

Détermination de constantes d'équilibre

23 mai 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau :

Bibliographie

1, 2

→

Prérequis

-

Expériences

- ☞ Détermination du K_s du sulfate de calcium
- ☞ Détermination du pK_a de l'acide acétique
- ☞ Variation du K_s de AgCl avec la température

Table des matières

1	Thermodynamique et constante d'équilibre	2
1.1	Enthalpie libre et constante d'équilibre	2
1.1.1	Rappels	2
1.1.2	Dépendance en température	2
1.2	Combinaisons linéaires d'équations	3
2	Mesures à température fixée	3
2.1	Mesure non destructive : détermination du K_s du sulfate de calcium	3
2.2	Détermination du pK_a de l'acide acétique.	3
3	Variation avec la température	4
4	Questions et commentaires	6
4.1	Questions	6
4.2	Commentaires	6

Introduction

En première année, on a abondamment utilisé la loi d'action de masse pour connaître la composition d'un système chimique à l'équilibre thermodynamique. Cette relation utilise la constante d'équilibre, fonction de la température. Il est donc primordial de savoir déterminer une constante d'équilibre pour connaître un état d'équilibre, lorsqu'il est atteint (réaction non totale).

1 Thermodynamique et constante d'équilibre

On va se placer dans le cadre d'un système à température et pression fixées. Dans ce cas là le système chimique évolue avec la décroissance de l'enthalpie libre G .

1.1 Enthalpie libre et constante d'équilibre

1.1.1 Rappels

Si la seule source d'irréversibilité est la réaction chimique d'avancement ξ le critère d'évolution du système est :

$$\Delta_r G d\xi < 0 \quad (1.1)$$

Le signe de l'enthalpie libre de réaction permet de prévoir le sens d'évolution. De plus la condition d'équilibre chimique est $\Delta_r G = 0$. La composition du système n'évolue plus macroscopiquement. En utilisant l'expression des potentiels chimiques on définit :

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad (1.2)$$

Et en utilisant la condition d'équilibre chimique on aboutit à la définition de la constante d'équilibre :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (1.3)$$

En introduisant le quotient de réaction Q_r on a également :

$$\Delta_r G = -RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r} \quad (1.4)$$

Cette dernière relation et le critère d'évolution se relient à la loi d'action des masses : pour $Q_r < K^\circ$ on a ainsi $\Delta_r G < 0$ d'où $d\xi > 0$: le système évolue dans le sens direct. La constitution du système à l'équilibre est dictée par la constante d'équilibre et ne dépend ainsi que de la température. Mais comment en dépend elle ?

1.1.2 Dépendance en température

La dépendance en température est donnée par la loi de Van't Hoff qu'il faut connaître :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (1.5)$$

L'effet de la température sur la constante d'équilibre est liée à l'enthalpie standard de réaction. Si $\Delta_r H^\circ > 0$ la constante d'équilibre est une fonction croissante de T .

(démonstration à passer si on a pas le temps :) En utilisant la définition de la constante d'équilibre on trouve :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \quad (1.6)$$

En se souvenant de la dépendance de G en température on a :

$$\Delta_r S^\circ = -\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} \quad (1.7)$$

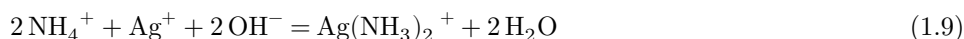
Ainsi on trouve :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T) \quad (1.8)$$

En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, la connaissance de l'entropie standard de réaction et de l'enthalpie standard de réaction permettent de déterminer la constante de réaction à toute température. On réutilisera ce résultat dans notre dernière partie.

1.2 Combinaisons linéaires d'équations

Après avoir fait beaucoup de thermochimie qui a permis de poser les bases, essayons de revenir au but de cette leçon. Analytiquement on peut déterminer la constante d'équilibre d'une réaction par combinaison linéaire d'équations de constantes d'équilibre connues. On va procéder sur un exemple. Supposons que l'on cherche la constante d'équilibre de la réaction suivante :



On connaît les constantes d'équilibre (donc les enthalpies libres standard) des réactions suivantes :



On utilise le fait que $\Delta_r G$ est une grandeur additive. Ainsi on a :

$$\Delta_r G^\circ = 2\Delta_r G_2^\circ - 2\Delta_r G_3^\circ - \Delta_r G_1^\circ \quad (1.13)$$

On trouve ainsi en utilisant la relation entre enthalpie libre standard et constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{K_2^{\circ 2}}{K_1^\circ K_3^{\circ 2}} \quad (1.14)$$

Pratique comme méthode ! Mais cela nécessite d'avoir des valeurs tabulées de constantes d'équilibre. Ce n'est pas toujours le cas, et puis comment sont déterminées ces valeurs tabulées ? Uniquement par l'expérience ! On ne peut accéder à la valeur de constantes d'équilibre qu'expérimentalement, c'est ce qu'on va faire dans la suite de cette leçon.

2 Mesures à température fixée

2.1 Mesure non destructive : détermination du K_s du sulfate de calcium

Brénon-Audat p.110 pour les valeurs de conductivité. Il faut étalonner le conductimètre à l'aide d'une solution de KCl saturée en repérant la température de la pièce au thermomètre.

On considère la réaction de dissolution du sulfate de calcium :



Si la solution est saturée on a équilibre et ainsi :

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{C^\circ{}^2} = \left(\frac{C}{C^\circ} \right)^2 \quad (2.2)$$

Ainsi si on connaît C on peut remonter à K_s . Pour cela on va procéder à une mesure conductimétrique. On va utiliser la loi de Kohlrausch. Attention la conductivité dépend de la température, bien checker cela. On a par exemple à 20 °C :

$$\lambda^\circ (\text{Ca}^{2+}) = 106.45 \times 10^{-4} \text{ S m}^2/\text{mol} \quad (2.3)$$

$$\lambda^\circ (\text{SO}_4^{2-}) = 143.96 \times 10^{-4} \text{ S m}^2/\text{mol} \quad (2.4)$$

Attention aux unités ! On lit des conductivités en mS/cm sur le conductimètre. On s'attend à lire une conductivité de l'ordre de 1.2 mS/cm et à trouver un pK_s de l'ordre de 4.6.

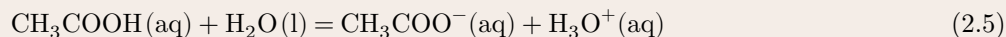
Attention

Ce n'est pas facile d'improviser des incertitudes en live ! On peut ne pas préparer une feuille de calcul ou on estime par propagation ou pourquoi pas une feuille GUM qui peut faire du Monte Carlo.

2.2 Détermination du pK_a de l'acide acétique.

Mesure du pK_a de l'acide éthanóïque

 
On va étudier la dissociation de l'acide éthanóïque dans l'eau :



La concentration initiale en acide éthanóïque est C . On définit le taux de dissociation de l'acide comme :

$$\alpha = \frac{C - [\text{CH}_3\text{COOH}(\text{t})]}{C}; \alpha_{\text{eq}} = \frac{C - [\text{CH}_3\text{COOH}(\text{eq})]}{C} \quad (2.6)$$

On a :

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]C^\circ} = \frac{1}{V} \frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-)n(\text{H}_3\text{O}^+)}{n(\text{CH}_3\text{COOH})C^\circ} \quad (2.7)$$

Ainsi plus le volume est important, plus Q sera faible et ainsi l'équilibre sera déplacé dans le sens direct. Ceci s'appelle la *loi de dilution d'Oswald* (plus un acide faible est dilué, plus il est dissocié).

On peut réécrire Q en fonction de α :

$$Q = \frac{C}{C^\circ} \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (2.8)$$

Et de même :

$$K_a = \frac{C}{C^\circ} \frac{\alpha_{\text{eq}}^2}{1 - \alpha_{\text{eq}}} \quad (2.9)$$

On peut mesurer α_{eq} expérimentalement par conductimétrie. Pour cela on étalonne le conductimètre afin d'avoir une valeur absolue de conductivité. La loi de Kohlrausch nous donne :

$$\sigma = [\text{CH}_3\text{COO}^-]\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) + [\text{H}_3\text{O}^+]\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = \alpha_{\text{eq}}C(\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)) \quad (2.10)$$

Ainsi pour chaque concentration C on peut connaître α_{eq} . On pose $R_e = \frac{1 - \alpha_{\text{eq}}}{\alpha_{\text{eq}}^2}$ et on a :

$$pR = pC - pK_a \quad (2.11)$$

L'ordonnée à l'origine nous donne le pK_a et on vérifie également la loi de dilution.

Évaluer les incertitudes. C'est cool si on a une incertitude moins grande que dans la partie précédente : ici on a tracé une droite, on n'a pas fait qu'une seule mesure c'est donc sensé être plus précis.

3 Variation avec la température

On va étudier la variation du produit de solubilité de AgCl en fonction de la température. La manip est dans le Porteur de Buchère p.75. Attention, si on fait la manip trop tôt, AgCl peut noircir à la lumière.

Détermination du produit de solubilité du chlorure d'argent par potentiométrie

Mettre en place le montage potentiométrique ci-après en introduisant environ 5 mL de nitrate d'argent à 10^{-2} mol.L⁻¹ dans le compartiment 1 et environ 50 mL de chlorure de potassium à 10^{-2} mol.L⁻¹ ainsi que quelques gouttes de nitrate d'argent dans le compartiment 2.

Placer un thermomètre dans chaque bécher. Mettre le chauffage et l'agitation en route. Au fur et à mesure de l'élévation de la température, relever simultanément la différence de potentiel entre les deux électrodes d'argent et la température dans les compartiments 1 et 2 (en vérifiant qu'elle est à peu près la même dans les deux compartiments et en notant la valeur moyenne). Prendre des valeurs jusqu'à 60°C environ.

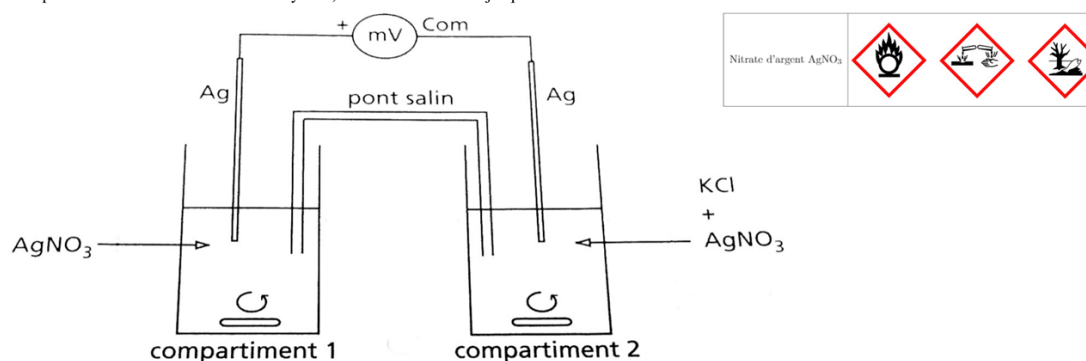
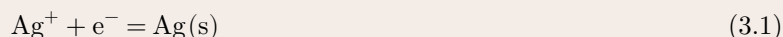


Fig. 1 : Protocole et schéma du Porteur de Buchère

Détermination du K_s de AgCl en fonction de la température

Dans deux béchers on introduit respectivement du nitrate d'argent à 0.01 M et du KCl à 0.01 M. Ces deux béchers sont reliés par un pont salin au nitrate de potassium. *Le pont salin ne doit pas contenir d'ions chlorure.*

Exploitation : Dans chaque bécher l'équation de demi-pile est exactement la même :



Et les potentiels de Nernst sont donc :

$$E_1 = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]_1}{C^\circ} \right) \quad (3.2)$$

$$E_2 = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]_2}{C^\circ} \right) \quad (3.3)$$

La concentration en ions argent varie selon le bécher, c'est une pile de concentration ! Dans le bécher 1 elle est donnée par la concentration en AgNO_3 apporté et dans le bécher 2 elle est donnée par l'équilibre de solubilité $K_s = [\text{Ag}^+]_2[\text{Cl}^-]_2/C^\circ$. On a ainsi :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]_1}{[\text{Ag}^+]_2} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]_1[\text{Cl}^-]_2}{K_s C^\circ} \right) \quad (3.4)$$

Hypothèse : on fait l'hypothèse que la quantité d'ions chlorure dans le bécher 2 est égale à celle initialement présente car il y a peu de précipité. On a ajouté peu de AgNO_3 donc on peut négliger la variation de volume ainsi que la quantité de chlorure consommée par la réaction. En inversant la relation on a donc :

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_1[\text{Cl}^-]_2}{C^\circ} \exp \left(-\frac{F \Delta E}{RT} \right) \quad (3.5)$$

La variation en température nous permet de remonter à $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

Conclusion

Nous avons vu que la constante d'équilibre était la grandeur thermodynamique pertinente pour prévoir l'état d'équilibre d'un système. De plus, elle peut également permettre de connaître le sens d'évolution d'un système hors équilibre. Il est ainsi important de pouvoir connaître cette constante. Sa détermination est seulement expérimentale et non théorique ! On a présenté ici trois méthodes expérimentales de détermination. Nous avons supposé aujourd'hui

que les réactions étudiées se faisaient instantanément ou très vite. On a négligé l'aspect cinétique des réactions hors il est parfois très important.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

-

4.2 Commentaires

-