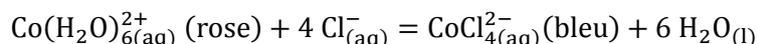


## II.4. Etude d'un équilibre en solution aqueuse

### Activité expérimentale

On s'intéresse à l'équilibre entre deux complexes de cobalt (II) dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.



Cette réaction est utilisée dans les testeurs d'humidité. Quand il fait chaud et sec, de l'eau quitte le testeur d'humidité ; les ions  $\text{Co}^{2+}$  qu'il contient deviennent tétraédriques, donc bleus. Par temps humide, de l'eau se fixe sur les ions  $\text{Co}^{2+}$  du testeur d'humidité ; le testeur redevient rose.

### Questions

1. Comment déterminer expérimentalement le signe de l'enthalpie standard de la réaction ?
2. Prévoir l'influence de la dilution sur l'équilibre.
3. Prévoir l'influence de l'ajout de NaCl.
4. Prévoir l'influence de l'ajout de quelques mL d'une solution d'acide chlorhydrique.

Dans un tube à essai, on place 8 mL de solution aqueuse de Co(II) à  $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (environ 0,15 g de chlorure de cobalt (II) hexahydraté)

Dans un second tube à essai, mélangeons 8 mL de solution aqueuse de Co(II) à  $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à 6 mL d'acide chlorhydrique concentré ( $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). On prépare un troisième tube à essai de la même manière.

1. On place le tube à essai à deux températures sensiblement différentes :  $0^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$

Observations :

- $T = 0^\circ\text{C}$  : couleur bleue due au complexe tétrachlorocobalt (II) tétraédrique bleu.
- $T = 80^\circ\text{C}$  : couleur rose due au complexe hexaaquacobalt (II) octaédrique rose.
- $T = 25^\circ\text{C}$  : couleur violette-rose due à la coexistence des deux complexes

On en déduit que la constante d'équilibre est fonction décroissante de la température, cette réaction est donc exothermique et on a  $\Delta_r H^0 < 0$ .

L'eau étant le solvant de la réaction, nous avons  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ , le quotient réactionnel a donc pour expression :

$$Q = \frac{n_{\text{CoCl}_4^{2-}} \times (C^0)^4 \times V^4}{n_{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}} \times n_{\text{Cl}^-}^4}$$

2. Lors d'une dilution on augmente le volume, les autres paramètres restant constants. On impose  $Q > K^0(T)$  ce qui entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens indirect : vers l'aquacomplexe rose. Ce déplacement s'oppose bien à « la perturbation dilution » car il y a formation de soluté.

On peut à ce stade évoquer la loi de dilution d'Ostwald : un acide est d'autant plus dissocié qu'il est dilué.

3. Les autres paramètres restant constants, l'ajout d'ions chlorure implique  $Q < K^0(T)$  donc déplacement dans le sens direct. C'est bien le sens qui s'oppose à la perturbation en consommant les ions chlorure introduits. La solution doit tourner au bleu.

4. Dans ce cas deux paramètres varient :  $n_{\text{Cl}^-}$  et  $V$ . On calcule  $d \ln Q$  :

$$d \ln Q = 4 \left( \frac{dV}{V} - \frac{dn_{\text{Cl}^-}}{n_{\text{Cl}^-}} \right)$$

La concentration de la solution d'acide chlorhydrique concentrée ( $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) donne la relation :  $dn_{\text{Cl}^-} = C_{\text{HCl}} dV$

On en déduit :

$$d \ln Q = 4 \frac{dV}{V} \left( 1 - \frac{V C_{\text{HCl}}}{n_{\text{Cl}^-}} \right)$$

Or, la concentration en acide chlorhydrique dans le tube à essai s'écrit :

$$C_{\text{HCl,tube}} = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V}$$

On en déduit :

$$d \ln Q = 4 \frac{dV}{V} \left( 1 - \frac{C_{\text{HCl}}}{C_{\text{HCl,tube}}} \right)$$

Or  $C_{\text{HCl}} > C_{\text{HCl,tube}}$  donc  $d \ln Q < 0$  donc après ajout on a  $Q < K^0(T)$  donc déplacement dans le sens direct : vers le complexe bleu.

On finit en avec l'ajout de nitrate d'argent, qui entraîne la formation du précipité  $\text{AgCl}_{(s)}$  et déplace l'équilibre étudié vers la formation de l'aquacomplexe rose.

### Produits

- Chlorure de cobalt (II) hexahydraté
- Acide chlorhydrique concentré (12 mol. L<sup>-1</sup>)
- Solution de nitrate d'argent à 0,1 mol. L<sup>-1</sup>
- Eau distillée

### Matériel

- Tubes à essai de gros diamètre avec bouchon
- Entonnoir à solide + spatule
- Balance
- Chauffage + bain d'eau
- Bain glace + eau
- Thermomètre
- Potence avec pince
- Epruvette de 10 mL

Si la démonstration ne se fait pas sous hotte, placer préalablement dans deux tubes à essai fermés les 6 mL d'acide chlorhydrique concentré.