

# LC20 – DÉTERMINATION DE CONSTANTES D'ÉQUILIBRE

28 novembre 2016

*"Mettre tout en équilibre c'est bien ; mettre tout en harmonie c'est mieux."*  
VICTOR HUGO

Amélie Chardac & Balkis Dohni

## Niveau : CPGE

## Commentaires du jury

Cette leçon est apparue aux oraux 2015. Rien dans les rapports de jury.

Commentaires du Book : attention à ne pas trop manipuler et prendre le temps d'exploiter jusqu'au bout ses résultats. Parler des facteurs d'influence d'une constante d'équilibre.

Dans les programmes de CPGE, on lit : "Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque par combinaison linéaire d'autres réactions." (MP)

"Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre." (MPSI)

## Bibliographie

- ↗ *Chimie tout-en-un MPSI-PTSI*, DUNOD → Méthode de Gran et théorie sur les titrages acido-basiques
- ↗ *JFLM 1*, → Méthode de Job
- ↗ *Acides et bases*, Cachau → Détermination du pKa de l'acide acétique
- ↗ *L'épreuve orale du CAPES de chimie*, Porteu de Buchère → Produit de solubilité du chlorure d'argent
- ↗ *Handbook*, → Valeurs tabulées

## Prérequis

- Equilibres acido-basiques
- Equilibres d'oxydoréduction
- Equilibres de complexation
- Equilibres de solubilité
- Spectrophotométrie
- Titrages

## Expériences

- ☛ Ks de AgCl par mesure directe d'une ddp
- ☛ pKa de l'acide acétique (titrage par la soude et méthode de Gran)
- ☛  $\beta$  du complexe  $FeSCN^{2+}$  par spectrophotométrie (méthode de Job)

## Table des matières

<b>1 Méthodes par mesure unique</b>	<b>2</b>
1.1 Principe de la méthode et exemple simple . . . . .	2
1.2 Détermination d'un produit de solubilité par mesure unique de différence de potentiel . . . . .	3
1.3 Détermination de la constante d'acidité de l'acide éthanoïque par mesure unique de pH . . . . .	5
<b>2 Utilisation de titrages</b>	<b>6</b>
2.1 Principe . . . . .	6
2.2 Exemples d'application . . . . .	6
2.3 Illustration expérimentale . . . . .	7
<b>3 Méthodes par étalonnage</b>	<b>8</b>
3.1 Méthode de Gran . . . . .	8
3.2 Méthode de Job . . . . .	9
<b>4 Plan alternatif</b>	<b>11</b>

## Introduction

Nous avons vu lors de précédentes leçons que pour une réaction :  $\alpha A + \beta B = \gamma C$ , les activités des différents constituants à l'équilibre vérifient  $K = \frac{a_C^\gamma}{a_A^\alpha a_B^\beta}$ , où  $K$  est une constante qui dépend de la réaction, de la température et a priori de la pression ;  $a_i$  est l'activité du constituant  $i$ . Cette constante appelée constante d'équilibre permet de prévoir l'évolution thermodynamique d'une réaction et son état final comme nous avons pu le voir dans notre cours sur les déplacements d'équilibre. De plus, nous savons que la constante d'acidité d'un acide ou encore la constante de formation d'un complexe apportent des informations sur les propriétés des espèces étudiées. Il apparaît donc comme primordial de savoir déterminer de telles grandeurs aussi bien pour le chimie dans son laboratoire que dans le domaine de l'industrie.

Il existe différentes méthodes afin de déterminer ces constantes d'équilibre. Elles dépendent du type de réaction étudié mais également de la précision que l'on souhaite et du temps dont on dispose.

Nous nous proposons pour cette leçon d'étudier quelques méthodes de détermination de constantes d'équilibres en les regroupant en trois grandes catégories. Nous comparerons ainsi les avantages et inconvénients de ces différentes méthodes au regard de leur précision et de leur réalisation expérimentale.

Notons également que cette leçon ne saurait être exhaustive en terme d'exemples de méthodes et de types de réactions d'équilibre. Il est laissé au lecteur la liberté de s'inspirer des catégories de méthodes proposées pour les appliquer à une réaction particulière.

On note la température de la pièce au tableau dès le début de la leçon.

### Remarque

On prendra la précaution d'indicer les grandeurs à l'équilibre par  $*_f$  afin de ne pas confondre équilibre et équivalence (notamment lors de la discussion sur les titrages).

## 1 Méthodes par mesure unique

### 1.1 Principe de la méthode et exemple simple

Une première catégorie de méthodes repose sur une mesure unique.

Dans toute cette leçon, nous assimilerons l'activité d'un ion à sa concentration en solution et l'activité d'un solide sera prise égale à 1

Le principe de ces méthodes est de relier la constante d'équilibre que l'on souhaite déterminer à une grandeur physique mesurable directement par un appareil de mesure. Il s'agit dans la plupart des cas de mesurer une grandeur indicatrice de l'avancement dans le milieu, souvent une concentration d'un réactif.

Avantage : rapidité de la manipulation.

Inconvénient : méthode généralement peu précise car souvent fortement dépendante en la précision absolue de l'appareil de mesure.

Quand l'utiliser ? Lorsque l'on peut écrire une relation directe entre la constante d'équilibre et une grandeur mesurable expérimentalement.

Illustrons cette méthode par mesure unique dans différentes situations. Concrètement, comment trouve-t-on une grandeur mesurable, liée à  $K$  ?

↓ Dans certains cas, le lien entre la concentration des réactifs à l'équilibre est proportionnelle à la grandeur mesurée.

- Conductimétrie : dans le cas d'équilibres de dissolution notamment, on peut relier la conductance de la solution à la solubilité du solide/précipité et ainsi déterminer son produit de solubilité.

Exemple : on considère la dissolution du sulfate de calcium  $\text{CaSO}_4$  :



Le produit de solubilité s'écrit :  $K_s = s^2$  où  $s$  est la solubilité du sulfate de calcium.

On mesure la conductance à l'équilibre, après avoir soigneusement fait le zéro du conductimètre avec de l'eau :

$$\sigma(\text{CaSO}_4) = s(\lambda(\text{Ca}^{2+}) + \lambda(\text{SO}_4^{2-})) \quad (2)$$

On prenant les valeurs tabulées des conductivités thermiques de  $Ca^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  on trouve  $K_s$  et on en déduit la solubilité  $s$  à la température de l'expérience.

↓ Dans de nombreux cas néanmoins la relation est moins directe. On peut penser à des méthodes potentiométriques, en se basant sur la connaissance de la définition de la constante d'équilibre par rapport à l'énergie libre de réaction.

## 1.2 Détermination d'un produit de solubilité par mesure unique de différence de potentiel

- Potentiométrie : on connaît le lien entre la mesure d'une différence de potentiel et la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction. De manière générale, on sait que la constante d'équilibre  $K$  est définie par :  $\Delta_r G = -RT \ln(K)$ . Or dans le cas d'une combinaison linéaire de réactions d'oxydoréduction on a  $\Delta_r G = -nF \Delta E$  où  $n$  est le nombre d'électrons échangés et  $\Delta E$  est la différence de potentiel mesurée.

Ainsi :

$$\ln(K) = \frac{nF}{RT} \Delta E \quad (3)$$

Notons au passage que cette écriture met immédiatement en évidence l'influence de la température sur la constante d'équilibre.

On choisit d'illustrer ce type de méthode à la réaction de dissolution du chlorure d'argent.

La réaction étudiée est :  $AgCl_{(s)} = Ag_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$

Définition : le produit de solubilité est la constante d'équilibre correspondant à la dissolution d'un solide (précipité) dans un solvant. Il faut donc faire attention à écrire la réaction dans le bon sens !

Le produit de solubilité du chlorure d'argent s'écrit alors :  $K_s = \frac{[Ag^+]_f [Cl^-]_f}{a_{AgCl_{(s)}}}$

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

➤ Porteur de Buchère p.75

⊖ 5 minutes

Matériel :

- $AgNO_3$  à  $10^{-2}M$
- $KCl$  à  $10^{-2}M$
- 2 électrodes d'argent
- un millivoltmètre
- $KNO_3$  saturé + papier filtre

Dans le bécher (1) (voir Figure 1) on introduit 50mL de  $AgNO_3$  et on y plonge une électrode d'argent. Dans le bécher (2), on introduit 50mL de  $KCl$  ainsi que quelques gouttes d' $AgNO_3$  et on y plonge une électrode d'argent. On mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes d'argent.

La réaction de formation du chlorure d'argent a lieu dans le compartiment (2) lorsque l'on voit un précipité blanc se former.

Il faut attendre un peu que l'équilibre soit bien établi pour que la mesure au voltmètre soit stable et donc fiable. On lance donc l'expérience après avoir expliqué le matériel utilisé et on explique la théorie avant de relever le point de mesure.

Attention ! Le pont salin ne doit pas contenir d'ions chlorure.

Que se passe-t-il ? Chaque compartiment est le siège d'une réaction d'oxydo-réduction entre les ions  $Ag^+$  et l'électrode d'argent solide. Dans le compartiment (2), les ions  $Cl^-$  et  $Ag^+$  précipitent pour former le précipité de chlorure d'argent, facilement identifiable à son trouble blanc. Lorsque la solution est saturée, ie la limite de solubilité est atteinte alors la réaction de dissolution du chlorure d'argent est à l'équilibre et on observe une

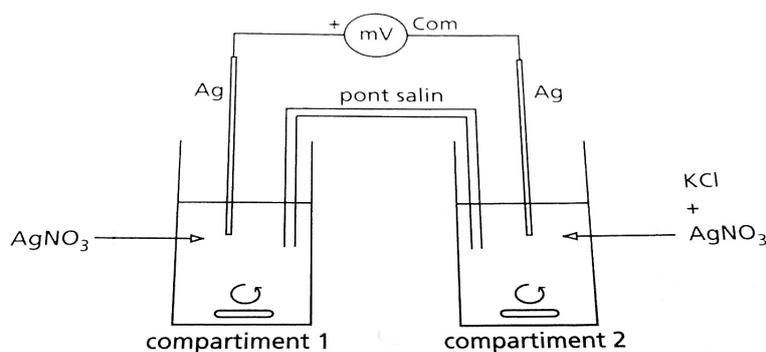


FIGURE 1 – Schéma du montage (Porteu de Buchère).

différence de potentiel entre les deux électrodes, due à une différence de concentration en ions  $Ag^+$  dans les deux compartiments. On a finalement obtenu une pile de concentration. Le système est à l'équilibre.

Voyons théoriquement comment accéder à la constante d'équilibre à partir de cette mesure de différence de potentiel.

Théorie :

On écrit le potentiel de Nernst pour chaque demi-pile :

$$\begin{cases} E_1 = E^0(T)(Ag^+/Ag) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[Ag^+]_1}{C^0} \right) \\ E_2 = E^0(T)(Ag^+/Ag) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[Ag^+]_2}{C^0} \right) \end{cases} \quad (4)$$

La différence de potentiel mesurée par le voltmètre est alors la différence des potentiels des deux compartiments :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[Ag^+]_1}{[Ag^+]_2} \right) \quad (5)$$

Or la concentration dans (2) est fixée par l'équilibre de dissolution :

$$[Ag^+]_2 = \frac{K_s}{[Cl^-]_2} \quad (6)$$

Ainsi,

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[Ag^+]_1 [Cl^-]_2}{K_s} \right) \quad (7)$$

Connaissant les concentrations des différents compartiments on a :  $\Delta E = \frac{RT}{F} \ln(10^{-4}) - \frac{RT}{F} \ln(K_s)$ . Et on en déduit :

$$K_s = 10^{-4} - \exp \left( \frac{RT}{F} \Delta E \right) \quad (8)$$

Comment savoir qu'on a bien atteint l'équilibre? Une solution saturée est un système chimique à l'équilibre. Cela signifie qu'on a atteint l'équilibre lorsqu'on a formé tout le précipité possible (cf définition de solubilité).

Exploitation des résultats :

On mesure une ddp :  $\Delta E = \dots\dots\dots$

On en déduit  $K_s = \dots\dots\dots$

D'où  $pK_s = -\log(K_s)$

Discussion sur les incertitudes :

Les incertitudes sur cette manipulation proviennent des concentrations des réactifs et de la mesure au voltmètre. Cette dernière est l'incertitude majoritaire. On estime que le voltmètre donne une précision sur la différence de potentiel à ... mV.

On en déduit l'incertitude sur  $K_s$  puis sur  $pK_s$  (utilisation du logiciel GUM pour la propagation des incertitudes).

Comparaison avec la grandeur tabulée :

Le produit de solubilité à 25 °C vaut  $K_s = 10^{-9,752}$ , soit  $pK_s = 9,752$ . Cette mesure permet de connaître le domaine d'existence du chlorure d'argent. Notons que cette mesure du produit de solubilité permet de remonter à la solubilité du chlorure d'argent par  $K_s = s^2$ . Ici on trouve :  $s = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , ce qui permet de dire que le chlorure d'argent est peu soluble dans l'eau à température ambiante.

En répétant cette expérience à différentes températures (en thermostatant les solutions) on pourrait connaître la dépendance de solubilité du chlorure d'argent avec la température, ce qui est d'une grande utilité lorsque l'on souhaite faire une recristallisation par exemple.

### Remarque

Pour connaître théoriquement  $K_s$  à toute température on calcule

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S = -RT \ln(K_s) \quad (9)$$

sachant que

$$\begin{cases} \Delta_r H = \dots\dots \\ \Delta_r S = \dots\dots \end{cases} \quad (10)$$

## 1.3 Détermination de la constante d'acidité de l'acide éthanoïque par mesure unique de pH

- pH-métrie : on relie la constante d'acidité d'un couple acide/base conjuguée  $K_a$  à la mesure du pH.

Comment fait-on en pratique ? On met en présence deux espèces d'un même couple acide/base ( $AH/A^-$ ) en faisant réagir l'acide avec l'eau. On mesure le pH grâce à une électrode de verre et une électrode de référence (ECS). On connaît les concentrations introduites, on mesure le pH, on en déduit donc le pKa du couple.

Notons bien que les concentrations initiales et les quantités introduites n'influent pas sur la valeur de la constante d'équilibre.

Exemple : acide éthanoïque/ion éthanoate.

La réaction étudiée est :  $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$

La constante d'acidité du couple s'écrit :  $K_a = \frac{[H^+]_f [CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f C_0}$ .

Or à l'équilibre  $[H^+]_f = [CH_3COO^-]_f$  et  $[CH_3COOH]_f = C_0 - [H^+]_f$  (cf tableau d'avancement si besoin).

Ainsi  $K_a = \frac{[H^+]_f^2}{C_0 - [H^+]_f}$  et donc :

$$K_a = \frac{(10^{-pH})^2}{C_0 - 10^{-pH}} \quad (11)$$

### Détermination du pKa de l'acide acétique par pH-métrie (mesure unique)

⚡

⊖ 2 minutes

Matériel :

- CH<sub>3</sub>COOH à 10<sup>-1</sup>M
- électrode ECS
- électrode de verre

Dans un bécher on introduit 10mL d'acide acétique à  $C_0 = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ . On mesure le pH avec électrode de verre + ECS.

On obtient  $pH = \dots + -0.01$ . D'après la formule écrite précédemment on a :  $pKa = -\log(Ka) = \dots + -\dots$ . On utilise le logiciel GUM pour le calcul de propagation des incertitudes, en supposant que l'incertitude sur la concentration initiale en acide est négligeable.

Comparaison à la valeur tabulée : à 25 °C, pKa = 4.76  
d'où un écart relatif de  $\eta = \dots$

Discussion sur la précision de la méthode :

Cette méthode donne un résultat relativement correct. Néanmoins de grands écarts à la valeur tabulée peuvent être observés. Cela est dû au fonctionnement de l'électrode de verre, qui est plus précise dans la mesure d'une variation de pH que d'un pH intrinsèque. Pour s'extraitre de ce problème est obtenir des mesures plus fiables nous pouvons penser à travailler sur des titrages.

*Nous venons de voir que la détermination d'une constante d'équilibre peut se faire de manière directe et par mesure unique lorsque l'on peut relier la constante à une grandeur mesurable par un appareil de mesure. Ceci est rapide mais dépend beaucoup de la précision des appareils de mesures.*

*Nous allons maintenant étudier des méthodes à plusieurs points de mesure. En particulier, étudions l'intérêt des titrages qui permettent de travailler sur des variations de potentiel.*

## 2 Utilisation de titrages

### 2.1 Principe

Nous avons déjà vu à plusieurs reprises lors de leçons précédentes, l'utilité de la réalisation d'un titrage afin de déterminer un volume équivalent et remonter à la concentration ou teneur d'une espèce. Nous allons voir qu'une réaction de titrage peut également être exploitée pour déterminer une constante d'équilibre.

Comment ça fonctionne ? On relie le volume de réactif titrant versé aux concentrations en les espèces de la réaction étudiée. Il est alors possible de connaître la concentration de chaque constituant du mélange à tout instant. Comme lors de la méthode par mesure unique, on relève expérimentalement une grandeur liée à l'avancement de la réaction. Connaissant la forme de la courbe  $f(v)$ =grandeur mesurée on peut déduire graphiquement la constante d'équilibre  $K$  (ou  $pK$  la plupart du temps).

Le titrage peut être dit direct lorsque l'on titre directement selon la réaction dont on cherche la constante d'équilibre, ou indirecte lorsque l'on réalise plusieurs réactions successives.

Avantages : plus précis qu'un point unique et détermination graphique immédiate.

Inconvénients : demande un relevé d'un grand nombre de points si l'on souhaite une précision suffisante.

### 2.2 Exemples d'application

- pH-métrie : à la demi-équivalence on mesure le  $pK_a$ .  
Avant l'équivalence, la solution contient un mélange acide/base conjuguée (AH/A<sup>-</sup>). Cette zone est appelée zone de HendersonLe pH s'exprime alors par la relation d'Henderson :

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} \right) \quad (12)$$

En écrivant l'avancement de la réaction, on peut exprimer les concentrations en fonction du volume de réactif titrant ajouté  $v$  :

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{v}{v - v_{eq}} \right) \quad (13)$$

Ainsi, à la demi-équivalence,  $v = \frac{v_{eq}}{2}$  on a  $pH = pK_a$ . On lit donc sur la courbe de titrage, au point d'inflexion caractéristique de la demi-équivalence, le  $pK_a$  du couple acido-basique étudié.

#### Remarque

Le point de demi-équivalence est un point de symétrie et un point d'inflexion par propriété de la fonction :  $\log\left(\frac{x}{1-x}\right)$

- Potentiométrie : même idée mais en utilisant la relation du potentiel de Nernst à la place de la loi d'Henderson.

## 2.3 Illustration expérimentale

☞ Cachau

### Titration de l'acide acétique par de la soude

☞ Cachau

⊖ 10 minutes

Matériel

- Solution de soude à  $0.1\text{mol.L}^{-1}$
- Solution d'acide acétique à  $0.1\text{mol.L}^{-1}$

Dosage classique, pas de précautions particulières (que nous sachions mais d'aucuns sauraient nous contredire...).

#### Remarque

Dans le domaine des concentrations usuelles, on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau dans une majorité des cas.

Exploitation des résultats :

On trace la courbe de titrage sur Regressi (voir Figure 2). Par la méthode des tangentes on trouve le volume équivalent. Ainsi on peut déterminer le pH à la demi-équivalence : c'est le pKa du couple.

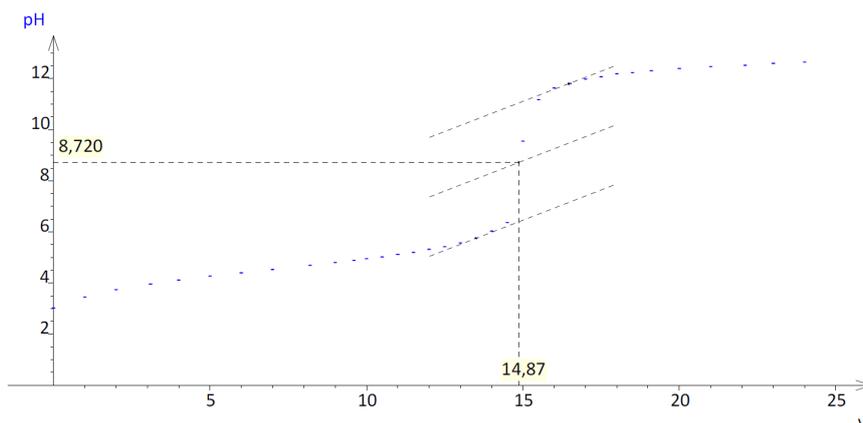


FIGURE 2 – Exemple de courbe de titrage obtenue avec Regressi.

$$\begin{cases} V_{eq} = \dots \pm \dots \text{mL} \\ V_{\frac{1}{2}} = \dots \pm \dots \text{mL} \\ pH_{\frac{1}{2}} = pKa = \dots \pm \dots \end{cases} \quad (14)$$

Discussion sur les incertitudes :

Le volume versé est lu à une précision de 0.01 mL.

Le pH est mesuré à une précision de 0.01.

La lecture du volume équivalent est précise à 0.25mL près (si on relève des points tous les 0.5mL). Idem pour la lecture de  $V_{\frac{1}{2}}$ .

Au final, on lit pKa avec une précision de ..... .

Comparaison avec la grandeur tabulée :

A  $25^\circ\text{C}$ , la grandeur tabulée est  $pKa = 4.76$

#### Remarque

Cette mesure de pKa permet de quantifier les propriétés de réactivité de l'acide. Ici on peut conclure que l'acide acétique est un acide faible moyen.

On peut dans un grand nombre de situations, diminuer l'influence des incertitudes de mesure en diminuant l'incertitude statistique par une linéarisation des liens entre les grandeurs. Cela nous amène à présenter les méthodes par étalonnage.

### 3 Méthodes par étalonnage

L'idée ici est de se ramener à une loi linéaire dont la pente serait la constante d'équilibre recherchée. Cela permet de réduire considérablement les incertitudes. On a choisit d'illustrer ce principe sur deux méthodes.

#### 3.1 Méthode de Gran

➤ DUNOD p.415

On linéarise la loi entre le pH et le volume de titrant versé lors d'un titrage.

La méthode de GRAN cherche à linéariser la courbe  $\text{pH}=\text{f}(v)$  pour  $v < v_{eq}$ . La constante d'équilibre  $K_A$  s'exprime :

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{H}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = \frac{10^{-\text{pH}} v}{v_{eq} - v} \quad (15)$$

Ainsi le tracé de  $10^{-\text{pH}} v$  en fonction de  $v$  est une droite de pente  $-K_A$  (voir Figure 3) et qui coupe l'axe des abscisses en  $v = v_{eq}$  :

$$10^{-\text{pH}} v = K_A (v_{eq} - v) \quad (16)$$

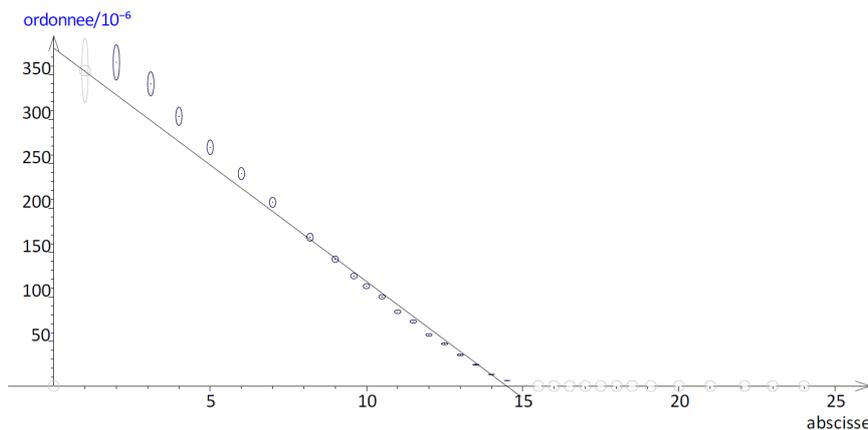


FIGURE 3 – Méthode de Gran.

Retour sur l'expérience précédente et le  $\text{p}K_a$  de l'acide acétique.

On reprend les valeurs du titrage réalisé précédemment et on trace sur Regressi la droite attendue.

On obtient :  $\text{p}K_a = \dots + \dots$

Comparaison avec la valeur trouvée par méthode de demi-équivalence.

#### Remarque

A noter que cette méthode permet également de déterminer le volume équivalent d'un titrage de manière plus précise que par la méthode graphique des tangentes !

On ne gagne pas en temps puisqu'on se base sur les données du titrage mais on montre qu'on a gagné en précision.

Nous avons présenté plusieurs méthodes liées à de la potentiométrie. La linéarisation de données d'un titrage est souvent utilisable dans ce cas, et permet de déterminer avec précision à la fois une constante d'équilibre et un volume équivalent. Nous voulons à présent présenter une méthode par étalonnage basée sur des mesures d'absorbance, particulièrement adaptées à la détermination de constantes de formation d'un complexe coloré.

## 3.2 Méthode de Job

### ⚡ JFLM 1

Cette méthode est utile pour déterminer la stoechiométrie d'un complexe et sa constante de formation. Conditions : il faut que le complexe formé soit unique et coloré.

On choisit ici d'illustrer cette méthode sur la formation du complexe thiocyanatofer (III). Ce complexe est de couleur rouge sang, présentant un maximum d'absorbance autour de  $\lambda = 460nm$ .

La réaction de complexation est :  $Fe^{3+} + SCN^- = FeSCN^{2+}$ .

La constante de formation de ce complexe est :

$$\beta = \frac{[FeSCN^{2+}]_f}{[Fe^{3+}]_f[SCN^-]_f} \quad (17)$$

La constante de formation d'un complexe  $\beta$  s'écrit à partir de la réaction de formation de ce complexe :  $M + nL = ML_n$ . Il faut faire attention au sens d'écriture de la réaction !

### Constante de formation du complexe $Fe(SCN)^{2+}$ par spectrophotométrie

⚡ JFLM1

⊖ 15 minutes

Matériel

- Solution de chlorure de fer (III) à  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en milieu acide chlorhydrique à approximativement  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution de thiocyanate de potassium également  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- Spectrophotomètre
- Préparer une série de 11 tubes à essai ainsi que 11 cellules de spectrophotométrie.

Dans le tube numéro 0, mettre 10 mL de thiocyanate de potassium. Dans le tube numéro 1, mettre 9mL de thiocyanate de potassium et 1mL de chlorure de fer etc. On devrait déjà apercevoir une échelle de teinte sur les 11 tubes à essai à l'oeil nu. Prélever de chaque tube à essai de quoi remplir les cuves spectrophotométriques. Mesurer l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre.

#### Remarque

Cette expérience peut se faire assez rapidement si on est bien organisé. En pratique, on choisit ici de réaliser seulement la mesure du tube 5 devant le jury.

La méthode repose sur une différence entre l'absorbance théorique (toute la quantité de réactifs introduits aurait réagi pour former le complexe) et l'absorbance réelle (la réaction n'est en fait pas totale), quand les réactifs sont introduits dans un rapport 1 :1.

Théorie :

En reportant nos données expérimentales sur un graphe :  $A=f(n)$  où  $n$  est le numéro du tube, on constate que le maximum d'absorbance est obtenue pour  $n=5$ . C'est donc dans le tube où la proportion des deux réactifs est 1 :1 que l'on a le plus de complexe formé : on en déduit ainsi la stoechiométrie du complexe.

On constate de plus que la réaction n'est pas totale, à la forme arrondie de la courbe autour du tube 5.

En effet, lorsque l'un des réactifs est introduits en quantité majoritaire par rapport à l'autre, on peut considérer que la réaction est totale et que la concentration du complexe à l'équilibre est celle du réactif minoritaire. La relation de Beer-Lambert est alors utilisable. Ainsi, pour les tubes 1,2,3 on fait l'hypothèse que l'absorbance est donnée par :  $A = \epsilon \cdot l \cdot [SCN^-]_i$  et pour les tubes 7, 8 et 9 :  $A = \epsilon \cdot l \cdot [Fe^{3+}]_i$ . On peut alors modéliser nos points extrêmes par deux droites  $A=f(n)$  et  $A=f(11-n)$  où  $n$  est le numéro du tube.

Si la réaction était totale et donc que la quantité maximale de complexe était formée, on aurait pour le tube 5 une absorbance théorique :

$$A_{th} = \epsilon \cdot l \cdot C_5 \quad (18)$$

où  $C_5$  est la concentration initiale introduite en ions  $Fe^{3+}$  (ou en ions  $SCN^-$  puisque c'est la même chose).

Déterminons à présent l'expression de l'absorbance réelle mesurée pour le tube 5 :  $A_r = \epsilon \cdot l \cdot [FeSCN^{2+}]_f$ .

$$\text{Or } \beta = \frac{[FeSCN^{2+}]_f}{(C_5 - [FeSCN^{2+}]_f)^2}$$

On en déduit alors :

$$\beta = \frac{A_r \cdot \epsilon \cdot l}{(A_{th} - A_r)^2} = \frac{A_r A_{th}}{C_5(A_{th} - A_r)^2} \quad (19)$$

avec  $C_5 = \frac{2.5 \cdot 10^{-3}}{5} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ .

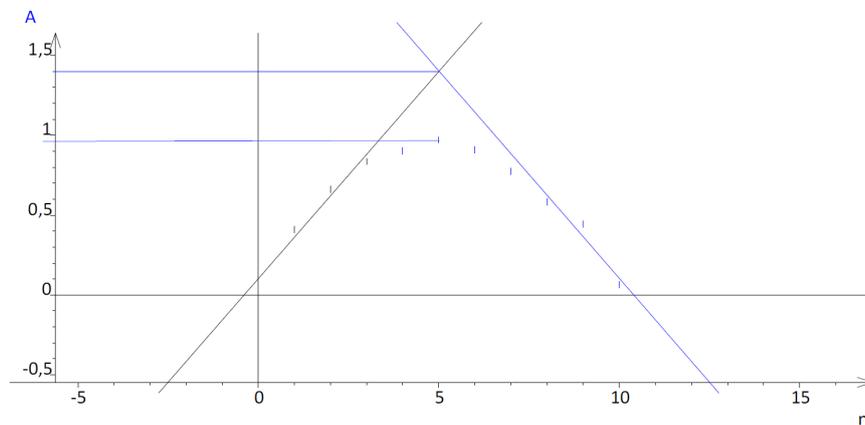


FIGURE 4 – Méthode de Job.

Exploitation des résultats (voir Figure 4) :

On mesure  $A_{th} = \dots \pm \dots$  par intersection des deux droites décrites précédemment.

On a  $A_r = \dots \pm \dots$  par la mesure au spectrophotomètre.

On en déduit :  $\beta = \dots \pm \dots$

D'où :  $p\beta = \dots \pm \dots$

Comparaison à la valeur tabulée : à 25 °C on attend  $\beta = 2.10$

Discussion sur les incertitudes : on utilise le logiciel GUM pour la propagation des incertitudes.

### Remarque

La détermination de la constante de formation d'un complexe permet de connaître sa stabilité. En effet, plus un complexe est stable, plus la valeur de  $\beta$  est élevée.

↓ Nous avons illustré ici deux méthodes de linéarisation. On peut également penser à un étalonnage par conductimétrie (avec loi de dilution d'Ostwald pour le pKa d'un acide par exemple).

## Conclusion

Nous avons présenté ici différentes catégories de méthodes de détermination de constantes d'équilibre. Nous les avons illustrées sur plusieurs types de réactions. Des méthodes à point unique qui ont l'avantage d'être rapides mais qui dépendent beaucoup de la précision à l'utilisation de méthodes par étalonnages, plus chronophage mais plus précises, nous avons pu voir que la détermination de la constante d'équilibre d'une réaction peut se faire de différentes manières. Il s'agit alors à chacun de choisir la méthode qui convient le mieux à l'utilisation qu'il souhaite en faire.

Remarquons que si l'on souhaite déterminer la constante d'équilibre d'une réaction plus compliquée (par exemple impliquant l'acide d'un couple et la base d'un autre), il suffit de relier la constante globale aux constantes des différentes réactions élémentaires, déterminées par une des méthodes présentées lors de cette leçon.

**Ouverture/remarque :** Les méthodes et exemples présentés ici se basent sur des approximations relativement fortes sur les expressions des activités à l'équilibre des espèces. Des outils numériques plus poussés sont alors nécessaires dès lors qu'on introduit la théorie de Debye-Hückel.

## 4 Plan alternatif

On a choisit ici d'illustrer les différentes méthodes sur des exemples différents afin de proposer la détermination de constantes de réactions de types différents. Ce choix nécessite l'agilité de ne pas laisser entendre à l'auditoire que telle méthode correspondrait à telle réaction, ni vouloir être exhaustif non plus.

L'alternative est de choisir une réaction et d'illustrer différentes méthodes dessus. Par exemple, si on garde le pKa de l'acide acétique, on aurait pu faire la mesure rapide du pH dans la première partie, le titrage réalisé en deuxième partie et méthode de Gran + étalonnage par conductimétrie en troisième partie. L'avantage est que l'on peut alors plus aisément faire des comparaisons de précision.

**Commentaires, remarques, (on fait circuler une boîte, à votre bon coeur M'sieurs Dames...). Tous les bénéfices seront reversés pour le Binôme 7-thon.**