

LC20 DETERMINATION DE CONSTANTES D'EQUILIBRE

20 juin 2020

CAETANO Frédéric & MONNET Benjamin

Niveau : MPSI

Bibliographie

✚ Dunod, *Chimie MPSI*¹

→ Méthode de Gram

Prérequis

- Réactions acido-basiques
- Équilibres chimiques
- Loi de Beer-Lambert
- Solubilité
- Oxydoréduction

Expériences



Table des matières

1	Détermination d'un produit de solubilité par mesure unique	2
1.1	Principe	2
1.2	Détermination d'un produit de solubilité par mesure de différence de potentiel	2
1.3	Mesure d'un constante d'acidité	3
2	Utilisation d'un titrage : détermination d'une constante d'acidité	3
2.1	Méthode de Gram	3
2.2	Réalisation expérimentale	4
3	Utilisation de l'absorption détermination de la constante de formation du complexe Fe(SCN)2+	5
3.1	Méthode de Job	5
3.2	Réalisation pratique	5
4	Utilisation des propriétés électrochimiques : produit de solubilité du sel (pas la faire)	6
4.1	Principe	6
4.2	Mise en pratique expérimentale	6

Introduction

Nous avons déjà parlé dans des leçons précédentes d'équilibre thermodynamique et de constantes thermodynamiques. On peut cependant se demander comment on pourrait déterminer ces constantes expérimentalement et comment elles sont tabulées.

Afin de déterminer de telles constantes, on peut utiliser différentes propriétés de nos produits : leur acidité, leurs propriétés thermochimiques ou encore leurs propriétés physiques telles que la conductivité.

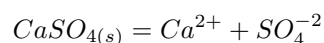
Il faut bien se rappeler qu'afin de pouvoir mesurer une constante thermodynamique, il faut être **à l'équilibre et à température fixe**.

1 Détermination d'un produit de solubilité par mesure unique

1.1 Principe

Le principe d'une mesure unique est de relier la constante d'équilibre à une propriété physique mesurable pour la mesurer d'un seul coup.

Un exemple d'application : la dissolution du sulfate de calcium. Lorsque le sulfate de calcium passe en solution :



Sachant que l'on a $Ks = s^2$ (on s'assure d'avoir saturé la solution), on a une conductivité :

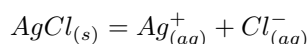
$$\sigma = s(\lambda(Ca^{2+}) + \lambda(SO_4^{2-}))$$

On peut alors remonter à s et donc à Ks .

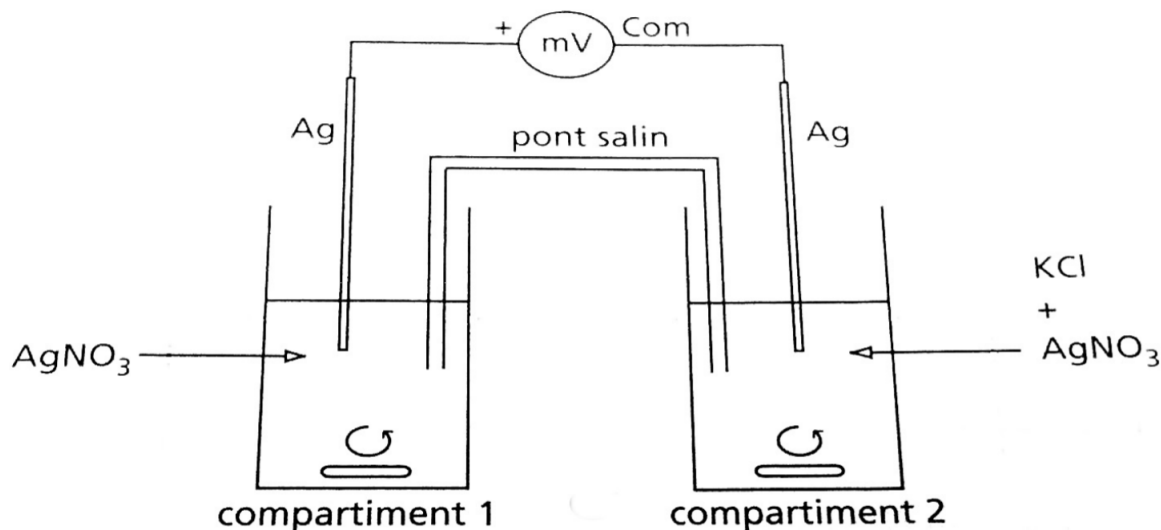
L'avantage de cette méthode est sa simplicité : une seule mesure pour obtenir la constante que l'on souhaite. Néanmoins, comme toute mesure unique, cette méthode est imprécise.

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

De manière tout à fait général, $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$. Dans le cas d'une réaction Red/Ox : $\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E$. On voit donc que l'on peut espérer utiliser la potentiométrie pour remonter à des constantes d'équilibre ! Prenons l'exemple concret de la dissolution du chlorure d'argent :



Le but est de retrouver la constante de solubilité $Ks = \frac{[Ag_{(aq)}^+][Cl_{(aq)}^-]}{(c^\circ)^2}$



Protocole : on met 50 mL de nitrate d'argent à 10^{-2} mol/L dans le compartiment 1 et on met 50 mL de chlorure de potassium à 10^{-2} mol/L avec quelques gouttes de nitrate d'argent dans le compartiment (on veut voir apparaître un solide pour être sûr qu'on est saturé). On mesure alors la différence de potentiel entre les deux compartiments.

Pour comprendre comment cela permet de remonter au produit de solubilité, regardons la théorie de plus près.

$$\begin{aligned} \begin{cases} E_1 = E^0(Ag^+|Ag) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Ag^+]_1}{C^0} \right) \\ E_2 = E^0(Ag^+|Ag) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Ag^+]_2}{C^0} \right) \end{cases} \\ \Rightarrow AE = E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Ag^+]_1}{[Ag^+]_2} \right) \\ \text{or } [Ag^+]_2 = \frac{K_S}{[Cl^-]_2} \\ \Rightarrow \Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Ag^+]_1}{[Ag^+]_2} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Ag^+]_1 [Cl^-]_2}{K_S} \right) \\ \Leftrightarrow K_S = 10^{-4} - \exp \left(\frac{RT}{F} \Delta E \right) \end{aligned}$$

Valeur attendue : $K_S = 10^{-9.75}$ à 25 °C et donc la solubilité $s = 1.3 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

La solubilité du chlorure d'argent est faible dans l'eau à température ambiante.

Remarque : On peut faire varier la température dans cette expérience. Ainsi, sachant que $\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T\Delta_r S^o = -F\Delta E$, on peut tracer ΔE en fonction de la température et avoir :

$$\Delta E = \frac{\Delta_r S^o}{F} T - \frac{\Delta_r H^o}{F}$$

On s'attend à trouver $\Delta_r H^o = 63.9$ kJ/mol et $\Delta_r S^o = 32.9$ J/mol/K.

1.3 Mesure d'une constante d'acidité

On utilise la Ph-métrie. On met une quantité connue d'acide éthanoïque dans de l'eau.

	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$			
EI	c_0	<i>excès</i>	≈ 0	0
EF	$c_0 - x$	<i>excès</i>	x	x

On a donc :

$$Ka = \frac{x^2}{(c_0 - x)} = \frac{(10^{-pH})^2}{c_0 - 10^{-pH}}$$

On peut ainsi remonter au pKa à l'aide du pH.

2 Mesure par titrage

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 Application

on reprend l'acide acétique avec le tableau d'équilibre.

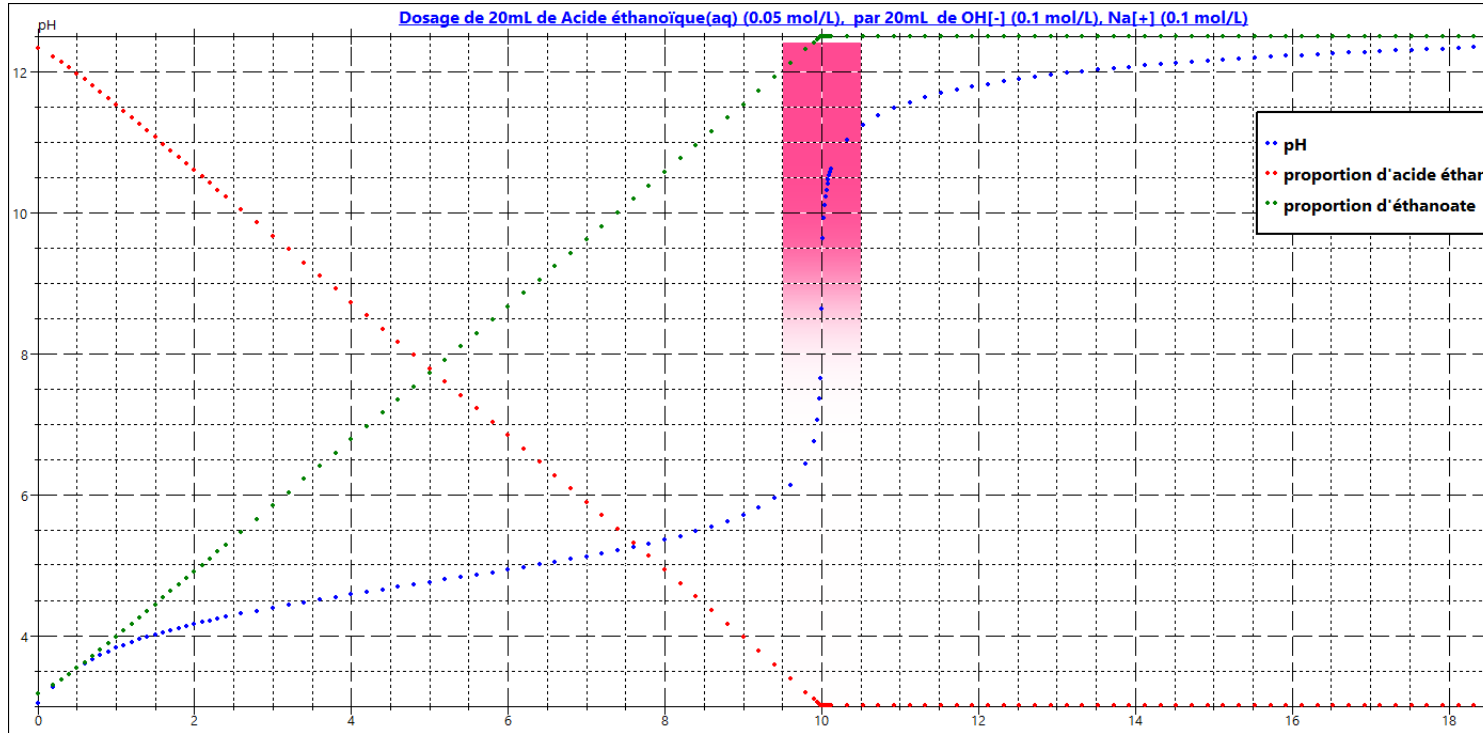
	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$			
EI	c_0	<i>excès</i>	≈ 0	0
EF	$c_0 - x$	<i>excès</i>	x	x

et on a :

$$pH = pKa + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

Et ça donne :

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



3 Utilisation d'une régression linéaire

3.1 Méthode de Gram

Afin de déterminer le pH de la solution d'acide acétique, nous allons utiliser la méthode de Gram. Le tableau d'avancement de la réaction est le suivant :

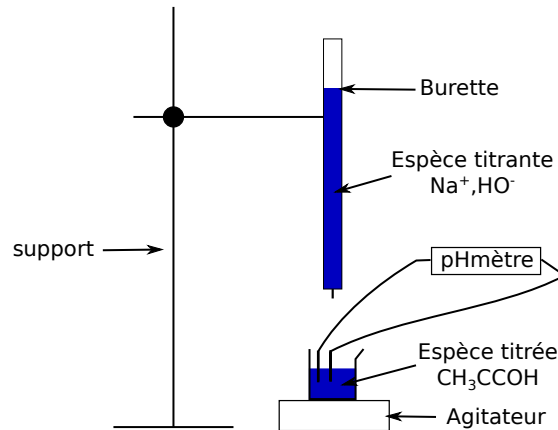
	$CH_3COOH + HO^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$			
$V = 0$	$c_0 V_0$	0	≈ 0	excès
$V < V_{eq}$	$c_0 V_0 - cV$	0	cV	excès

On a $[AH] = \frac{cV_{eq} - cV}{V_{tot}}$, $[A^-] = \frac{cV}{V_{tot}}$ et $[H_3O^+] = 10^{-pH}$. On a donc :

$$K_a = \frac{10^{-pH} V}{V_{eq} - V}$$

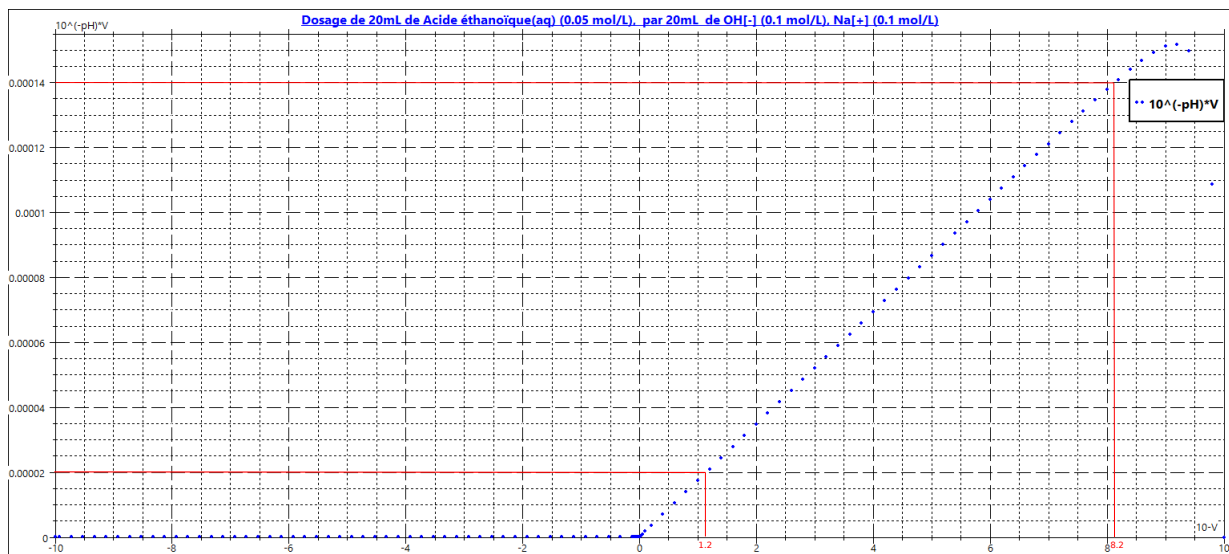
Donc en traçant la droite $10^{-pH} V = f(V_{eq} - V)$, on retrouve K_a .

3.2 Réalisation expérimentale



Détermination de la constante d'acidité de l'acide acétique

On met dans un bécher une concentration d'acide acétique à $C = 0.01 \text{ mol/L}$ que l'on dose avec de la soude à $C_s = 0.01 \text{ mol/L}$.
On relève le pH pour différent volume.



On trouve avec les droites rouges :

$$Ka = \frac{8.2 - 1.2}{(14 - 2) \cdot 10^{-5}} = 1.71 \cdot 10^{-5}$$

Autrement dit on trouve $pKa = -4.76$... la valeur attendue!

Incertitudes ??

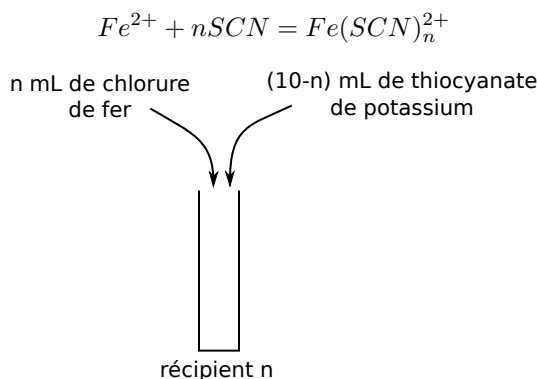
$$\frac{\Delta Ka}{Ka} = \frac{\Delta dx}{dx} + \frac{\Delta dy}{dy}$$

$$\Delta Ka = 1.71 \cdot 10^{-5} \frac{0.1}{7} = 2.4 \cdot 10^{-7}$$

Ca donne un $\Delta pKa = 0.01$ donc on est très précis!

3.3 Méthode de Job

On cherche ici à déterminer la stoechiométrie et la constante de formation du complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. Ce complexe présente un maximum d'absorbance autour de $\lambda = 460\text{nm}$. La réaction est donc :



Le principe de la méthode de Job est le suivant : le maximum de la courbe d'absorption correspond à quand on a formé le maximum de complexe et donc quand il y a des réactifs dans des conditions stoechiométriques. Le maximum permet donc d'obtenir la stoechiométrie du complexe. On trouve ici une stoechiométrie 1 :1.



Constante de formation de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$

⚡ JFLM1

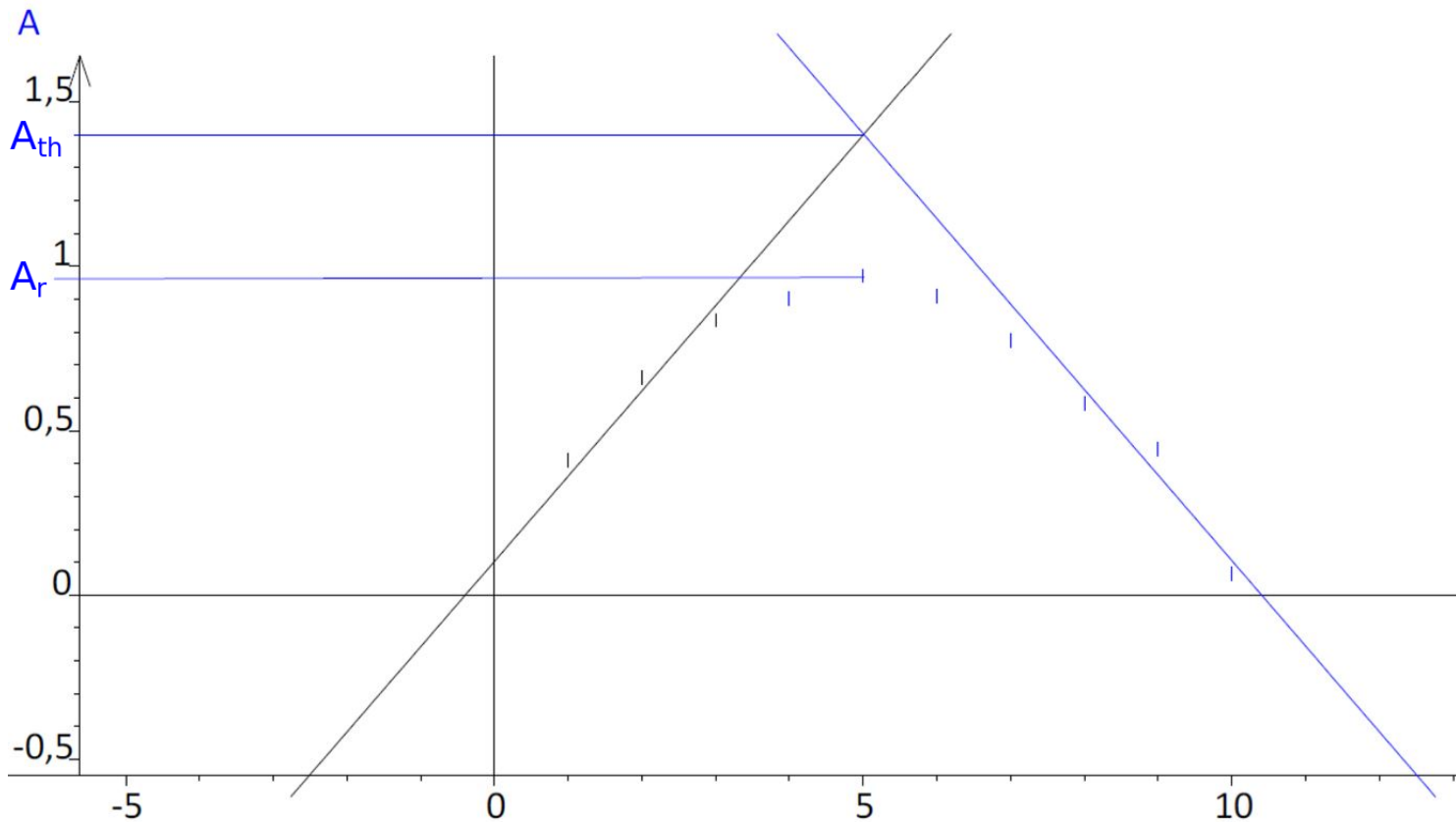


Il faut :

- Une solution de chlorure de fer (III) à $2.5 \times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$
- Une solution de thiocyanate de potassium à $2.5 \times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$
- 11 tubes à essai et 11 cellules de spectrophotométrie

Insérer dans le tube n : n mL de chlorure de fer et (10-n) mL de thiocyanate de potassium. Mesurer l'absorbance de toutes les solutions.

Quand un des réactifs est introduit en plus grande quantité qu'un autre, on peut supposer que la réaction est totale (donc que la constante de réaction est assez grande). On peut donc supposer sur les trois premières solutions que l'on a $A = \epsilon l[\text{SCN}^-]$ et sur les trois dernières $A = \epsilon l[\text{Fe}^{3+}]$. Si la réaction était totale alors on aurait pour le cinquième tube une absorbance de $A_{th} = \epsilon l C_5$. Néanmoins, on remarque que la courbe passe en dessous, ce qui signifie que la réaction n'est en effet pas totale :



	Fe^{3+}	+	SCN^-	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$	+	
$\frac{EI}{EF}$	$\frac{c_5}{c_5 - [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}$		$\frac{c_5}{c_5 - [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}$		$\frac{0}{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}$		

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{(C_5 - [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}])^2}$$

En notant $A_r = \epsilon l [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ l'absorbance réellement obtenue pour $n=5$, on a alors :

$$\beta = \frac{A_r A_{th}}{C_5 (A_{th} - A_r)^2}$$

On déduit donc de A_r et A_{th} la valeur de β .

On attend $\beta = 10^2 \cdot 1$.

On trouve $\beta =$

4 Utilisation des propriétés électrochimiques : produit de solubilité du sel (pas la faire)

4.1 Principe

On s'intéresse à la réaction de dissolution de sel : $\text{NaCl}_s \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Dans le cas où l'on introduit directement du sel dans la solution en la saturant, on a $K_s = s^2$ et $s = [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$. La conductivité de la solution valant $\sigma = s(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$, elle permet de remonter à la valeur de la solubilité et donc à K_s en utilisant le fait que $\lambda_{\text{Na}^+} = 5.01 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7.63 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

4.2 Mise en pratique expérimentale



Détermination de la constante de solubilité de NaCl



Pour réaliser cette expérience, il faut étalonner un conductimètre. Une fois que cela a été fait, il suffit de saturer une solution avec du NaCl solide puis de filtrer et de diluer 100 fois (afin d'être dans le cadre de validité de la loi de Kohlrausch). On mesure la conductivité et on retrouve la valeur de la constante de solubilité.

Questions

-

Remarques

- J'ai fais Mesure unique, Mesure par titrage (partie rapide) puis Mesure par régression linéaire (Cram + Job)