

LC20 - Détermination de constantes d'équilibre

Clément (de la Salle et Colléaux)

18 juin 2020

Niveau : CPGE

Bibliographie

↗ <i>J'intègre Chimie tout-en-un MPSI - PTSI</i>	→ Programme et théorie
↗ <i>Acide-base, Cachau-Hereillat</i>	→ Pour le titrage de l'acide éthanoïque
↗ <i>Physique-chimie TS 2012, Bordas</i>	→ Titrage de l'acide acétique
↗ <i>Florilège de chimie pratique, Daumarie</i>	→ Mesure spectro du K_i du BBT
↗ <i>Épreuve orale de chimie, Porteu-de Buchère</i>	→ potentiométrie
↗ JFLM 1	→ Manip sur la différence de solubilité du diode entre l'eau et le cyclohexane.

Prérequis

- Activité chimique
-
-

Expériences



Table des matières

Table des matières	1
1 Rappels	2
1.1 Notion d'équilibre	2
1.2 Constante d'équilibre	3
1.3 Stratégies de détermination expérimentale des constantes d'équilibre	4
2 Déterminations directes	5
2.1 Détermination d'un produit de solubilité par potentiométrie	5
2.2 Détermination d'un pK_a par pH-métrie	7
3 Déterminations indirectes	8
3.1 Détermination de K_a par la méthode de GRAN	8
3.2 Détermination de K_i du bleu de bromothymol (BBT) par spectroscopie	9
3.3 Détermination d'un coefficient de partage	10

Intro

1 Rappels

But

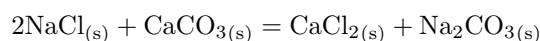
Paraît qu'on doit foutre c'te partie, même si elle semble (on trouve mais ce n'est que notre humble avis) limite HP... Autant la mettre en pré-requis non ? Vu la correction 2018, on va pas le faire mais bon...

Pour bien rester dans le programme (et pas inventer n'importe quoi, on suivra globalement le *Δ J'in-tègre p.32*

1.1 Notion d'équilibre

En 1803 Claude-Louis Berthollet découvre qu'il est possible d'avoir des réactions chimiques réversibles dans des lacs de natron. Jusqu'alors l'avancement de la connaissance en chimie était que toute réaction était totale et donc contrainte par un réactif limitant qui viendrait à manquer. La réaction qui se produit aux lacs de natron pouvant aller dans les deux sens, direct et indirect, cela signifie qu'un état d'équilibre doit exister où la réaction directe et l'indirecte se compensent.

En fait l'idée c'est que le natron $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ se forme lorsque le sol du lac contient beaucoup de calcaire et que l'eau est salée :



Mais classiquement, cette réaction était connue pour être responsable de la formation de calcaire et non pas sa consommation... Jean-Louis Berthollet fit remarquer que l'évolution anormale était due au fait que le sol était riche en calcaire. Pour les sols moins riches en calcaires (souvent argileux), on trouve bien la consommation de natron. Avant lui, on avait toujours considéré les réactions comme totales et dans un sens, mais cette observation le pousse à définir la notion d'équilibre et de réaction inverse.

Fun fact

Le natron était utilisé par les égyptiens pour momifier les morts, étant le principal agent de conservation. On retrouve ce phénomène assez spectaculaire dans la nature en Tanzanie, au lac Natron, dans lequel les oiseaux qui ont le malheur de tomber sont "momifiés". Les sinistres statues de pierres peuvent alors être retrouvées lors des saisons sèches :



FIGURE 1.1 – Les oiseaux qui tombent dans le lac, sont attaqués pour le milieu très basique et la haute température ($\text{pH} \sim 10.5$ et $T \sim 60^\circ\text{C}$). Leurs corps sont "momifiés" grâce au natron naturellement présent dans le lac.

Définition : Équilibre chimique

On dit qu'un système est à l'**équilibre chimique** lorsque sa composition n'évolue plus.

Attention

Macroscopiquement, il ne se passe rien, mais il est plus juste de se dire que les réactions directes et indirectes continuent d'avoir lieu en se compensant. On laissera au lecteur ou à la lectrice le soin de faire l'analogie avec la différence entre les frontières Franco/Belge et Nord/Sudcoréenne...

Ainsi, durant toute cette leçon, on s'attachera évidemment à décrire des systèmes à l'équilibre. On peut illustrer cette notion d'équilibre avec la mutation rotation du glucose : lorsque l'angle de déviation ne varie plus, c'est qu'on est à l'équilibre... J'aurais bien mis une vidéo mais j'en trouve pas :(

Vidéo

Pour mettre en évidence la notion d'équilibre, on peut utiliser cette vidéo : https://youtu.be/p60_wV4T110?t=102

*Mais alors pourquoi on pensait que toutes les réactions étaient totales ? (cf. anecdote du début)
Et bien parce que beaucoup de réactions peuvent sembler totales, en effet leur équilibre est fortement déplacé dans un sens... D'ailleurs en synthèse, vaut mieux que l'équilibre soit le plus déplacé possible pour avoir un bon rendement ! Comment quantifier ça ?*

1.2 Constante d'équilibre

On peut naturellement associer à l'état d'équilibre des activités.

Rappel

L'activité d'une espèce en solution est liée à sa concentration :

$$a = \frac{c}{c^\circ}$$

Et celle d'un gaz est liée à sa pression partielle :

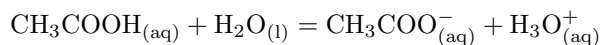
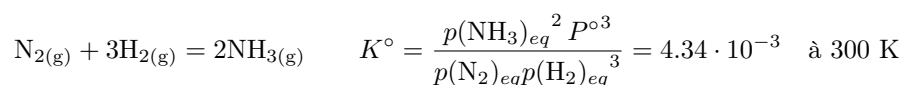
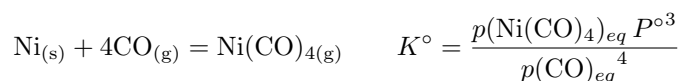
$$a = \frac{p}{P^\circ}$$

Avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Définition : Constante d'équilibre K°

L'état d'équilibre est caractérisé par $Q = K^\circ(T)$, avec K° la **constante d'équilibre**.

Exemples



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq} c^\circ} = 10^{-4.76} \quad \text{à } 300 \text{ K}$$

Propriétés

- Évidemment, cette constante est indépendante des conditions initiales
- Elle ne dépend que de la température

Il est important de préciser que le système cherchera toujours à évoluer vers l'équilibre. Parfois cela n'est pas possible (cf. solubilité), on parle alors de **rupture d'équilibre** (pas au programme attention).

Ainsi, étant donné un état initial, l'équilibre n'est défini que par un seul paramètre : l'avancement volumique. Prenons le dernier exemple de l'acide acétique.

$$K_a = \frac{x^2}{(c_0 - x)c^\circ}$$

Il est ainsi possible de calculer l'avancement, et donc les concentrations à l'équilibre (une équation pour une inconnue)... À condition de connaître K_a . D'où l'importance de déterminer ces valeurs expérimentalement.

Attention

Attention, si la constante d'équilibre ne dépend pas de l'état initial, les concentrations à l'équilibre OUI! Un K très grand ne veut pas dire que la réaction sera quantitative (il y a plus de chances certes, mais on peut toujours imaginer des quantités initiales en produit non nulles et alors ça fout la merde!)

1.3 Stratégies de détermination expérimentale des constantes d'équilibre

Pour déterminer une constante d'équilibre, c'est le chemin inverse qu'il faut faire : Connaissant les concentrations, il faut en déduire la constante qui les lie. Il est donc crucial de maîtriser les différents techniques de détermination de concentrations **↪ LC06 - Dosages**.

Ainsi toutes les valeurs qu'on rencontre dans les exercices sont des valeurs **tabulées**. Il n'existe pas de détermination théorique d'une constante d'équilibre (ou alors je suis pas au courant...).

Les précautions à prendre sont donc

- Être sûrs d'être à l'équilibre
- S'assurer que la température reste constante

La méthode choisie dépend fortement des propriétés de l'espèce qu'on étudie : colorée, acide, chirale, gazeuse... Nous allons tenter d'en présenter quelques unes.

2 Déterminations directes

2.1 Détermination d'un produit de solubilité par potentiométrie

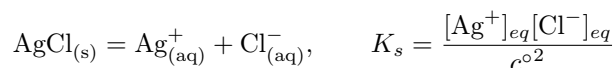
La méthode de détermination directe que nous allons présenter en exemple est la **potentiométrie**.

Définition : Potentiométrie

La **potentiométrie** est une mesure de constante d'équilibre s'appuyant sur une mesure unique de différence de potentiel.

Pour une réaction d'oxydoréduction on a notamment $\Delta_r G = -RT \ln K^\circ = \pm nF\Delta E$

Illustrons cette méthode sur l'exemple de la réaction de dissolution du chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$.



de constante d'équilibre, dite produit de solubilité, $K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_{eq}[\text{Cl}^-]_{eq}}{c^{\circ 2}}$.

Équilibre d'une réaction de dissolution

L'équilibre d'une réaction de dissolution est atteint quand on ne peut plus dissoudre le solide. En particulier, à l'équilibre les concentrations des ions (enfin ici c'est des ions) vérifient la relation de définition du K_s et on a $K = Q$ mais ça c'est la définition d'un équilibre.

Activités

L'activité d'un solide est prise égale à 1 et l'activité d'une espèce en solution à sa concentration.

Décrivons le dispositif expérimental utilisé avant d'expliquer la théorie parce que c'est un peu long à se mettre en place.

Expérience : Détermination du K_s du chlorure d'argent

➤ Porteu, p.75

⊖ 5 min

- Préparer le montage suivant en remplissant les bêchers : le (1) de 50 mL de AgNO_3 à 10^{-2} M et une électrode d'argent et le (2) de 50 mL de KCl à 10^{-2} M, une électrode en argent et quelques gouttes (8 ça va) de AgNO_3 . La réaction de formation du chlorure d'argent a lieu dans (2) lorsqu'il y a apparition d'un précipité blanc.
- On relie les deux bêchers avec un pont salin (qui ne doit pas contenir d'ions chlorure).
- On mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes en argent avec un multimètre.

- L'équilibre de solubilité va mettre du temps à s'établir donc on a le temps de passer à la théorie avant de relever le point de mesure. **Attention**, précipité \neq équilibre! Ici, vu la quantité initiale de KCl, il y a de fortes chances de commencer à $Q < K$ pour l'équation de précipitation et donc d'avoir précipitation mais sans équilibre de la réaction : le précipité va se former jusqu'à ce que Q soit égal à K et là on aura donc précipité tout le solide possible, on aura l'équilibre. Mais comment savoir qu'on a atteint l'équilibre?

Mais alors Jamy, qu'est-ce qu'il se passe?
Eh bien c'est très simple :

- l'existence d'une différence de potentiel indique la présence de deux réactions d'oxydoréduction qui sont, dans les deux béchers, la réaction des ions Ag^+ de la solution avec l'argent solide de l'électrode
- l'existence du précipité blanc traduit l'équation de précipitation de chlorure d'argent de constante $K = 1/\kappa_s$. L'équilibre est atteint lorsque la limite de solubilité est atteinte, la solution est dite saturée et le précipité apparaît. **Attention**, précipité \neq équilibre! Ici, vu la quantité initiale de KCl, il y a de fortes chances de commencer à $Q < K$ pour l'équation de précipitation et donc d'avoir précipitation mais sans équilibre de la réaction : le précipité va se former jusqu'à ce que Q soit égal à K et là on aura précipité tout le solide possible, on aura donc l'équilibre. Mais comment savoir qu'on a atteint l'équilibre?

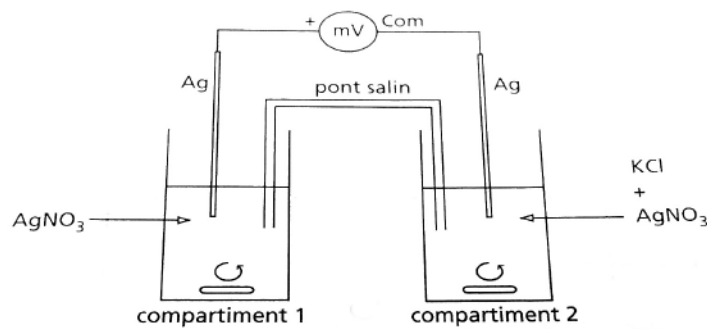


FIGURE 2.1 – Caption

Pile de concentration

La différence de potentiel est due à la différence de concentration en ions Ag^+ des deux béchers car dans le bécher (2) la précipitation consomme des ions Ag^+ . On a donc une pile à concentration car la différence de potentiel dépend des concentrations en ion Ag^+ et notamment la stabilité de la différence de potentiel indique la stabilité de $[\text{Ag}^+]_2$ et donc l'équilibre de la réaction de précipitation.

Voyons en quoi la mesure de la différence de potentiel et la connaissance de ces deux réactions permettent de mesurer K_s parce que c'est le but de l'expérience et de la leçon au cas où vous l'auriez oublié.

Écrivons la relation de Nernst pour les deux béchers :

$$E_1 = E_{\text{Ag}}^0(T) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Ag}^+]_1}{c^0}$$

$$E_2 = E_{\text{Ag}}^0(T) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Ag}^+]_2}{c^0}$$

La différence de potentiel que l'on mesure est donc

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]_1}{[\text{Ag}^+]_2} \right)$$

Or le bécher (2) est caractérisé par l'équilibre de solubilité donc on a $[\text{Ag}^+]_2[\text{Cl}^-]_2 = K_s$ donc on a

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]_1[\text{Cl}^-]_2}{K_s c^{02}} \right)$$

Comme on a rajouté que quelques gouttes de Ag^+ , on considère que la proportion d'ions Cl^- qui ont précipité est négligeable et on a $[\text{Ag}^+]_1[\text{Cl}^-]_2 = 10^{-4} \text{ M}^2$. Il vient donc numériquement

$$K_s = 10^{-4} - \exp \frac{RT}{\mathcal{F}} \Delta E$$

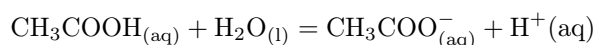
On peut alors déterminer un K_s^{exp} et le comparer à la valeur tabulée à 25 C (mesurer la température) qui est de $K_s^{tab} = 10^{-9.752}$

▮ *Mais ceci n'est qu'un exemple parmi tant d'autres*

2.2 Détermination d'un pK_a par pH-métrie

➤ *Acides et bases*

On peut citer la mesure de K_a par simple mesure de pH. Sur l'exemple de la réaction de l'acide acétique avec l'eau, on a :



En écrivant proprement la constante d'équilibre K on reconnaît $K = K_a$ et l'écriture d'un tableau d'avancement permet d'établir :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}]_{eq} = [\text{H}^+_{(aq)}]_{eq} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}]_{eq} = c_0 - [\text{H}^+_{(aq)}]_{eq}$$

On peut donc écrire

$$K_a = \frac{[\text{H}^+_{(aq)}]_{eq}^2}{c_0 - [\text{H}^+_{(aq)}]_{eq}} \quad (2.1)$$

$$K_a = \frac{(10^{-\text{pH}})^2}{c_0 - 10^{-\text{pH}}}$$

qui montre bien que la mesure du pH permet directement de remonter à la valeur de K_a .

Expérience : Détermination du K_a de l'acide acétique par pH-métrie

➤ Acides et Bases

⊖ 2 min

- Dans un bécher on introduit 10 mL d'acide acétique à $c_0 = 0.1 \text{ M}$
- On mesure le pH avec une électrode de verre et une électrode de référence (ECS)

3 Déterminations indirectes

But

On utilise ici des méthodes de dosage (cf. LC06 - Dosages). La mesure des concentrations nous donnant ainsi directement accès à la constante d'équilibre.

Ces méthodes sont censées être plus précises car on prend plusieurs points et on fait des régressions tout ça tout ça...

3.1 Détermination de K_a par la méthode de GRAN

On se propose de remesurer le K_a du couple acide / base de l'acide acétique par méthode de GRAN
🚩 *J'intègre p.416* .

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{cV}{c_0V_0 - cV}$$

$$cV10^{-\text{pH}} = K_a(c_0V_0 - cV)$$

$$V10^{-\text{pH}} = K_a(V_{eq} - V)$$

Donc suffit de tracer $V10^{-\text{pH}} = f(V)$: l'ordonnée à la pente nous donne K_a et la racine correspond au volume à l'équivalence !

Cette méthode fonctionne bien si (comme pour tout titrage de toute façon) la réaction est quantitative.

Expérience : Détermination du K_a du couple de l'acide acétique

🚩 Bordas, LC06

⌚ 5 min

Voir LC06 pour les commentaires.

On peut aussi faire le titrage de l'acide éthanoïque 🚩 *Cachau*

Autre méthode

On peut aussi à partir du suivi pH-métrique déterminer classiquement (méthode des tangentes) le volume à l'équivalence. Et ainsi lire directement le pH à la demi-équivalence, pour lequel $\text{pH} = \text{p}K_a$

Avantages et inconvénients

On obtient une valeur plus fiable qu'avec une simple mesure. Elle permet également de retrouver un volume à l'équivalence. Par contre il s'agit d'une méthode destructrice...

Version sans manip

On peut charger la courbe du titrage de l'acide acétique sur dozzaqueux, puis exporter les données dans regressi pour passer à la modélisation.

3.2 Détermination de K_i du bleu de bromothymol (BBT) par spectroscopie

Le BBT est un indicateur coloré : il existe sous deux formes (acide base) notée HIn et In^- . On peut donc lui associer une constante d'acidité, notée K_i telle que :

$$pH = pK_i + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

On accède cette fois-ci aux concentrations avec une méthode spectroscopique... Pas nécessairement rendre ça quantitatif parce que problème de temps.

Expérience : Détermination du K_i du BBT

✍ Florilège Daumarie

⌚ 35 min (prépa) + 5 min

Faire les spectres d'absorption de plusieurs solutions de BBT à des pH différents (de 2.5 à 7), mais à des concentrations en BBT égales c_0 .

Pour toutes les mesures d'absorbance, on se place à la longueur d'onde d'absorption maximale de A_{In^-} . Soit on les lie directement sur les spectres, soit on ne mesure les absorbances qu'à cette longueur d'onde, plutôt que de faire les spectres entiers. On accède aux absorbances A_{HIn} et A_{In^-} avec les solutions de pH extrême (7 et 2.5).

Alors l'absorbance est de manière générale :

$$A = l(\epsilon_{HIn}[HIn] + \epsilon_{In^-}[In^-])$$

Mais cette expression se simplifie dans différents domaines :

— $pH < pK_i - 1$ alors HIn est dominant, donc $A \sim l\epsilon_{HIn}c_0 = A_{HIn}$

— $pH > pK_i + 1$ alors In^- est dominant, donc $A \sim l\epsilon_{In^-}c_0 = A_{In^-}$

Donc l'expression générale de A devient (avec $[In^-] = c_0 - [HIn]$)

$$A = A_{HIn} \frac{[HIn]}{c_0} + A_{In^-} \frac{[In^-]}{c_0} = (A_{HIn} - A_{In^-}) \frac{[HIn]}{c_0} + A_{In^-}$$

Donc on peut écrire que

$$[HIn] = c_0 \frac{A - A_{In^-}}{A_{HIn} - A_{In^-}}$$

$$[In^-] = c_0 \frac{A - A_{HIn}}{A_{In^-} - A_{HIn}}$$

Et ainsi

$$pH = pK_i + \log \frac{A - A_{HIn}}{A_{In^-} - A}$$

On peut alors tracer $pH = f\left(\log \frac{A - A_{HIn}}{A_{In^-} - A}\right)$ et obtenir pK_i en ordonnée à l'origine.

Remarque

On aurait pu faire ce même genre de régression pour mesurer le K_a de l'acide acétique :

$$pH = f\left(\log \frac{V}{V_{eq} - V}\right)$$

3.3 Détermination d'un coefficient de partage

↗ J'intègre p.43

↗ LC15 pour les vidéos

On considère un équilibre de solvatation, il n'y a ici pas de réaction chimique au sens de transformation d'une espèce. Prenons l'exemple du diiode dans l'eau et le cyclohexane

$$I_{2(aq)} = I_{2(org)} \quad K^\circ = \frac{[I_{2(org)}]}{[I_{2(aq)}]}$$

Cette constante d'équilibre est appelée coefficient de partage. Elle quantifie notamment l'affinité relative du diiode avec chacune des phases. On va pas faire de manip là dessus, mais quand même un peu de biblio au cas où :

Expérience : Détermination d'un coefficient de partage

↗ J'intègre p.274 ou Daumarie

☹ ???

Après avoir dissout 1,0 g de diiode solide dans 200 mL d'eau, on constate qu'une grande partie ne se dissout pas. On ajoute 20 mL de cyclohexane : la phase aqueuse jaune pâle se décolore et la phase organique devient fushia. On procède à l'extraction de la phase aqueuse, et à son dosage colorimétrique par une solution de thiosulfate de sodium à 0,01 mol/L. Connaissant la quantité de diiode introduit, on détermine la concentration des deux phases avant de remonter à la constante de partage.

D'ailleurs, on retrouve cette expérience dans la LC - Solvants. On peut aussi juste illustrer cette notion avec la manip introductive de la ↗ LC15 - Solvants (simplifiée du ↗ JFLM 1 p.246)...

