

LC20 : Détermination de constantes d'équilibre

Thomas Jalabert - Nicolas Fabre
23 octobre 2015

Prérequis

Thermodynamique chimique (expression du potentiel chimique, notion de grandeurs standards de réaction), réactions acide-base, d'oxydoréduction, de précipitation, de complexation.

Messages

On explique d'abord comment déterminer les constantes d'équilibre à partir des tables thermodynamiques puis on présente plusieurs méthodes expérimentales de détermination de différentes constantes d'équilibre.

Grâce aux constantes d'équilibre on peut prévoir l'évolution d'une réaction chimique. Néanmoins une réaction peut être cinétiquement bloquée.

Plan

I) Rappels sur l'équilibre chimique

1) Évolution thermodynamique

À partir des deux principes de la thermodynamique appliqués à un système fermé, en contact avec un thermostat aux température et pression T_e et P_e établir :

$$dG = VdP - SdT + \delta Q(1 - \frac{T}{T_e}) + (1 - \frac{P}{P_e})dV - TS_{creee}$$

D'autre part, puisque $G(T,P,\xi) : dG = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi$

En déduire qu'entre deux états d'équilibre on a :

$$\Delta_r G d\xi = -TS_{creee}$$

2) Affinité chimique et constante d'équilibre

Définir l'affinité chimique. Attention s'attendre à la question : quel intérêt de définir l'affinité comme étant simplement l'opposé de $\Delta_r G$? On considère souvent en chimie des évolutions à température et pression constante. Or :

$$\begin{aligned} -A = \Delta_r G &= (\frac{\partial G}{\partial \xi})_{T,P} = (\frac{\partial F}{\partial \xi})_{T,V} = (\frac{\partial H}{\partial \xi})_{S,P} = (\frac{\partial U}{\partial \xi})_{S,V} \\ \Delta_r G &= (\frac{\partial G}{\partial \xi})_{T,P} \neq \Delta_r F = (\frac{\partial F}{\partial \xi})_{T,P} \neq \Delta_r H = (\frac{\partial H}{\partial \xi})_{T,P} \neq \Delta_r U = (\frac{\partial U}{\partial \xi})_{T,P} \end{aligned}$$

Il s'avère donc que G est le seul potentiel thermodynamique dont la grandeur standard de réaction "nous intéresse" et est reliée directement au potentiel chimique (aux variations de quantités de matière à T et P constants). L'affinité chimique correspond à la "chaleur non compensée" molaire (qui n'est pas échangée avec l'extérieur et qui participe donc à la réaction chimique) car pour une transformation à volume constant :

$$dU = TdS - PdV - Ad\xi = \delta Q \Rightarrow Ad\xi = TdS - \delta Q$$

Définir le quotient réactionnel Q_r , développer l'affinité chimique en fonction du potentiel chimique et montrer que l'on a $Q_r^{eq} = K^o$ avec K^o défini comme :

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

3) Conséquences

- Dépendance de K^o en la température et la réaction.
- La constante de la réaction inverse est l'inverse de celle de la réaction directe.
- A permet de prévoir le sens de la réaction (parler de $Ad\xi > 0$ ou $A = RT \ln\left(\frac{K^o}{Q_r}\right)$)
- K^o renseigne sur les activités des constituants à l'équilibre.
- $K^o > 0$ et sa valeur par rapport à 1 indique si la réaction est favorisée ou non (signe de $\Delta_r G^o$, compétition entre énergie et entropie)

II) Détermination du pKa de l'Hélianthine

Il s'agit de déterminer le pKa d'un indicateur coloré par suivi ph-métrique. Il faut doser la forme acide par une base forte car le pKa attendu (3.4) est inférieur à 7. Il faut acidifier la solution en dessous de ce pKa pour avoir un bon saut de pH.

Remarque : le jury semble bien aimer la spectrophotométrie. De plus, si vous faites déjà de la pH-métrie dans une autre manip, ça change. Néanmoins, il faut manipuler plus d'instruments pendant la préparation et la leçon, donc à voir. En tout cas il est possible de déterminer le pKa à partir de l'absorbance, il y a un TP de début d'année sur le sujet, et c'est développé dans le poly de J. Piard "Les méthodes de dosage".

III) Détermination du produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium et de la constante de complexation du tetrahydroxoaluminate

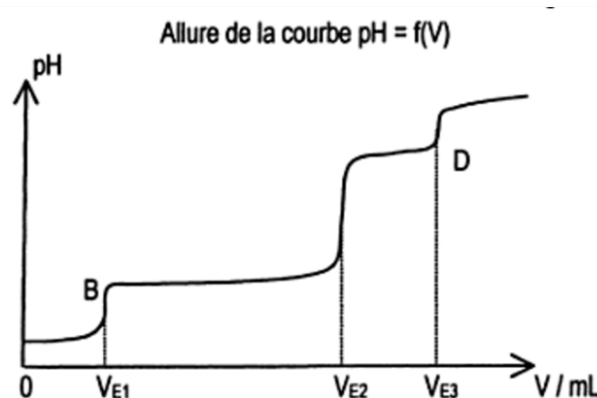
1) Suivi ph-métrique

Il faut doser des ions aluminium par de la soude. Suivant la concentration utilisée, on peut voir ou non le point anguleux (VE1) correspondant à l'apparition du précipité. Si non, on peut le déterminer avant le saut de pH en faisant un tableau d'avancement. Il y a ensuite un plateau puis un second point anguleux (VE3), correspondant à la disparition du précipité, remplacé par le complexe tetrahydroxoaluminate.

2) Pile de concentration

On réalise une pile avec un pont salin, deux lames d'aluminium, un voltmètre et deux béchers contenant des ions aluminium à la même concentration. Vérifier que le voltmètre indique une tension nulle (écrire la formule de Nernst).

Ajouter de la soude dans un des béchers. Pas trop pour ne pas former le complexe $Al(OH)_4^-$ mais suffisamment pour former le précipité. Mesurer la tension et le pH dans le compartiment où s'est effectuée la réaction et en déduire K_s , e étant la tension aux bornes de la pile : $e = 0.02 \log([Al^{3+}]_{initial}) - 0.02 \log\left(\frac{K_s}{[OH^-]^3}\right)$



Questions du correcteur

- Dans l'industrie, cherche-t-on à travailler proche de l'équilibre, et à essayer de le déplacer ? Non, c'est l'aspect cinétique qui est important.

- Pourquoi introduit-on l'affinité chimique? A quoi sert le signe moins? Peut-on définir l'affinité chimique avec d'autres fonctions thermodynamiques? Oui, elle décrirait l'évolution avec d'autres variables d'états fixées, d'où son introduction (en plus de rendre les signes positifs pour les évolutions dans le sens direct)
- Différence entre solide cristallin et précipité (liaisons dans les complexes et les solides)?
- Expliquer les différents points anguleux en pH-métrie (disparition/apparition d'un précipité, saut de pH).

Remarques du correcteur

- Une réaction de chimie organique est envisageable, et serait appréciée. Par exemple une estérification avec suivi conductimétrique (cf LE MARECHAL).
- Pour le dosage de l'hélianthine (ou autre), les couleurs et la spectrophotométrie c'est mieux (plus apprécié).
- Pour le repérage du volume équivalent lors du dosage d'un acide faible, on peut utiliser la méthode de Gran. (poly de J. Piard)
- De manière générale, s'entraîner à bien maîtriser quelques expériences et à les présenter sous divers aspects dans différentes leçons.

Bibliographie

LE MARECHAL

Votre livre de chimie de prépa préféré pour la première partie