

# LC 21 : DÉTERMINATION DE CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

17 juin 2019

Alexandre Klein & Julien Pollet

## Niveau :CPGE

## Commentaires du jury

## Bibliographie

- ♣ *JFLM 1* → méthode de Job
- ♣ *MARTINAUD-LURIN GRÜBER, 40 expériences illustrées de chimie générale et organique la chimie une science expérimentale p 192 (Tp Thermochimie 2-c)* → complexe  $Fe(SCN)^{2-}$
- ♣ *Dunod, Chimie MPSI* → Méthode de Gran
- ♣ *Handbook de chimie* → Comparaisons aux valeurs tabulées

## Pré-requis

- Constante d'équilibre et quotient réactionnel
- Réaction acido-basique, de complexation et précipitation

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Détermination d'une constante d'équilibre par mesure directe</b>	<b>2</b>
2.1	Constante de solubilité d'un solide ionique : NaCl . . . . .	2
2.2	pKa d'un acide faible : Acide éthanoïque . . . . .	2
2.3	Constante d'équilibre de changement d'état : $CO_2$ . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Détermination d'une constante d'équilibre par mesure indirecte</b>	<b>4</b>
3.1	pKa d'un acide faible : Acide éthanoïque (méthode de Gran) . . . . .	4
3.2	Constante de complexation $\beta$ d'un complexe : $FeSCN$ (methode de Job) . . . . .	5
<b>4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>5</b>

## 1 Introduction

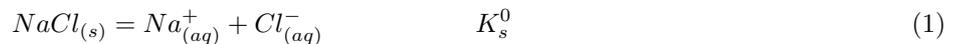
Dans les précédentes leçons nous avons attribué à chaque réaction chimique une constante d'équilibre qui nous permet de déterminer l'état d'équilibre final d'un système chimique. Il est donc primordial pour un chimiste de connaître cette grandeur quand il veut étudier une réaction, même si elle est le plus souvent tabulée nous allons aujourd'hui nous intéresser à comment sont déterminées ces constantes d'équilibre.

## 2 Détermination d'une constante d'équilibre par mesure directe

La constante d'équilibre est principalement utilisée dans la loi de Guldberg et Waage (voir formule (1)), la manière la plus simple de la déterminer expérimentalement est donc d'attendre qu'un système chimique atteigne l'équilibre puis de déterminer les concentrations des différentes espèces par la mesure d'une grandeur physique.

### 2.1 Constante de solubilité d'un solide ionique : NaCl

La dissolution du  $NaCl_{(s)}$  dans l'eau est traduit par la réaction suivante :



On va chercher à mesurer sa constante d'équilibre  $K_s^0$ . On peut faire le tableau d'avancement suivant :

état	$NaCl_{(s)} = Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$		
initial	$n_0$	0	0
intermédiaire	$n_0 - x$	$x$	$x$
final	$n_0 - x_f$	$x_f$	$x_f$

FIGURE 1

Ici on va mesurer la conductivité qui sera directement reliée à la concentration en ion  $Na^+$  et  $Cl^-$ . On va donc dissoudre du chlorure de sodium dans l'eau jusqu'à atteindre la limite de solubilité. La concentration en ion  $Na^+$  et  $Cl^-$  ( $[Na^+] = [Cl^-] = c$  (car ils sont en proportions stoechiométriques)) est alors trop importante pour qu'on puisse utiliser la loi de Kohlrausch, il faut donc filtrer, puis diluer d'un facteur 100. On mesure ensuite la conductivité de la solution fille pour en déduire  $c_{fille}$  en connaissant les conductivités molaires ioniques puis  $c$  et finalement  $K_s^0$ .

$$\sigma = \sum \lambda_i c_i \quad \text{loi de Kohlrausch} \quad (2)$$

$$c = 100c_{fille} = \frac{100\sigma}{\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0} \quad (3)$$

$$K_s^0 = [Na^+][Cl^-] = \left(\frac{100\sigma}{\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0}\right)^2 \quad (4)$$

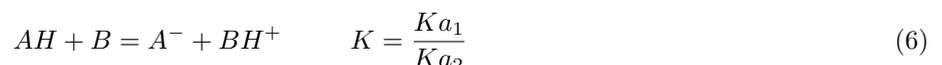
$$\Delta K_s^0 = K_s^0 \frac{2\Delta\sigma}{\sigma} \quad (5)$$

Avec  $\lambda_{Na^+} = 5.01 mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$  et  $\lambda_{Cl^-} = 7.63 mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ . On mesure  $\sigma = 5.98 \pm 0.05$  mS/cm donc  $K_s = 22.0 \pm 0.4$ . La valeur tabulée à 25° est de 38, cependant la cinétique est lente ce qui peut être une source d'erreur importante.

Remarque : préparer la solution diluée en avance et mesurer la conductivité devant le jury

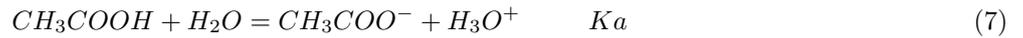
### 2.2 pKa d'un acide faible : Acide éthanoïque

Un autre type de réaction qu'on utilise beaucoup dans notre programme sont les réactions acido-basiques. Comme il y a énormément de réactions acido-basiques possibles on va définir une constante d'acidité  $K_a$  pour chaque couple acide basique défini comme la constante d'équilibre de la réaction de l'acide du couple avec l'eau. Comme on l'a vu précédemment on peut ensuite déduire les constantes de réaction de toutes les réactions acides+bases :



Pour déterminer une constante d'acidité, il y a une méthode très simple : on place une espèce acide ou basique seule dans de l'eau pure. Si on connaît précisément la concentration ou la quantité d'espèce totale introduite on peut

connaître  $K_a$  en mesurant le pH. On va illustrer cette méthode avec l'acide éthanóique, on ne considère qu'une seule réaction :



état	$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$		
initial	$c_0$	0	0
intermédiaire	$c_0 - x$	x	x
final	$[CH_3COOH]$	h	h

FIGURE 2

Pour une solution où  $[CH_3COOH] = 0.1 \text{ mol/L}$  on mesure un  $pH = 2,80$

$$K_a = \frac{h^2}{[CH_3COOH]} = \frac{(10^{-pH})^2}{[CH_3COOH]} = 2,5 \cdot 10^{-5} \quad (8)$$

$$\Delta K_a = K_a \sqrt{\left(\frac{\Delta[CH_3COOH]}{[CH_3COOH]}\right)^2 + \left(2\frac{\Delta h}{h}\right)^2} = ? \quad (9)$$

On peut difficilement évaluer l'incertitude sur la concentration dans notre cas, il faudrait partir d'une solution de concentration connue précisément pour avoir une incertitude. On peut seulement conclure sur une valeur approchée de la constante d'acidité :  $pK_a = 4,6$ .

Remarque : Mesurer le pH devant le jury

## 2.3 Constante d'équilibre de changement d'état : $CO_2$

On peut également étudier la réaction de dissolution d'un gaz dans l'eau : le  $CO_2$  :



La dissolution du  $CO_2$  dans l'eau modifie l'acidité de celle ci via deux réactions :



On peut négliger la deuxième réaction car son avancement reste très faible. On a donc un seul tableau d'avancement :

état	$H_2CO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = HCO_{3(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$		
initial	$c_0$	0	0
intermédiaire	$c_0 - x$	x	x
final	$[H_2CO_3]$	h	h

FIGURE 3

Or on connaît précisément la pression partielle en  $CO_2$  dans l'atmosphère, on peut donc mesurer le pH d'une eau, initialement pure, après qu'elle ait atteint un équilibre avec l'atmosphère (plusieurs jours à l'air libre). On mesure  $pH = 5,6 \pm 0,1$  et  $P_{CO_2} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$

$$[H_2CO_3] = K \frac{P_{CO_2} c_0}{P_{CO_2}} \quad (13)$$

$$[H_2CO_3] = \frac{h^2 \cdot c_0}{K_{a1}} \quad (14)$$

$$K = \frac{P_0 \cdot h^2}{P_{CO_2} \cdot K_{a1}} = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \quad (15)$$

$$\Delta K = K \cdot \sqrt{2} \frac{\Delta h}{h} \quad (16)$$

Remarque : On peut ici parler de la loi de Henry, mais la constante qu'on détermine n'est pas exactement celle de cette loi ( $CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$ )

### 3 Détermination d'une constante d'équilibre par mesure indirecte

Les mesures faites précédemment sont très peu précises, car elles reposent sur une seule mesure (parfois une mesure de pH très imprécise pour déterminer une concentration) et se repose sur des concentrations que l'on doit connaître précisément au préalable. Dans cette partie sur les mesures indirectes on va voir comment on peut s'affranchir de ces multiples sources d'incertitude.

#### 3.1 pKa d'un acide faible : Acide éthanoïque (méthode de Gran)

Cette fois ci on va mesurer le pH au cours d'un dosage de l'acide acétique par la soude. On obtient une courbe qui ressemble à celle ci pour un dosage de 10 mL d'une solution d'acide à 0,1 mol/L par une solution de soude à 0,1 mol/L :

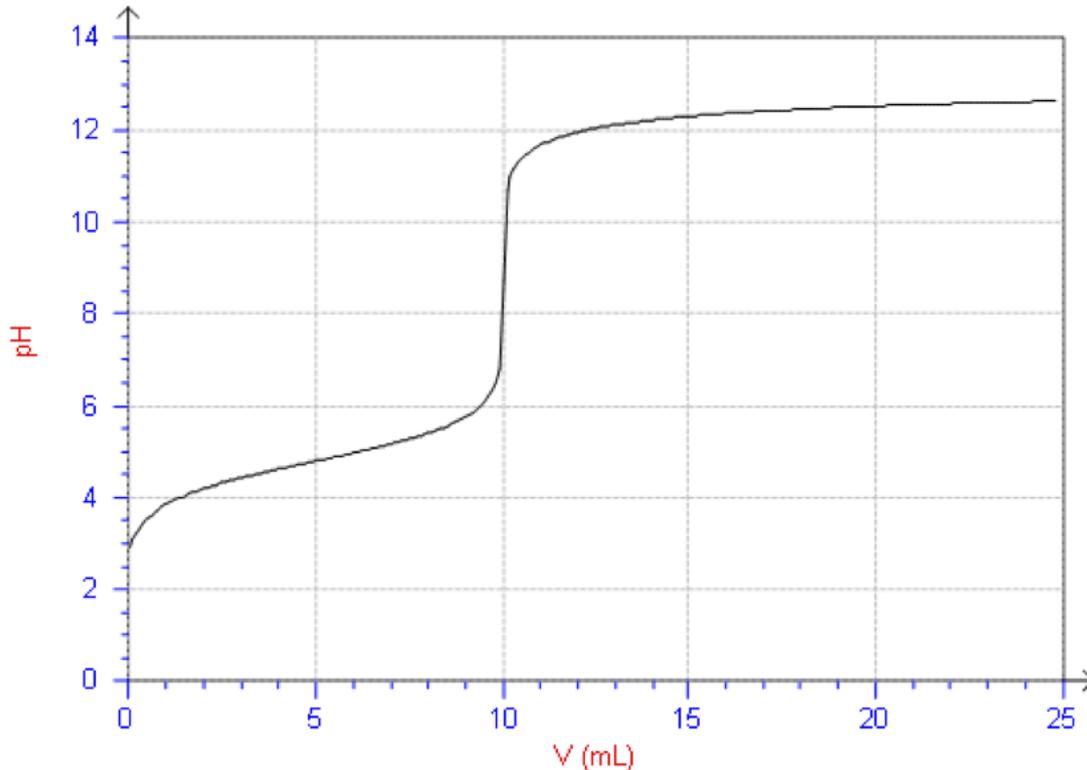


FIGURE 4 – Dosage de l'acide acétique par la soude.  $\text{pH} = f(V)$

Dans la première partie de cette courbe ( $V < V_{eq}$ ) on peut linéariser la relation  $\text{pH} = f(V)$ . Dans cette partie, on est en milieu acide, la réaction est donc quantitative et on peut écrire :

$$[HA] = \frac{v_0[AH]_0 - v[OH^-]}{v_0 + v} \quad (17)$$

$$[A^-] = \frac{v[OH^-]}{v_0 + v} \quad (18)$$

$$K_a = \frac{v[OH^-] \cdot 10^{-\text{pH}}}{v_0[AH]_0 - v[OH^-]} \quad (19)$$

or :

$$v_e = v_0 \frac{[AH]_0}{[OH^-]} \quad (20)$$

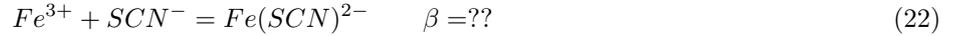
donc on peut linéariser la relation en :

$$K_a(v_e - v) = v \cdot 10^{-\text{pH}} \quad (21)$$

On trace alors  $v \cdot 10^{-\text{pH}} = f(v)$  et on retrouve  $K_a$  le coefficient directeur de la droite :  $K_a = ?? \pm ??$   $\text{p}K_a = ?? \pm ??$ . La précision a grandement augmenté, notre mesure diffère légèrement de la valeur tabulée à 25 degrés car les constantes d'équilibre sont très sensibles à la température. Cette méthode peut s'appliquer à tous les acides faibles en solution aqueuse.

### 3.2 Constante de complexation $\beta$ d'un complexe : FeSCN (methode de Job)

On peut aussi mentionner d'autres méthodes se basant sur le même principe que la méthode de Gran : on fait plusieurs mesures d'une grandeur physique et on exploite une courbe obtenue. On va prendre l'exemple de la méthode de Job pour la formation d'espèces colorées. On va prendre l'exemple du complexe  $Fe(SCN)^{2-}$  qui a pour réaction de complexation :



Le complexe  $Fe(SCN)^{2-}$  (thiocyanatofer) a une couleur rouge (maximum d'absorbance pour  $\lambda = 460\text{nm}$ ). On va donc pouvoir remonter à leur concentration grâce à une mesure spectrophotométrique et à la loi de Beer-Lambert. On a préparé les solutions (en suivant le protocole mentionné en référence) et on mesure leur absorbance (faire une mesure devant le jury). Ces 11 solutions sont obtenues en mélangeant une solution contenant des ions thiocyanate ( $2,5 \cdot 10^{-3} \text{mol/L}$ ) et une solution contenant des ions ferrure ( $2,5 \cdot 10^{-3} \text{mol/L}$ ). Chaque solution fille contient des concentrations initiales différentes (10mL pour 0mL puis 9mL pour 1mL, etc). Pour la solution  $i$  on a donc :

état	$Fe^{3+} + SCN^{-} = Fe(SCN)^{2-}$		
initial	$c_a$	$c_b$	0
intermédiaire	$c_a - x$	$c_b - x$	$x$
final	$c_a - c_i$	$c_b - c_i$	$c_i$

FIGURE 5

L'absorbance en fonction de  $n$  s'apparente à des droites quand l'une des deux concentrations est proche de 0 car la réaction est quantitative avec un réactif limitant :  $A = \epsilon \cdot l \cdot c_i$  et  $c_i = c_{limitant}$ . Ces deux droites s'intersectent au centre du graphique pour  $A_{th} = \epsilon \cdot l \cdot c_{max}/2$  avec  $c_{max}/2 = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{mol/L}$ . Au centre on s'éloigne de ces droites et l'absorbance passe par un maximum, la réaction n'est plus quantitative ici on exprime la constante de formation :

$$\beta = \frac{c_i \cdot c_0}{(c_a - c_i)(c_b - c_i)} \quad (23)$$

et

$$A = A = \epsilon \cdot l \cdot c_i \quad (24)$$

pour la solution  $n=5$  ou l'absorbance est à son maximum,  $c_a = c_b = c_{max}/2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$  :

$$\beta = \frac{c_5 \cdot c_0}{\left(\frac{c_{max}}{2} - c_5\right)^2} \quad (25)$$

$$\beta = \frac{A \cdot \epsilon \cdot l \cdot c_0}{(A_{th} - A)^2} = \frac{A \cdot A_{th}}{(A_{th} - A)^2} \frac{2c_0}{c_{max}} \quad (26)$$

On peut déterminer graphiquement  $A_{th} = ??$  et  $A = ??$  pour trouver  $\beta = ?? \pm ??$

$$\Delta\beta = \beta \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_{th}}{A_{th}}\right)^2} \quad (27)$$

## 4 Conclusion

Dans cette leçon nous avons vu différentes méthodes pour déterminer expérimentalement des constantes d'équilibre. Si la mesure directe sur un système à l'équilibre reste la méthode la plus intuitive pour déterminer une constante d'équilibre, d'autres méthodes se basant sur plusieurs mesures sont plus précises.