimentales. En tout cas, il faut retenir que la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ est importante pour savoir dans quel sens évolue la réaction et pouvoir caractériser le système à l'équilibre, ce qui est primordial en industrie (par exemple pour savoir comment on peut influencer la réaction pour avoir ce qu'on veut à la fin) → ouverture sur la notion d'optimisation/stratégie de synthèse.

Questions

- Démonstration de $\Delta_r G \, d\xi \leq 0$
- Pourquoi on a en général $\lambda(H_3O^+) \gg \lambda(\text{ions})$?
- ➔ Échange facilité d'ions H^+ via les molécules d'eau (solvant)
- Comment fonctionne le conductimètre ?

Fonctionnement sonde du conductimètre

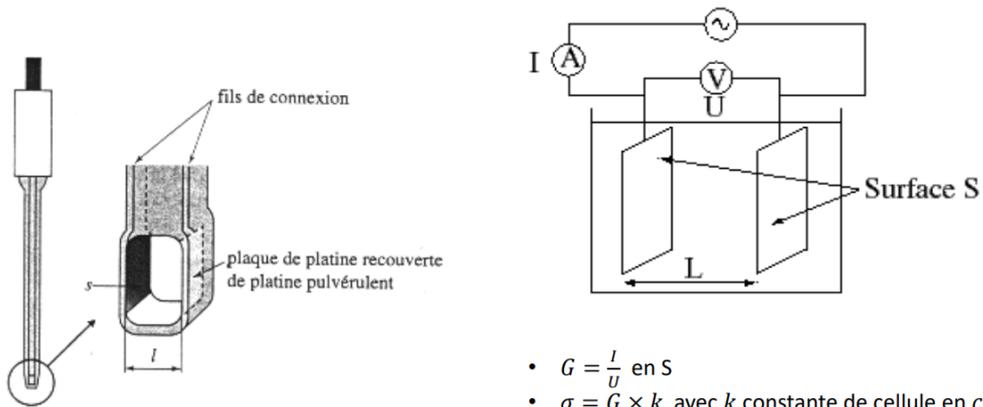


Schéma d'une cellule conductimétrique.

- $G = \frac{I}{U}$ en S
- $\sigma = G \times k$ avec k constante de cellule en cm^{-1}

- Qu'est-ce que la constante de cellule et quelle est son expression ?
- ➔ On peut définir $k = \frac{L}{S}$ avec S la surface des électrodes et L la distance entre les deux électrodes.