

## LC20 - Détermination de constantes d'équilibre (CPGE)

Gauthier Legrand et Francis Pagaud

27 juin 2020

### Bibliographie

- ⚡ *Chimie PCSI*, **Fosset** → chapitre 12 pour les titrages
- ⚡ *Chimie PC*, **Fosset** ou **Grécias** (au choix) → thermochimie
- ⚡ *L'épreuve orale du CAPES de chimie, édition 2008* **Porteu-de-Buchère** → Expérience quantitative : dissolution AgCl
- ⚡ *Des expériences de la famille Acide-Base* **Ca-chau** → titrage méthode de Gran
- ⚡ *Des expériences de la famille red-ox* **Cachau** → pile Daniell
- ⚡ [https://fr.wikipedia.org/wiki/D%C3%A9termination\\_des\\_constants\\_d%27%C3%A9quilibre](https://fr.wikipedia.org/wiki/D%C3%A9termination_des_constants_d%27%C3%A9quilibre) → page wiki avec exactement le titre de la leçon

### Pré-requis

- Spectroscopie UV visible, IR, RMN
- Thermochimie : grandeurs standard de réaction, loi de Van't Hoff
- 

### Expériences



### Table des matières

|          |                                      |          |
|----------|--------------------------------------|----------|
| <b>1</b> | <b>Détermination thermodynamique</b> | <b>3</b> |
| 1.1      | Réactions simultanées . . . . .      | 3        |
| 1.2      | Constante de partage . . . . .       | 3        |
| 1.3      | Réaction électrochimique . . . . .   | 4        |

|          |                                                                   |          |
|----------|-------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>2</b> | <b>Mesure expérimentale du quotient réactionnel</b>               | <b>4</b> |
| 2.1      | Utilisation d'une courbe de titrage . . . . .                     | 4        |
| 2.2      | Utilisation d'un spectre . . . . .                                | 5        |
| <b>3</b> | <b>Détermination expérimentale des grandeurs thermodynamiques</b> | <b>6</b> |
| 3.1      | Influence de la température . . . . .                             | 6        |
| 3.2      | Application à la dissolution de $AgCl_{(s)}$ . . . . .            | 6        |
| <b>4</b> | <b>Commentaire prépa oral</b>                                     | <b>7</b> |
| <b>5</b> | <b>Questions</b>                                                  | <b>7</b> |

## Programmes

| Notions au programme <b>MPSI</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Capacités exigibles                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Réactions acido-basiques :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>constante d'acidité ;</li> <li>diagramme de prédominance ;</li> <li>exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et nature - faible ou forte - des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, de la soude, l'ion hydrogénocarbonate, l'ammoniac.</li> </ul> | <p>Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.</p> <p>Retrouver les valeurs de constantes d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).</p> <p>Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</p>                                                                                                                                                                                 |
| <b>Réactions de dissolution ou de précipitation :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité <math>K_s</math> ;</li> <li>solubilité et condition de précipitation ;</li> <li>domaine d'existence ;</li> <li>facteurs influençant la solubilité.</li> </ul>                                          | <p>Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.</p> <p>Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution, en solide. Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité en fonction d'une variable.</p> <p>Pratiquer une démarche expérimentale illustrant les transformations en solutions aqueuses.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents autour du traitement d'effluents, dégager par exemple les méthodes de détection d'espèces (méthodes physiques ou chimiques), d'évaluation des concentrations, ou les procédés et transformations mis en jeu pour la séparation des espèces et la dépollution.</p> |

Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre.

## Intro pédagogique

On se place niveau MP, à la fin du cours de thermochimie, après avoir défini les grandeurs standard de réaction. On va aussi exploiter les connaissances de première année sur l'électrochimie, les réactions acide/base et de dissolution, notamment les titrages.

## Intro

C'est capital de connaître les constantes d'équilibre : pour l'électrode au calomel saturé on fixe le potentiel en fixant la concentration en ions  $Cl_{(aq)}^-$ , qui est fonction de la constante de solubilité du sel  $KCl_{(s)}$ . Si on ne connaît pas précisément cette constante la mesure de différence de potentielle sera toujours biaisée.

Je pense que ça reste une leçon expérimentale, donc faut pas trop perdre de temps sur les notions théoriques

Ne jamais donner une grandeur thermodynamique sans y associer la température

**Reste à faire :** le diapo mais en soit je vois pas trop quoi mettre à part les schémas des montages

**Suggestion inverser le grand I et le grand II pour regrouper toute la thermo à la fin. En plus la partie non thermo c'est en gros de la première année mais en mieux.**

Problématique :

## 1 Détermination thermodynamique

Il faut faire des choix dans cette partie

On part de la définition  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$

Donc pour déterminer  $K^\circ$  il suffit de trouver  $\Delta_r G^\circ$ , c'est que nous allons voir dans cette section.

### 1.1 Réactions simultanées

*Source :* Grécias

C'est pas compliqué et on voit difficilement comment ça peut ne pas avoir été fait dans un cours de thermochimie. L'idée de cette partie est de justifier pourquoi c'est un produit des constantes d'équilibres qu'il faut considérer. Cela permet aussi de faire un rappel sur les cycles de Hess qui ont été largement utilisés dans les chapitres précédents en thermochimie.

Les complexes ne sont pas au programme, donc on va considérer l'exemple de l'acide acétique avec l'ammoniac

### 1.2 Constante de partage

*Source : ???*

vaut mieux ne pas la faire c'est pas au programme, mais le raisonnement est cool et pas très compliqué

On cherche à déterminer la constante d'équilibre de  $I_{2(aq)} = I_{2(orga)}$

Saturons la phase aqueuse en diiode, si on ajoute du diiode solide dans la solution il y a deux possibilités : soit il ne se dissout dans aucune phase, soit il se dissout dans la phase organique. La dernière hypothèse ne peut être vraie puisque dans ce cas il y aurait un excédent de diiode dans la phase organique pour respecter  $K^\circ = \frac{[I_{2(orga)}]}{[I_{2(aq)}]}$  (puisque  $[I_{2(aq)}] = cte$ )

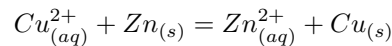
Nécessairement le diiode ne se solubilise dans aucune phase. Les deux phases sont donc saturées en diiode, on peut donc écrire  $[I_{2(aq)}] = c^o K_s(I_{2(aq)})$  et  $[I_{2(orga)}] = c^o K_s(I_{2(orga)})$

$$\text{Finalement } K^o = \frac{[I_{2(orga)}]}{[I_{2(aq)}]} = \frac{K_s(I_{2(orga)})}{K_s(I_{2(aq)})}$$

### 1.3 Réaction électrochimique

Source : Grécias

On part de la pile Daniell, la réaction qui nous intéresse c'est



La thermochimie nous donne  $\Delta_R G^o = -2F(E^o(Zn^{2+}/Zn) - E^o(Cu^{2+}/Cu)) = -RT \ln K^o$

Donc il nous suffit de mesurer la différence de potentielle à l'équilibre pour mesurer la constante d'équilibre.

En réalité on mesure la différence de potentiel via la formule de Nernst

$$e = (E^o(Zn^{2+}/Zn) - E^o(Cu^{2+}/Cu)) + 0,06 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

#### Pile Daniell

🔗 Cachau red-ox page 243

⊗ 2 min

Faire la pile Daniell, on mesure la différence de potentielle en fonction du rapport  $\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$ , en faisant une régression linéaire on retrouve  $(E^o(Zn^{2+}/Zn) - E^o(Cu^{2+}/Cu))$  et donc  $K^o$

Il faut bien insister sur le fait qu'on mesure une ddp pour remonter à la constante thermodynamique, pas comme on fera dans la prochaine section. La mesure de la ddp ne permet pas de mesurer le quotient réactionnel parce que c'est le paramètre qu'on contrôle.

Plus simplement on peut introduire les ions en même concentration pour qu'on mesure directement  $e = (E^o(Zn^{2+}/Zn) - E^o(Cu^{2+}/Cu))$  et faire un seul point

**Transition :** On a compris comment utiliser la définition thermodynamique de la constante d'équilibre. On peut aussi exploiter la définition de l'équilibre :  $Q_{r,eq} = K^o$

## 2 Mesure expérimentale du quotient réactionnel

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^o + \sum_i \nu_i RT \ln a_i = RT \ln \frac{Q_r}{K^o}$$

avec  $\Delta_r G = 0$  à l'équilibre, donc si on mesure  $Q_{r,eq}$  on trouve  $K^o$ , c'est ce qu'on va faire dans cette partie

### 2.1 Utilisation d'une courbe de titrage

Source : Fosset PCSI page 760 + [https://fr.wikipedia.org/wiki/Graphe\\_de\\_Gran](https://fr.wikipedia.org/wiki/Graphe_de_Gran), BUP 921, 2010

On va se restreindre au cas de la pH-métrie. On va utiliser la relation  $pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$

On pourrait mesurer directement le  $pH$  d'une solution dont on connaît les quantités, mais ce n'est pas assez précis.

On peut déterminer aussi à la demi-équivalence d'un titrage acido-basique on trouve le  $pK_A$ . On peut faire de la même manière en potentiométrie.

Le problème c'est que ces deux méthodes utilisent une valeur unique de  $pH$ . On va donc opter sur plus malin :

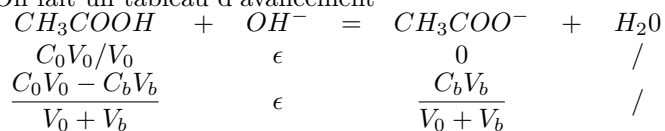
### Méthode de Gran

☛ Cachau Acide-base page 277

⊗ 5 min

Réaliser le titrage de l'acide lactique (acide acétique du vinaigre serait peut-être mieux). On simule le tout sur Chimgéné.

On fait un tableau d'avancement



Retrouvons la formule de Gran, L'astuce est de remplacer  $C_0V_0 = C_bV_{eq}$  :

$$pH = pK_A + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = pK_A + \log \frac{C_bV_b}{C_0V_0 - C_bV_b}$$

$$\text{Donc } 10^{-pH} = K_A \frac{C_b(V_{eq} - V_b)}{C_bV_b}$$

Finalement on trouve  $10^{-pH} \cdot V_b = K_A(V_{eq} - V_b)$

**Transition :** Dans cette méthode on a utilisé un pH-mètre pour mesurer les concentrations à l'équilibre, et une regression linéaire nous a permis de trouver avec une plus grande précision la valeur de la constante d'équilibre. Voyons d'autres manières de déterminer le quotient réactionnel.

## 2.2 Utilisation d'un spectre

Source : Fosset PCSI page 777

**UV-visible :** équilibre de dissolution dont les espèces dissoutes absorbent dans l'UV visible.

### Dosage par étalonnage

☛ Cachau redox page 317

⊗ 3 min

l'expérience est pas folle en fait, faudrait trouver mieux comme exemple. De toute façon niveau manip on est déjà bon. Sinon y a le BBT (Cachau AB page 132) mais je pense que c'est plus simple une exemple de solubilité.

Dans l'exemple du plomb on prend  $PbI_2(s)$  qu'on dissout dans l'eau et on dose par étalonnage les ions  $I^-$  en formant du diiode qui absorbe dans le visible en phase aqueuse. Mentionner que cela peut se faire aussi par conductimétrie (attention c'est pas un dosage on fait une mesure à point unique de la conductivité de la solution pour avoir accès aux concentrations)

techniquement cette expérience peut aussi se faire par conductimétrie, c'est au choix. Ça serait intéressant de faire les deux pour comparer : si écart il y a c'est parce que les paires d'ions ne sont pas séparées donc ne contribuent pas à la conductivité, mais contribuent à l'absorption

**IR** : en théorie c'est possible mais compliqué parce qu'il faut connaître la transmittance de chaque liaison en fonction de la concentration

**RMN** : équilibre céto-énolique

**Sur slide** : interpréter le spectre RMN du pentane-2,4-dione puis remonter à la valeur de la constante d'équilibre

cf question 69 <http://agregation-physique.org/images/annales/2019/ccs2019.pdf> (sujet) et <http://agregation-physique.org/images/annales/2019/ccc2019.pdf> (corrigé)

graphe sur [http://gwenaelm.free.fr/Physique/Physchim/capes/Doc/Julien\\_Lalande/04B.pdf](http://gwenaelm.free.fr/Physique/Physchim/capes/Doc/Julien_Lalande/04B.pdf)

**Transition** : On a trouvé une autre méthode pour déterminer une constante d'équilibre en mesurant des concentrations. Il existe encore d'autres méthodes (conductimétrie, potentiométrie), mais nous ne pouvons pas être totalement exhaustif pour nous intéresser à la température un paramètre très important comme on l'a vu en cours de thermochimie : une constante d'équilibre est toujours donnée avec la température !

### 3 Détermination expérimentale des grandeurs thermodynamiques

#### 3.1 Influence de la température

*Source* : Grécias

Van't Hoff + Ellingham

(Éventuellement faire l'expérience de la pluie d'or)

**Transition** : Dans ce cadre il suffit alors de connaître  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  pour connaître la constante d'équilibre à toute température

#### 3.2 Application à la dissolution de $AgCl_{(s)}$

*Source* :

##### Dissolution de $AgCl$

Porteu-de-Buchère p. 75

⊙ 10 min

L'expérience est cool parce qu'on s'émancipe de la dépendance en température du  $E^\circ$  avec la pile de concentration faite avec la même solution.

L'expérience est aussi dans le Brénon-Audat, "Montages de chimie...". Je n'ai pas ce livre, peut-être qu'il est intéressant.

On peut retrouver des photos dans la LC27.

Précautions exp :

- Pas d'ions chlorure dans le pont salin !

- Faut bien doser  $Ag^+$ , cf. commentaire du livre (il faut qu'il y ait toujours précipitation malgré le chauffage, mais ne pas trop en mettre pour négliger la quantité d'ions consommés par la précipitation. Cela dit il faut que le précipité soit visible tout de même...
- Vers  $60^\circ C$ , le pont salin sèche, il faut le remouiller !
- Bien penser à gratter les électrodes avant l'expérience ! Solution sheitan : papier de verre. Solution BG :  $HNO_3$  sous hotte pendant 30 s, la lame redevient brillante.

Modifications :

- Prendre des béchers thermostatés de préférence.
- Élévation progressive de la température
- On relève toutes les infos à chaque fois : température et potentiels des deux électrodes.

→ But de l'expérience : ces valeurs nous permettent de retrouver précisément le produit de solubilité, quelle que soit la température ! (comparaison avec un handbook à  $0^\circ C$ . Wikipedia est pas fiable sur celui-là) En connaissant une des deux concentration en ions, on en déduit l'autre : on a la compo d'équilibre. Mais on verra que ce n'est pas le seul intérêt de cette mesure.

**Transition :**

## Conclusion

On a réussi à trouver plusieurs méthodes pour déterminer des constantes d'équilibres en mesurant des concentrations ou des grandeurs thermodynamiques. La connaissance de ces grandeurs est importante pour l'industrie cf ammoniac.

Ouvertures possibles : conductimétrie (bof), constante de partage du diiode, détermination de  $K_A$  dans d'autres solvants pour extrapoler à l'eau

## 4 Commentaire prépa oral

.

## 5 Questions

Comment connaître l'évolution de  $K$  avec la température ? Quelle différence faites-vous entre simple flèche, double flèche et égal dans les équations bilan ? Les élèves confondent souvent équilibre et équivalence, comment leur expliquer la différence ? Est-ce que l'expression que vous avez donné pour l'activité des solutés est toujours valable ? comment on fait quand c'est pas valable ? Et pour les gaz ? Pourquoi l'activité d'un solvant vaut 1 ? *En fait elle est juste cste, on la pose égale à 1 par simplicité.* Comment savoir dans quel sens se fait la réaction chimique ? C'est quoi comme type de solide  $NaCl$  (c'était un de mes exemples) ? Quelles sont les étapes de dissolution de  $NaCl$  ? Dans un autre de votre exemple, vous avez mentionné l'hydroxyde de calcium  $Ca(OH)_2$ , comment déterminer son produit de solubilité ? Est-ce qu'on peut déterminer le  $pK_a$  de l'acide acétique à l'équivalence ?

Condition pour situer l'équilibre ? Autre méthode de mesure unique pour  $NaCl$  ?  $Ag^+$  forme ici un précipité, peut-il former d'autres types de molécules ? Titrage avec  $NaCl$  ? Condition de validité

de la formule du  $K_a$ ? Du coup est venue la question la condition de validité de l'expression du pH? Limite du pH mètre? Impact de l'ajout d' $\text{AgNO}_3$  sur la concentration prise fixée de  $\text{Cl}^-$ ? Méthode de titrage pour  $\text{AgCl}$ ?

Il y a quoi dans l'électrode au calomel? Pourquoi saturée? Intérêt? Il y a quoi dans l'allonge? Pourquoi on met une allonge? On pourrait remplacer le  $\text{KNO}_3$  par quoi? Vous entendez quoi par à l'équilibre? Exemples de situations hors d'équilibre? Autres exemples? Vous parlez de constantes d'équilibre, pourtant là vous avez mesuré un potentiel standard, justifiez. Revenez sur votre manip qui ne marche pas, il y a quoi à gauche et à droite? Vous dites que la concentration en  $\text{Cl}^-$  n'a pas beaucoup varié quand on a mis l' $\text{Ag}^+$ , c'est-à-dire? Comment on remonte du potentiel mesuré au  $K_s$ ? Lien entre le produit de solubilité et la solubilité? Différences? Dépend de quoi? On aurait pu intuitif que le potentiel standard d' $\text{AgCl}/\text{Ag}$  serait plus petit que celui d' $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ? C'est quoi la couleur d' $\text{AgCl}$ ? Pourquoi c'est pas la couleur de votre solution? Quelles incertitudes vous mettez sur cette mesure? Est-ce que le pH à l'équivalence est toujours le  $\text{pK}_a$ ? Solution diluée, c'est quoi? Autre chose à prendre en compte? ( $\times 2$ ) Autour de la demi-équivalence, votre solution s'appelle comment? Détaillez les propriétés d'une solution tampon. Si les concentrations ne sont pas exactement les mêmes, c'est grave? Là vous avez utilisé la méthode des tangentes de Regressi, c'est pas intuitif, on aurait pu utiliser quoi sinon? Et sinon à part un suivi pH-métrique vous auriez pu déterminer quoi comme  $\text{pK}_a$ ? Oui et comment vous remontez de vos suivis d'absorbance au  $\text{pK}_a$ ? Est-ce qu'on aurait pu faire un suivi conductimétrique? Donnez l'allure de la conductivité alors. Comment on peut intuitif si  $\text{HO}^-$  a une plus petite/grande conductivité que  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ? Conclure. Dernière manip, vous avez dit qu'avant l'équivalence il n'y a presque pas d'ions  $\text{Ag}^+$  en solution, c'est-à-dire? Comment ça marche une électrode de verre?

Que se passe-t-il si pour le titrage pH-métrique toutes les concentrations sont divisées par 10? Quelle est la définition d'une réaction acide-base? La notation  $\text{H}^+(\text{aq})$ , ça vous convient? Pourquoi dans la mesure du  $\text{pK}_s$  de  $\text{AgCl}(\text{s})$  vous pouvez écrire  $[\text{Cl}^-] = c_0$ ? Le titrage pH-métrique est-il possible pour un indicateur coloré? Un indicateur s'utilise en quelle quantité?

Définition de  $K$  (avec les potentiels) Différence avancement maximal, final, de quoi dépendent ils? Rôle du catalyseur dans l'estérification? Mécanisme? Influence de la classe de l'alcool? Dans la manip d'estérification, précisions sur le protocole car j'avais fait un titrage colorimétrie du catalyseur, mais ce dernier (acide sulfurique) a deux acidités, problème? Choix de l'indicateur coloré? pH à l'équivalence d'un titrage acide fort base forte? Dans ma deuxième manip le  $\text{pK}$  obtenu n'appartenait pas à la gamme que j'avais annoncé, le jury a donc voulu savoir pourquoi je l'avais traité à cet endroit.

Facteurs influençant sur l'équilibre? Constante d'équilibre d'un indicateur coloré : expliquer.