

LC 20 : Détermination de constantes d'équilibre

Armél JOUAN, Géraud DUPUY

Niveau : CPGE

Prérequis :

- La thermodynamique, thermochimie, loi de Hess
- Définition du quotient de réaction
- Principe d'un dosage
- Acide / Base
- Solubilité

Introduction

On a croisé plusieurs fois des données de K dans des sujets, des tables. Mais comment ces données sont elles déterminées ?

1 Importance de la constante d'équilibre [1]

1.1 Loi de Guldberg et Waage

- Partir de $\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i(P, T)$
- Reformuler avec $\mu(P, T) = \mu^0(T) + RT \ln(a_i)$
- Trouver $\Delta_r G(P, T) = \Delta_r G^0(T) + RT \ln(Q)$
- À l'équilibre on a $\Delta_r G = 0$
- Arriver à la loi de Guldberg et Waage $Q_{eq} = K^0(T) = \exp(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT})$

1.2 Sens d'évolution d'une réaction

- Coupler $\Delta_r G = RT \ln(\frac{Q}{K^0(T)})$ et $\Delta_r G.d\xi \leq 0$
- Obtenir le critère d'évolution en fonction de Q et K^0

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

- Montrer qu'à partir de valeurs tabulées (1) et (2), on peut obtenir la constante.
- Faire sur l'exemple de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Comparer à $K_s =$
- En déduire, pour une certaine concentration de Al^{3+} et OH^- , que l'on doit avoir précipitation
- **Manip :** Mélanger deux béchers avec ces concentrations pour le vérifier.

Transition : Maintenant, passons à l'aspect expérimental

2 Détermination de la constante d'acidité du couple CH_3COOH/CH_3COO^- [2]

2.1 Lien avec l'avancement de la réaction

On considère la dissociation de l'acide éthanoïque 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

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

$$\bullet \quad \text{Loi de Kohlrausch : } \sigma = (\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{CH_3COO^-}^0)x$$

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

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 σ , 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 $x = \left(c_i - \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{CH_3COO^-}^0} \right)$

2.2 Expérience

- **Sur diapo :** Présenter le protocole avec les multiples dilutions et la courbe réalisée en préparation.
- **Manip (cf LC07):** En direct, mesurer la valeur de la conductivité d'une solution préparée au préalable ; rajouter le point sur la courbe, conclure sur la valeur du pK_A . Le faire au possible avec un bécher thermostaté.

3 Détermination de constantes d'équilibre de l'Aluminium

3.1 Détermination du produit de solubilité de $Al(OH)_3$

- On dose une solution de Al^{3+} (100 ml à 0.05M) par de la soude à 2M, on fait un suivi pH-métrique (points tous les 0,2 mL). On a vers 1.2 ml un point anguleux.
- A ce point, on a $pKs = -\log\left(\frac{[Al^{3+}]_0}{C^0}\right) + 3pKe - 3pH$
- On déduit donc de la mesure du pH le pKs.

3.2 Détermination de la constante de complexation

- En continuant le dosage, on a une équivalence, mais surtout on va voir la complexation (attention, ne pas en parler).
- La réaction a pour constante $\beta_4 K_s = \frac{[Al(OH)_4^-]_{eq}}{[OH^-]_{eq}}$ (renommer β_4 pour la leçon)
- Donc au point anguleux, on a $\log(\beta_4 K_s) = -\log\left(\frac{[Al^{3+}]_0}{C^0}\right) - pH + pKe$
- En déduire que $\log(\beta_4) = -\log\left(\frac{[Al^{3+}]_0}{C^0}\right) - pH + pKe + pKs$

Conclusion

Ouverture vers la notion d'optimisation (LC24).

Manipulations, Ressources

- (1) Données thermodynamiques du $Al(OH)_3$: <http://chemister.ru/Database/properties-en.php?dbid=1&id=1483>
- (2) Données thermodynamiques du OH^- et Al^{3+} : <http://www.mrbigler.com/misc/energy-of-formation.PDF>
- (3) Constantes de l'aluminium (Le Maréchal chap 7 p.109):
 - solution de Al^{3+} (100 ml à 0.05M)
 - soude à 2M
 - pH-mètre, burette de 25 mL

Bibliographie

- 1 De Boeck Spé PC tout en un, chap 5 (thermochimie)
- 2 De Boeck Sup MPSI-PCSI-PTSI tout en un, chap 15 III (+chap 16 III pour les diagrammes) pour la précipitation
- 3 CR LC20 Juliette
- 4 Cachau, expérience acide base, 141-144
- 5 Le Maréchal