

LC20 : Détermination de constantes d'équilibre

GRZELKA Marion, BISOGNIN Rémi

31 octobre 2014

Table des matières

1	Introduction	1
2	Rappel sur les constantes d'équilibre	2
2.1	Affinité chimique et constante d'équilibre	2
2.2	Facteurs d'influence	3
2.3	Intérêt de la constante d'équilibre	3
3	Détermination d'un produit de solubilité, noté K_s, par méthode non destructive	3
3.1	Réaction étudiée : précipitation de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$	3
3.2	Détermination par pH-métrie	3
4	Détermination d'un pK_a par méthode non-destructive	6
4.1	Rappel de spectrophotométrie	6
4.2	Application au Bleu de BromoPhénol	7
5	Conclusion	10
6	Questions	10
7	Commentaires	10
8	Bibliographie	10

Niveau : Classes préparatoires

Prérequis : thermodynamique (notion d'affinité chimique, enthalpie libre standard de réaction, potentiel chimique), équilibre acido-basique, oxydoréduction, complexation, précipitation

1 Introduction

Si toutes les transformations chimiques conduisaient à la disparition des réactifs l'industriel serait heureux : il n'aurait qu'à mettre en contact les espèces réactives pour obtenir le produit désiré, en grande quantité, et le valoriser commercialement. Mais il existe des contraintes sur l'évolution naturelle d'un système chimique : même en attendant suffisamment longtemps, certaines molécules ne réagissent pas ensemble.

A la fin de cette leçon, nous serons capables de déterminer les constante d'équilibre, pour n'importe quelle réaction, à partir des tables thermodynamiques. La connaissance de la constante

d'équilibre nous permettra de prévoir la composition à l'état final de tous systèmes en équilibre thermodynamique.

2 Rappel sur les constantes d'équilibre

2.1 Affinité chimique et constante d'équilibre

Nous allons commencer par définir la constante d'équilibre à l'aide de l'affinité chimique A . L'affinité est définie comme l'opposée de l'enthalpie libre standard de réaction et peut donc être reliée aux potentiels chimiques μ (par définition du potentiel chimique) :

$$A = -\Delta_r G = -\sum \nu_i \mu_i \quad (1)$$

En thermodynamique, nous avons vu que le potentiel chimique pouvait être écrit comme :

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) \quad (2)$$

avec $\mu_i^\circ(T)$ potentiel chimique standard et a_i activité du constituant i .

On peut donc réécrire l'affinité chimique comme :

$$\begin{aligned} A &= -\sum \nu_i (\mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)) \\ A &= -\sum \nu_i \mu_i^\circ(T) - \sum \nu_i RT \ln(a_i) \\ A &= -\sum \nu_i \mu_i^\circ(T) - RT \ln(\prod a_i^{\nu_i}) \\ A &= A^\circ(T) - RT \ln Q_r \end{aligned}$$

avec l'affinité chimique standard : $A^\circ(T) = \sum \nu_i \mu_i^\circ(T)$ et le quotient réactionnel : $Q_r = \prod a_i^{\nu_i}$

À l'équilibre : l'enthalpie libre est minimale : $-A = \Delta_r G = 0$

D'où

$$A^\circ = RT \ln K^\circ \quad (3)$$

avec K° la constante thermodynamique d'équilibre.

Donc :

$$K^\circ = Q_{r, \text{éq}} = \prod a_{i, \text{éq}}^{\nu_i} \quad (4)$$

C'est la **loi d'action des masses** qui a été posée en 1867 par **Guldberg et Waage**.

On peut également écrire 3 sous la forme plus utilisée :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G(T)}{RT}\right) \quad (5)$$

D'après la dernière définition, on remarque que K° est toujours positive. C'est bien cohérent avec le fait qu'on fait des produits de concentrations et pressions partielles. Cependant, suivant la valeur de $\Delta_r G$ comparée à RT , K° peut prendre une valeur très importante ($\geq 10^{15}$) ou faible (≤ 1). La constante d'équilibre peut aussi prendre des valeurs très importante ou très faible selon le sens aller ou retour de la réaction.

Exemples :

autoprotolyse de l'eau $K_e = 10^{-14}$ à 25°C pile Daniell $K^\circ = 10^{37}$

Remarques :

Dans la suite de cette leçon nous ne nous intéresserons qu'à des solutions à solutés infiniment dilués. Nous assimilerons donc les activités chimiques des réactifs à leurs concentrations.

2.2 Facteurs d'influence

D'après 3, la constante d'équilibre dépend de l'enthalpie libre de réaction, caractéristique de la réaction. Donc K° est donc caractéristique d'une réaction.

La dépendance de K° avec la température est double avec $\frac{1}{RT}$ et $\Delta_r G(T)$ ce qui fait que cette dépendance n'est pas simple a priori. C'est pourquoi il est toujours précisé dans les tables de données la constante d'équilibre à une température T . Elle est généralement donnée à 25°C.

Utilisation de ChimGéné pour montrer la dépendance en température

Dans le module thermo de ChimGéné, nous avons regardé l'influence de la température sur la constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Nous avons tracé la courbe K° en fonction de T .

2.3 Intérêt de la constante d'équilibre

On peut montrer que l'on peut prévoir le sens d'évolution d'un système en comparant la constante d'équilibre et le quotient de réaction (sens direct vs sens indirect).

De plus, on peut voir si une réaction va être thermodynamiquement favorisée ou pas suivant la valeur de K° .

On peut caractériser tout équilibre de réaction grâce à sa constante d'équilibre, id est, connaître toutes les concentration des espèces à l'équilibre. Nous avons déjà rencontré 4 grands types de constantes d'équilibre : constante d'acidité K_a , produit de solubilité K_s , de complexation K_f et K_d et les constantes d'équilibre d'oxydo-réduction.

Nous nous concentrerons dans la suite sur 2 types de constantes : K_s et K_a

3 Détermination d'un produit de solubilité, noté K_s , par méthode non destructrice

3.1 Réaction étudiée : précipitation de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$



Réaction caractérisée par $K_s = [Al^{3+}]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}}^3$. La constante d'équilibre de cette réaction est $\frac{1}{K_s}$.

Pour trouver K_s , il nous faut donc connaître les concentrations de Al^{3+} et HO^- .

Nous remarquons que les ions hydroxydes HO^- sont échangés dans cette réaction, donc nous pouvons faire un suivi pH-métrique de la réaction.

3.2 Détermination par pH-métrie

On peut écrire :

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (7)$$

$$pH = -\log\left(\frac{K_e}{[HO^-]}\right) \quad (8)$$

$$pH = pK_e - \frac{1}{3}pK_s - \frac{1}{3}\log[Al^{3+}]_{\text{éq}} \quad (9)$$

Faire un tableau d'avancement

Protocole :

expérience dans Le Maréchal, Chimie expérimentale 1.

$$[Al^{3+}]_{\text{éq}} = \frac{CV}{3C_0V_0} \quad (10)$$

On peut donc, par suivi pH-métrique, déterminer le pK_s de la réaction. On va tracer $pH = f([Al^{3+}])$.

$$pK_{s,\text{attendu}} = 33 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

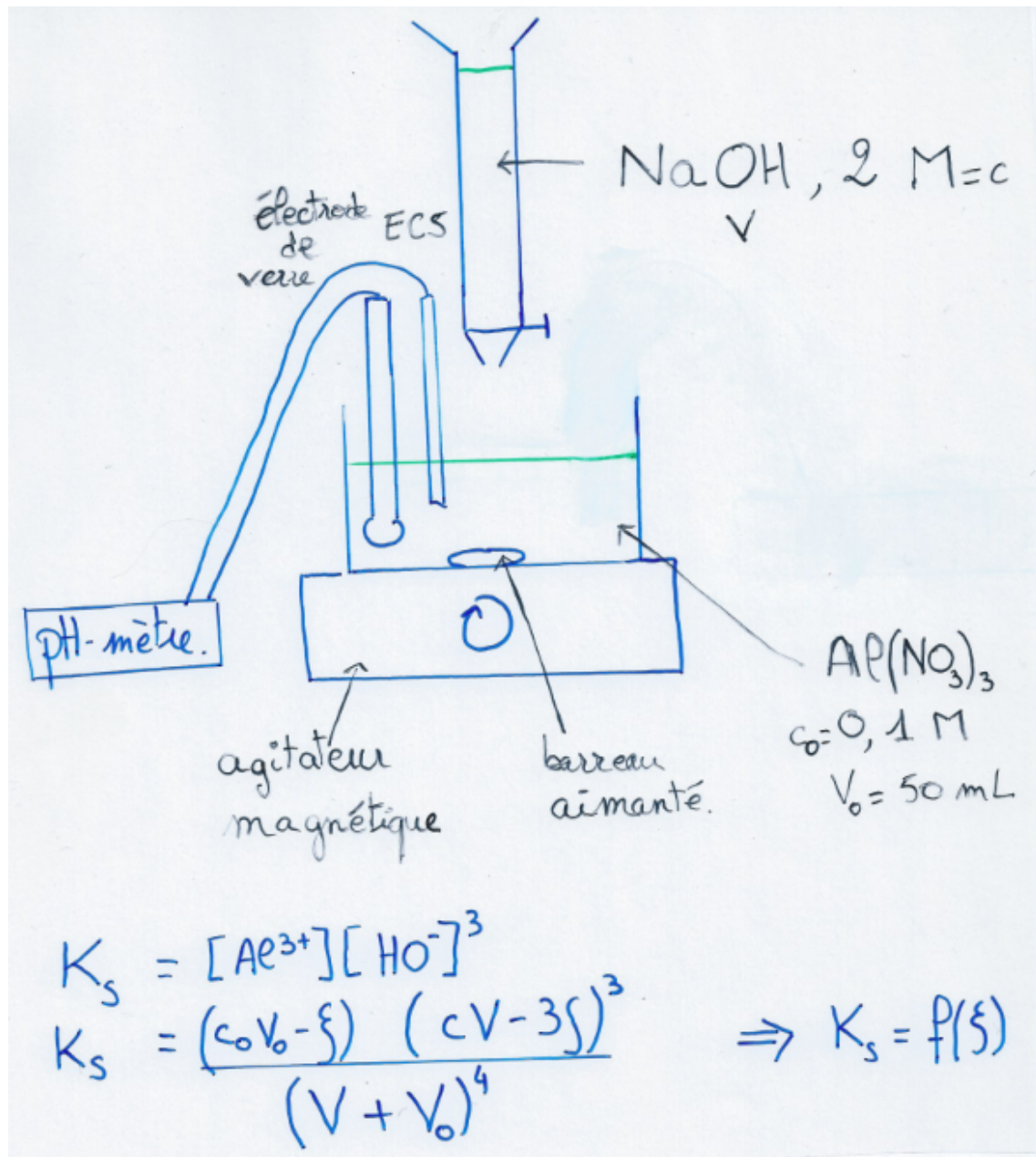
Résultats expérimentaux :

Nous avons acidifié la solution au départ lors de notre préparation, ce que déplace le volume équivalent.

Nous trouvons $pK_{s,\text{expérimental}} = 3 \times 14 - 3 \times \text{ordonnée} - \text{origine} = 31.54$ à 20°C . La différence peut s'expliquer par la différence de température, par un ajustement de courbe pas assez précis...

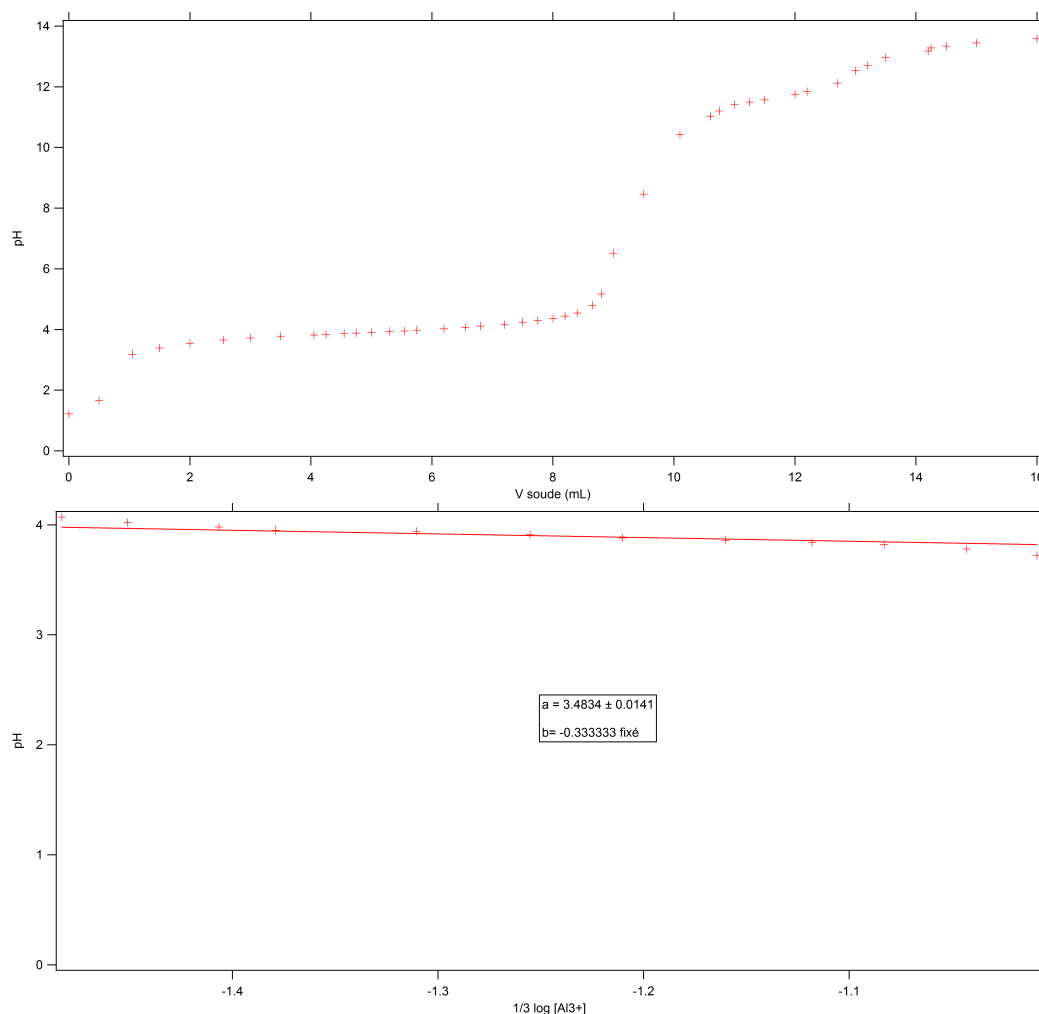
Limite à cette méthode :

Cette méthode n'est pas applicable pour toutes les réactions. Il faut qu'il est une variation de la concentration en ions H_3O^+ ou HO^- au cours du titrage, donc qu'il est des ions H_3O^+ ou HO^- mis en jeu dans la réaction.



$$K_s = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3$$

$$K_s = \frac{(c_0 V_0 - \xi)(cV - 3\xi)^3}{(V + V_0)^4} \Rightarrow K_s = f(\xi)$$



4 Détermination d'un pKa par méthode non-destructive

4.1 Rappel de spectrophotométrie

Définition de l'absorbance :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (11)$$

La loi de Beer-Lambert relie absorbance et concentrations :

$$A = \sum \epsilon_i(\lambda) l [i] \quad (12)$$

avec ϵ_i coefficient d'absorption molaire de l'espèce i qui dépend entre autres de la longueur d'onde λ à laquelle on travaille, l la longueur de la cuve et $[i]$ la concentration en espèce absorbante i .

Pour déterminer les constantes d'équilibre, on veut connaître les concentrations des espèces à l'équilibre. Il faut donc qu'on puisse remonter de l'absorbance à la concentration. Ceci est possible quand l'absorbance des réactifs et des produits est différente.

En pratique, il faut pouvoir choisir une longueur d'onde λ telle que le coefficient d'absorption molaire soit négligeable pour une forme devant l'autre.

4.2 Application au Bleu de BromoPhénol

Notations : forme acide ICH

forme basique IC^-

pourcentage de forme acide d'indicateur coloré $x = \frac{[ICH]}{[IC]_0}$

Equation de réaction :



Protocole : **expérience dans Le Maréchal, Chimie expérimentale 1.**

On a préparé une solution mère avec une masse $m=10$ mg de bleu de bromophénol dans 10 mL d'éthanol et 550mL d'eau. On a ensuite divisé cette solution dans 2 fioles jaugées de 250 mL. Dans l'une on a rajouté 1mL d'acide chlorhydrique 2 mol.L-1, dans l'autre 1 mL de soude 2 mol.L-1.

On a donc 2 solution à même concentration en BBP mais à pH différents. Nous avons ensuite réalisé une échelle de teintes en mélangeant ces 2 solutions. On ne fait pas varier la concentration de BBP en solution mais seulement le pH.

ATTENTION : avec ce protocole, on sature le spectrophotomètre... Il faut diluer par 2 au moins la solution mère !

Théorie :

Pour toute longueur d'onde, on a :

$$A = \epsilon_{acide}(\lambda)l[ICH] + \epsilon_{basique}(\lambda)l[IC^-]$$

$$A = \epsilon_{acide}(\lambda)lx[IC]_0 + \epsilon_{basique}(\lambda)(1-x)[IC]_0$$

$$A = A_{acide}x + A_{basique}(1-x)$$

Or on veut mesurer la constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[IC^-]_{\text{éq}}[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[ICH]_{\text{éq}}}$$

$$K_a = \frac{(1-x)[H_3O^+]}{x}$$

$$\text{Donc on peut écrire : } xA + (1-x)A = A_{acide}x + A_{basique}(1-x)$$

$$\text{càd } \frac{x}{(1-x)} = \frac{A - A_{basique}}{A - A_{acide}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{K_a}$$

D'où :

$$pK_a - pH = \log\left(\frac{A - A_{basique}}{A - A_{acide}}\right) \quad (14)$$

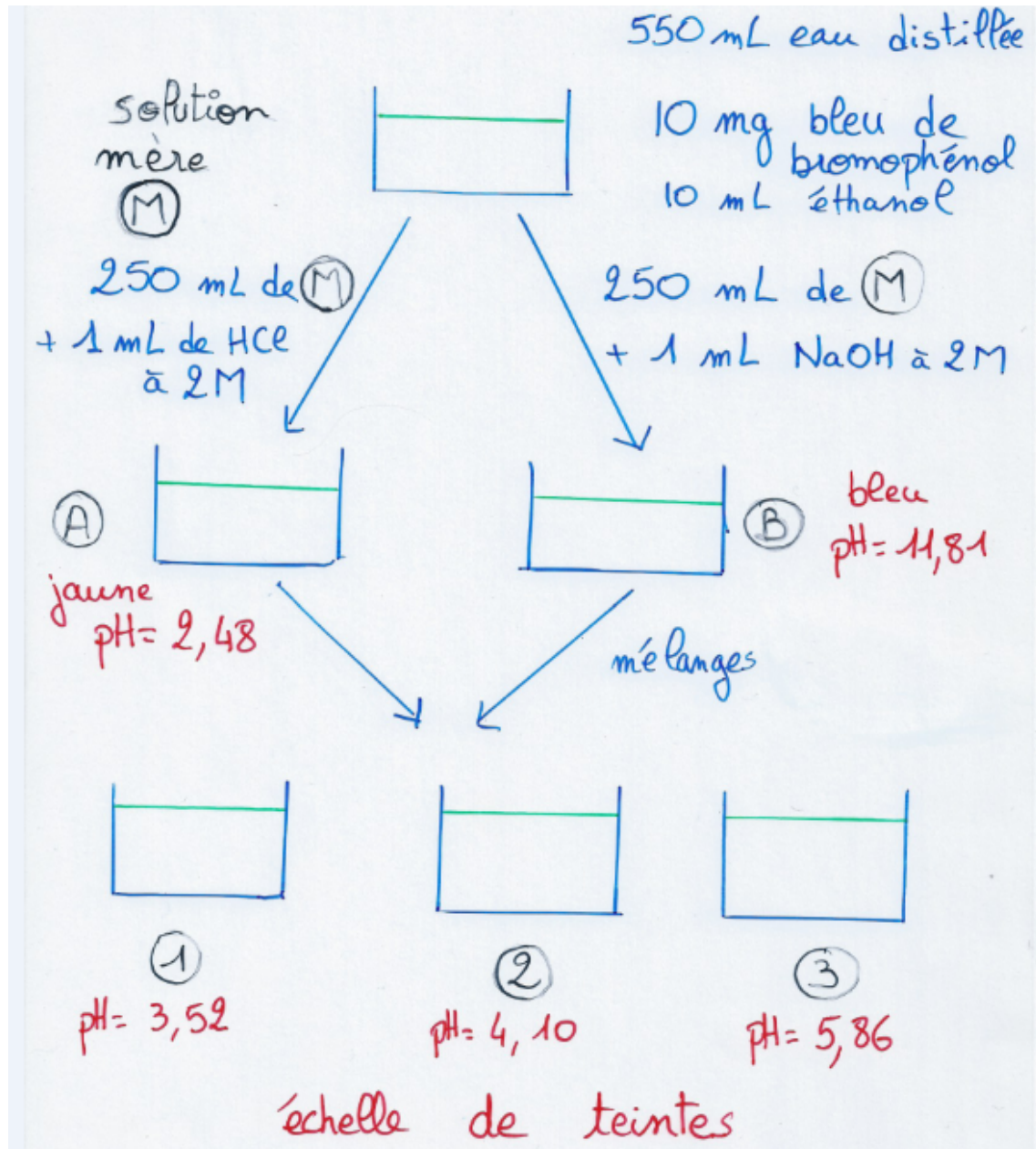
Résultats expérimentaux :

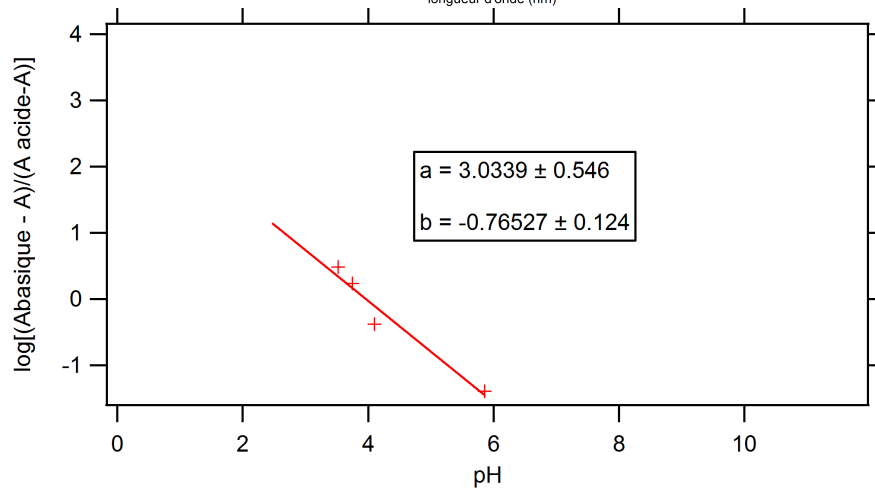
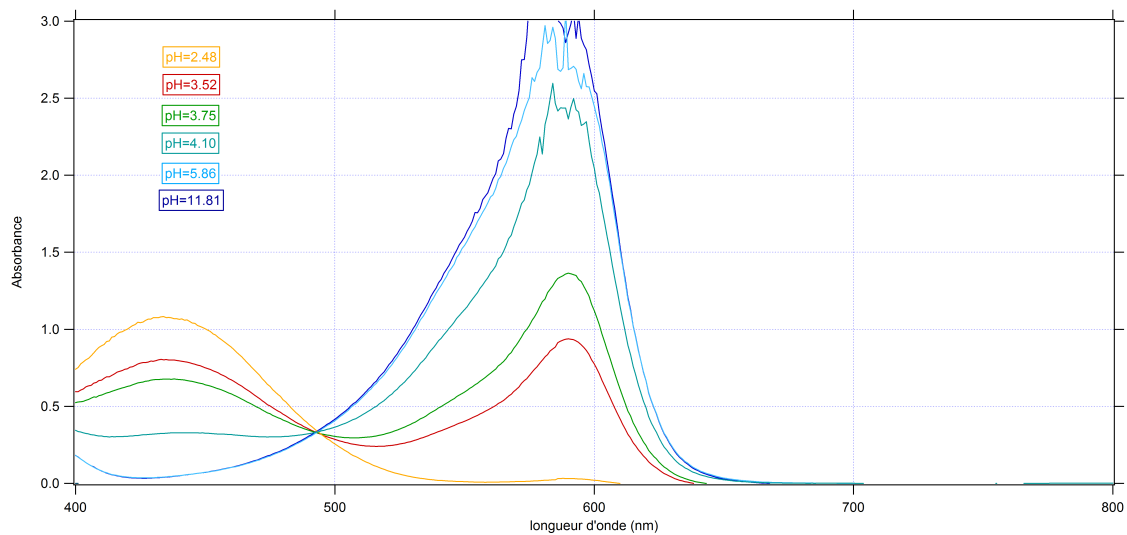
Nous avons trouvé $pK_{a, \text{expérimental}} = 3.03$ à 20°C . Or $pK_{a, \text{attendu}} = 3.8$ à 25°C .

La différence peut s'explique par la différence de température, mais surtout par manque de points pour l'ajustement de courbe.

Faire une belle échelle de teinte mais surtout plusieurs solutions de pH différents. Une mesure d'absorbance ne prend pas beaucoup de temps. Peut être essayer d'autres longueurs d'onde que celle choisie à 560 nm.

La pente de la droite n'est pas de -1 . Ceci peut être dû au fait que nous n'avons pas pris en compte les coefficients d'activité des espèces.





5 Conclusion

On aurait pu présenter d'autres équilibres avec d'autres constantes d'équilibres et d'autres méthodes.

6 Questions

- Est-ce que tu connais d'autres constantes d'équilibre ?
toutes les réactions chimiques... Donc réaction de chimie organique comme l'estérification, la saponification...
- Comment connais-tu le temps qu'il faut attendre entre chaque point pour ton dosage ?
On attend que le pH-mètre se stabilise. On est alors à l'équilibre.
- tu nous dit que tu atteints une équivalence ? Tu crois que c'est en adéquation avec une leçon sur les équilibres ?
ambiguïté équilibre et équivalence pour des dosages (réaction TOTALE...)
- Quelle est la forme du solide d'hydroxyde d'aluminium ?
Ce n'est pas un cristal (car pas de maille) mais un solide amorphe.

7 Commentaires

- Possibilité d'aller un peu plus vite sur la première partie, mais pas trop, car il faut quand même prendre du temps pour bien redéfinir la constante d'équilibre.
- Parler de réaction aller et retour qui change la constante d'équilibre de grande à petite car on a juste l'inverse.
- attention à l'emploi de la flèche/double flèche
- **Exemple de réaction organique avec un équilibre simple : l'estérification et l'hydrolyse : acide + alcool \rightleftharpoons ester + eau , faite dans Le maréchal, Chimie expérimentale, tome 2.**
Sur le problème totale/équilibre l'estérification est mieux car réaction non totale.
il existe aussi un exemple dans Actualité Chimique avec du thiocyanate

8 Bibliographie

- RIBEYRE Tristan, *Chimie PC/PC* Tout-en-un 2ième année*, édition De Boeck. Utile pour l'introduction et la première partie.
- LE MARECHAL, *Chimie expérimentale 1*