

COMPTE RENDU DE LEÇON DE CHIMIE

-

PRÉPARATION À L'AGRÉGATION DE PHYSIQUE DE L'ENS PARIS-SACLAY

BENHAMOU-BUI Benjamin  
PLO Juliette

Leçon n° 20

---

## Détermination de constantes d'équilibre

---



Présenté par Juliette

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Objectifs de la leçon</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Plan de la leçon</b>	<b>2</b>
2.1	Introduction . . . . .	2
2.2	Importance de la constante d'équilibre . . . . .	2
2.2.1	Loi de Guldberg et Waage . . . . .	2
2.2.2	Sens d'évolution d'une réaction . . . . .	2
2.2.3	Détermination d'une constante à l'aide de tables . . . . .	3
2.3	Détermination de la constante d'acidité du couple $CH_3COOH/CH_3COO^-$ : . . . . .	3
2.3.1	Théorie . . . . .	3
2.3.2	Expérience . . . . .	4
2.4	Détermination de constantes d'équilibre de l'Aluminium . . . . .	4
2.4.1	Produit de solubilité . . . . .	4
2.4.2	Constante de formation du complexe $Al(OH)_4^-$ . . . . .	4
2.5	Conclusion . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Questions/Remarques</b>	<b>5</b>

# 1 Objectifs de la leçon

Niveau : CPGE (2eme année)

Pré-requis :

- Thermodynamique, thermochimie, loi de Hess
- Définition du quotient Réactionnel
- Principe d'un dosage
- Acide/Base
- Solubilité
- Complexation

Les objectifs disciplinaires de cette leçon sont :

- savoir prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique
- savoir utiliser des tables pour calculer une constante d'équilibre à l'aide de l'enthalpie libre de réaction
- savoir déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues
- exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre.

## 2 Plan de la leçon

### 2.1 Introduction

Durant leurs cursus, les élèves rencontrent plusieurs fois ce genre de données (tableau avec des valeurs de  $K_a$ ,  $\beta$ , 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.

### 2.2 Importance de la constante d'équilibre

#### 2.2.1 Loi de Guldberg et Waage

Par thermochimie on a  $\Delta_r G = \sum \mu_i(P, T) \nu_i$  avec  $\nu_i$  = coeff stochio algébrique et on a  $\mu_i(P, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$   
→ on remplace dans la formule de  $\Delta_r G$  et on trouve :

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

A l'équilibre, on a  $\Delta_r G = 0$ , on trouve alors  $0 = \Delta_r G^0(T) + RT \ln(Q_{eq})$

A l'équilibre, le quotient réactionnel tend vers une constante thermodynamique, qui dépend uniquement de T :

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

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")

#### 2.2.2 Sens d'évolution d'une réaction

On réécrit  $\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q}{K^0(T)}\right)$  et on a par la thermo le critère suivant :  $\Delta_r G d\xi \leq 0$ , d'où :

- si  $\Delta_r G < 0 \Rightarrow Q < K^0(T) \Rightarrow$  sens direct
- si  $\Delta_r G > 0 \Rightarrow Q > K^0(T) \Rightarrow$  sens indirect
- si  $\Delta_r G = 0 \Rightarrow Q = K^0(T) \Rightarrow$  équilibre chimique

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

### 2.2.3 Détermination d'une constante à l'aide de tables

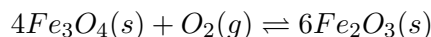
On vient de trouver une nouvelle expression de la constante d'équilibre :  $K^0(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$

Avec thermochimie, on a  $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$

Par loi de Hess :  $\Delta_r H^0(T) = \sum \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$  Par définition :  $\Delta_r S^0(T) = \sum \nu_i \Delta S_{m,i}^0(T)$

Or les valeurs de  $\Delta_f H_i^0(T)$  et  $\Delta S_{m,i}^0(T)$  sont tabulées, on peut donc remonter à la valeur de  $K^0(T)$ .

Exemple :



1) Détermination de  $K^0(T)$  :

On trouve avec valeurs tabulées (cf diaporama)  $\Delta_r H^0(300K) = -500 \text{ kJ/mol}$  et  $\Delta_r S^0(300K) = -260 \text{ J/K/mol}$  et  $K^0(T) = 3.10^{-73}$

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

$$K^0(T) = \frac{p^0}{p(O_2)_{eq}} \Rightarrow \underline{p(O_2)_{eq} = 0,3.10^{-73} \text{ bar}}$$

3) Quel sens d'évolution ?

Initialement  $4Fe_3O_4$  à l'air ambiant, donc on est à pression atmosphérique donc  $p(O_2)_i = p^0$ , donc  $Q_i = 1$ .

On a alors  $Q_i < K^0(T) \Rightarrow$  sens d'évolution direct

**Ccl :** on vient de montrer que l'équilibre d'une réaction est décrit par une constante thermodynamique  $K^0(T)$ , 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 tjrs faisable, on peut alors procéder à une détermination expérimentale.

## 2.3 Détermination de la constante d'acidité du couple $CH_3COOH/CH_3COO^-$ :

### 2.3.1 Théorie

On considère la dissociation de l'acide éthanóïque dans l'eau :

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

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

à 25°C,  $\lambda_{H_3O^+}^0 = 34.9 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$  et  $\lambda_{CH_3COO^-}^0 = 4.1 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$ .

En faisant varier  $c_i$  et donc  $\sigma$ , il est possible de remonter à la valeur de  $K_A$  avec la pente en traçant  $y=f(x)$  avec  $y = \left( \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{CH_3COO^-}^0} \right)^2$  et  $x = \left( c_i - \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{CH_3COO^-}^0} \right)$

### 2.3.2 Expérience

→ slide avec protocole : échelle de concentration  $c_i = [0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3] \text{ mol/L}$

→ manipulation en direct : dilution pour avoir un nouveau point  $c_i = 0.15 \text{ mol/L}$

En direct, le conductimètre a mis du tps à se stabiliser, donc j'ai pris la valeur de la préparation, on trouve  $pK_A = 4.9$  et  $pK_{A, \text{table}} = 4.8$  à 25°C.

## 2.4 Détermination de constantes d'équilibre de l'Aluminium

→ slide présentant l'expérience : titrage par suivi pH-métrique des ions  $Al^{3+}$  par soude

On va retenir qu'un point anguleux sur une courbe  $pH=f(V)$  : apparition/disparition d'un précipité

### 2.4.1 Produit de solubilité

On a  $Al^{3+} (aq) + 3HO^- (aq) \rightleftharpoons Al(OH)_3 (s)$

$$K_s = \frac{[Al^{3+}]_{eq}[HO^-]_{eq}^3}{(c^0)^4} \text{ et on introduit } K_e = \frac{[H_3O^+]_{eq}[HO^-]_{eq}}{(c^0)^2}$$

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

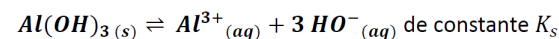
• Apparition du précipité (1er pt anguleux) on considère  $[Al^{3+}]_{eq} = [Al^{3+}]_0$ .

On lit alors sur la courbe expérimentale du titrage  $pH(1er \text{ pt anguleux}) = 3.8 \pm 0.1 \rightarrow pK_{s, \text{exp}} = 31.9 \pm 0.3$   
et  $pK_{s, \text{tab}} = 33.5$  à 25°C.

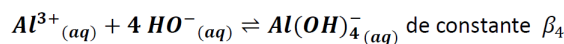
### 2.4.2 Constante de formation du complexe $Al(OH)_4^-$

Dans le bécher, on a par la suite :  $Al(OH)_3 (s) + HO^- (aq) \rightleftharpoons Al(OH)_4^- (aq)$

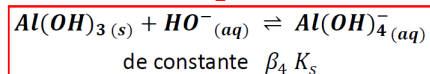
On fait apparaître une combinaison linéaire :



+



=



On a alors  $\beta_4 K_s = \frac{[Al(OH)_4^-]_{eq}}{[HO^-]_{eq}}$  et en faisant la même méthode que précédemment on obtient :

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

• Disparition du précipité (2ème point anguleux) on considère  $n(Al(OH)_4^-)_{eq} = n(Al^{3+})_0$  il n'y a plus de  $Al^{3+}$  et  $Al(OH)_3$ , 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 sur la courbe expérimentale du titrage pH(2ème pt anguleux) =  $11.2 \pm 0.3 \rightarrow \log \beta_{4,exp} = 33.4 \pm 0.6$   
et  $\log \beta_{4,tab} = 33.3$  à  $25^\circ C$ .

On trouve des valeurs satisfaisantes !! sources d'erreurs : on était pas à la même température ( $T_{labo} = 19^\circ C$ ), lecture verrerie pdt le titrage puis point anguleux pas très net ! changer les concentrations de l'expérience pour avoir de meilleurs résultats.

## 2.5 Conclusion

Il existe d'autres méthodes de détermination expérimentales. En tout cas, il faut retenir que la constante d'équilibre  $K^0(T)$  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 ex pour savoir comment on peut influencer la réaction pour avoir ce qu'on veut à la fin  $\rightarrow$  ouverture sur la notion d'optimisation/stratégie de synthèse.

## 3 Questions/Remarques

- démonstration de l'inégalité  $\Delta r G d\xi \leq 0$
- on a  $\Delta r H^0(T)$  et  $\Delta r S^0(T)$  qui dépendent de T ? non on considère approximation Ellingham.
- dérivée de  $\Delta r H$  par rapport à T ?
- pourquoi  $\Delta f H^0(O_2(g)) = 0$  ?  $O_2(g)$  état standard de référence de l'élément O.
- pourquoi on a en général  $\lambda_{H_3O^+}^0 \gg \lambda_{ion}^0$  ? échange facilité des  $H^+$  via les molécules d'eau (solvant).
- comment marche conductimètre ?
- qu'est ce que la constante de cellule ? et quelle est son expression ? on peut définir  $k = \frac{L}{S}$  avec S surface des électrodes, et L = distance entre les 2 électrodes, k en  $m^{-1}$ .
- ATTENTION !! aux chiffres significatifs pour les concentrations, il faut garder à l'esprit qu'un titrage, c'est précis !!!
- Pour avoir meilleur pt anguleux, on peut essayer peut-être  $[Al^{3+}]_0 = 0.050$  mol/L d'un volume  $V = 100$  mL et  $[HO^-] = 0.50$  mol/L.