

# LP20 – DÉTERMINATION DE CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

29 janvier 2022

Juliette Colombier & Nathan Berrit

## Niveau : MPSI

### Au sujet de la leçon

Après lecture du book et des rapports des années précédentes, il y a deux versions de cette leçon :

- Niveau MP : il faut aborder la thermochimie pour déterminer la constante d'équilibre (loi de Van't Hoff, loi de Hess pour les  $\Delta_r G^\circ$ ...)
- Niveau MPSI ici : l'objectif ici c'est plus de présenter des techniques expérimentales pour déterminer des constantes d'équilibre, sans trop s'attarder sur la théorie.

### Bibliographie

- ⚡ *J'intègre tout en un MPSI*, **B fosset**<sup>1</sup> → Pour se remettre la théorie en tête.
- ⚡ *Chimie physique expérimentale*, **B Fosset** → Source d'expérience, bien expliqué mais pas énormément d'infos.
- ⚡ *Florilège de chimie pratique*, **F Daumarie** → Autre ref d'expériences, plus détaillée.

### Prérequis

- Acide base
- Oxydoréduction
- Solubilité
- Loi de Beer Lambert
- équilibres chimiques
- Titrage

### Table des matières

<b>1</b>	<b>Rappels sur la constante d'équilibre</b>	<b>2</b>
1.1	Condition d'équilibre chimique	2
1.2	Détermination de constantes d'équilibre à partir de constantes thermodynamiques	2
1.2.1	À partir d'autres constantes d'équilibre	2
1.2.2	À partir de potentiel standard	2
<b>2</b>	<b>Détermination de constantes d'acidité</b>	<b>3</b>
2.1	pKa du bleu de bromophénol	3
2.2	Exploitation d'un titrage pH-métrique	3
<b>3</b>	<b>Détermination de la constante de solubilité</b>	<b>4</b>
3.1	Ks de AgCl	4
<b>4</b>	<b>Questions</b>	<b>5</b>
<b>5</b>	<b>Remarques</b>	<b>5</b>

## Introduction

*Au jury : C'est une leçon qui se place plutôt en fin d'année de MPSI. Il aura fallu pouvoir reprendre les grandes réactions en chimie des solution. C'est une bonne leçon de transition vers la 2<sup>e</sup> année : on réinvestit les outils de chimie des solution et on montre l'importance de trouver des constantes d'équilibre, ce qui amène naturellement à la thermochimie qui sera faite en MP. Ainsi, les élèves sont déjà à l'aise avec la théorie abordée, et on pourra aller plus vite sur les explications. Le but de cette leçon c'est de donner des méthodes de calcul qui sont utiles en exercice, et de comprendre qu'il n'y a pas de méthode expérimentale générale, même si on va en présenter plusieurs.*

Pour les étudiants, on sait qu'il y a 3 grands axes pour aborder une réaction chimique : la cinétique, la chimie verte et la thermodynamique. Dans la partie thermo, l'étude de la constante d'équilibre est centrale : elle va fixer l'avancement de la réaction, et donc son rendement.

On comprend que la détermination de constante d'équilibre est importante, et c'est ce dont on va discuter aujourd'hui.

On va d'abord regarder la théorie dont on dispose, puis des méthodes expérimentales. *Intro aux étudiants un peu nulle, je discute à la fin d'une piste pour contextualiser un peu la leçon en parlant du dépôt de tartre.*

## 1 Rappels sur la constante d'équilibre

### 1.1 Condition d'équilibre chimique

$$\text{À l'équilibre, } K^\circ(T) = Q_{r,eq} \quad (1)$$

Grand classique, on a appris à calculer  $Q_{eq}$ . Chose importante à voir : la constante ne dépend que de T ! C'est important de garder ça en tête, même si le but de la leçon n'est pas d'insister là dessus <sup>2</sup>.

Exemple de l'autoprotolyse de l'eau :  $H_2O = H^+ + OH^-$  de constante  $K_e = 10^{-14}$  à 25°C.

Conclusion : Si on détermine  $Q_{eq}$ , on obtient  $K^\circ(T)$ .

### 1.2 Détermination de constantes d'équilibre à partir de constantes thermodynamiques

#### 1.2.1 À partir d'autres constantes d'équilibre

On considère deux couples acidobasiques : l'acide éthanoïque et l'ammonium.

$$Q_{eq} = \frac{[CH_3COOH][NH_3]}{[CH_3COO^-][NH_4^+]} \quad (2)$$

On en déduit  $K^\circ(T) = \frac{K_{a1}(T)}{K_{a2}(T)}$

C'est une méthode de calcul standard qu'il faut savoir refaire en exercice ! <sup>3</sup>

Possible de présenter la forme plus générale si on a le temps : si  $(E) = \sum_i \nu_i(i)$ , alors  $K_E^\circ = \prod_i (K_i^\circ)^{\nu_i}$

#### 1.2.2 A partir de potentiel standard

On peut aussi le faire à partir de potentiels standards : étudions :



$E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = E_2^\circ = 0.447$  vs ESH

$E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = E_1^\circ = 0.342$  vs ESH

A l'équilibre chimique, on utilise le fait que les deux potentiels de Nernst sont égaux et <sup>4</sup>

$$K^\circ = 10^{\frac{0.06}{2}(E_2^\circ - E_1^\circ)} \quad (4)$$

2. On ne peut rien dire de quantitatif sur la variation de  $K^\circ$  avec T.

3. Possibilité de mélanger réaction acide base et solubilisation, et d'utiliser l'exemple du tartre.

4. La règle du gamme n'est pas au programme.

Ces petits outils théoriques sont utiles pour déterminer des constantes à partir de valeurs déjà tabulées. Sans les utiliser, on peut essayer de les obtenir expérimentalement, en trouvant  $Q_{eq}$ . Pour l'obtenir, il faut utiliser les propriétés du milieu réactionnel. C'est ce qu'on va voir maintenant.

## 2 Détermination de constantes d'acidité

### 2.1 pKa du bleu de bromophénol

Première idée : exploiter l'absorbance du milieu. C'est possible quand un produit et un réactif absorbent dans l'UV/visible. Exemple avec le BBT<sup>5</sup>.

Loi de Beer Lambert :

$$A = l\varepsilon_{BH}[BH] + l\varepsilon_{B^-}[B^-] \quad (5)$$

Pour  $pH \gg pKa$ , prédominance de la forme basique d'où  $A = A_B = \varepsilon_{B^-}lc_0$

Pour  $pH \ll pKa$ , prédominance de la forme acide d'où  $A = A_A = \varepsilon_{BH}lc_0$

Entre les deux on utilise  $[B^-]_0 = [BH] + [B^-]$ .

Alors  $A - A_B = (\varepsilon_{BH} - \varepsilon_{B^-})l[BH]$

et  $A_A - A = (\varepsilon_{BH} - \varepsilon_{B^-})l[B^-]$

donc

$$pH = pKa + \log\left(\frac{A_A - A}{A - A_B}\right) \quad (6)$$

#### Détermination du pKa

✦ Florilège de chimie pratique p111

⊖ 5min

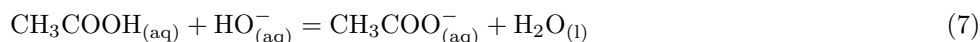
On fait varier avec HCl le pH d'une solution de BBT avec de l'acétate (qui sert de tampon). On relève l'absorbance en fonction du pH ( $\sim 7$  points avec des points extrêmes).

On relève les absorbances intermédiaires et extrêmes, et on trace la fonction calculée. On lit l'ordonnée à l'origine qui le pKa. Le spectro est long, il faut pouvoir meubler<sup>a</sup>. On à la théorie :  $pKa = 4,2$ . On fait un dernier point là où on veut et on fait la régression linéaire. Ça marche bien normalement mais en direct problème avec le nouveau point.

a. Expliquer que cette méthode est bien, mais situationnelle : sans être spécifique aux acides, elle demande deux espèces colorées.

### 2.2 Exploitation d'un titrage pH-métrique

On considère le titrage d'un acide simple : l'acide acétique.



Et on utilise la relation  $pH = pKa + \log\left[\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right]$

Avant le titrage, la réaction est très peu avancée et l'acide est prépondérant.<sup>6</sup> Ainsi, à la demi équivalence,  $pH = pKa$ . On peut lire le pKa en lisant le pH à la demi équivalence.

#### Détermination du pKa

✦ Avec Dozzaqueu

⊖ 5min

Pour gagner du temps, parce que c'est très classique et connu des élèves, on simule un titrage sur dozzaqueu ! avec 50 mL d'acide acétique à 0.1M titré par 50 mL de soude à 0.2 M. On récupère les données du pH en fonction du volume et on les trace sur régressi pour calculer une dérivée numérique et repérer l'équivalence. On lit le pKa et on obtient la valeur tabulée : logique, on l'a utilisée pour la simulation.

5. Préparer des tubes à essais pour montrer la couleur de la base et de l'acide

6. Ça marche pas toujours si l'acide n'est pas sympathique ! Mais en MPSI on insiste pas dessus.

On vient de voir une méthode classique et efficace, mais qui ne fonctionne que pour l'étude d'un équilibre acide base ! Intéressons nous maintenant à la détermination de constantes de solubilité.

### 3 Détermination de la constante de solubilité

#### 3.1 Ks de AgCl

Dans une solution de nitrate d'argent à  $C = 0.02 \text{ M}$  et  $V = 50\text{mL}$ , j'ajoute  $V_0 = 10\text{mL}$  de chlorure de potassium à  $C_0 = 0.1 \text{ M}$ . On voit l'apparition d'un précipité. La réaction est :



#### Détermination du Ks de AgCl

🔗 Tp Fosset, p 100

⌚ 5min

Ici j'ai réadapté le protocole. Pas besoin de faire un titrage, Dans une solution de nitrate d'argent à  $0.02 \text{ M}$ , j'ajoute du chlorure de potassium à  $0.1 \text{ M}$ .<sup>a</sup>, on attend que l'équilibre se fasse et on mesure le potentiel avec une ECS.

⚠️ Mettre une gaine de protection sur l'ECS à cause des ions argent en solution

a. Le faire au début de la sous partie, avant d'expliquer, pour laisser le temps à l'équilibre de se faire

On sait que les réactions de précipitation sont généralement très avancées. On peut donc faire un tableau d'avancement<sup>7</sup> et estimer que l'ion argent est limitant<sup>8</sup> (concentration négligeable à l'équilibre).

$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$  à l'équilibre.

On connaît donc la concentration en Cl :  $[\text{Cl}^-] = CV - C_0V_0$

Ici, on va exploiter les propriétés Red/Ox de l'argent. Quand il y a de l'argent en solution, si on met une électrode d'argent, le potentiel de la solution est régi par le potentiel de Nernst.

Ainsi :

$$\Delta E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{ECS}} + 0.06 \log\left(\frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}\right) \quad (9)$$

En mesurant le potentiel, on va bien remonter à la constante d'équilibre. On peut faire le calcul d'incertitude sur Gum MC. La valeur tabulée est  $\text{pK}_s = 9.8$  à  $25^\circ\text{C}$ .

### Conclusion

Au cours de cette leçon, on a vu plusieurs approches expérimentales qui ont permis de déterminer des constantes de solubilité. Ce qu'on a constaté, c'est qu'il n'y avait pas de méthode systématique pour les déterminer.

L'année prochaine, on aura l'occasion de voir des outils théoriques puissants pour les obtenir à partir de valeurs tabulées.

### Commentaires

- C'est une leçon-tp ! Le jour J, on aura sans doute juste que le temps de faire des manip. Il faudra sans doute être capable de passer avec peu de notes, sachant que la majorité de la leçon sera de l'explication de manip et de la manipulation.\*
- J'avais prévu une deuxième manip pour la solubilisation : la détermination de la solubilité du diiode, inspirée du florilège de chimie pratique p 125. Mais il faut pas mal revoir le protocole : le diiode met super longtemps à solubiliser, en 4h ce sera sans doute pas une bonne idée de le faire...
- La troisième partie n'a qu'une expérience, mais je pense pas qu'il y a le temps pour plus. Si on gagne du temps, il faut s'en servir pour l'intro/partie 1 en contextualisant. Pour cela, ma correctrice a recommandé de travailler sur les dépôts de tartre, qui font étudier des réactions acide/base et solubilisation. J'ai pas pris le temps de creuser mais c'est une piste.

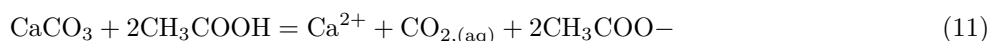
7. C'est bien de le détailler pour des MPSI

8. Penser à vérifier la cohérence de l'hypothèse à la fin.

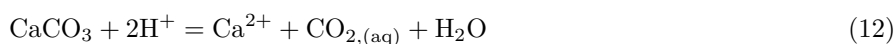
- Y'a d'autres manip possibles facilement trouvables dans la biblio donnée. Notamment, on peut faire une manip par conductimétrie (solubilité du sulfate de calcium). Après le protocole mesure 1 point unique avec un calibrage du potentiel, je la trouvais moins bien que celles que j'ai retenues.
- Souvent la biblio calcule les coefficients d'activité pour les manip de potentiométrie/conductimétrie : on a pas envie de le faire pour des MPSI, et j'ai vérifié que la correction était minime pour ma manip. Mais il faut l'avoir en tête pour les questions (ou s'en servir pour justifier des mesures pourries?).
- Piste de contextualisation proposée par ma correctrice : parler du tartre. C'est une réaction où du sel de calcium précipite pour former des dépôts blancs (réaction (1))



Avec cette réaction, on comprend que le tartre va se dissoudre en milieu acide. On peut utiliser du vinaigre blanc  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , avec la réaction (E)



Or en utilisant les réactions (2) (3) et (4) :



On peut retrouver (E) par combinaison linéaire et évaluer l'efficacité de cette méthode. Ça permet d'en parler en introduction, d'évoquer le dépôt plus important de tartre dans les zones chaudes (chaudière, dû à l'évolution de  $K(T)$ ) et s'en servir pour la partie combinaison linéaire. On peut même utiliser  $\text{CH}_3\text{COOH}$  pour la partie titrage acide sur dozzaqueux.

## 4 Questions

- Pourquoi avoir fait une partie rappels théoriques puis une partie manip et pas avoir fait des rappels théoriques avant chaque expérience? *Question d'un étudiant, ça m'a pas été reproché par la correctrice qui pense que c'est viable*
- Qu'est-ce que tu veux dire comme technique de titrage en mettant titrage en prérequis? *Vaut mieux pas le mettre, ils connaissent depuis le lycée.*
- Tu aurais fait quoi comme autre manip? *On ne peut pas parler de complexation mais conductimétrie, ou alors l'expérience avec le diode qui n'a pas été faite par manque de temps*
- Dans ta leçon t'as dit qu'à la demi-équivalence on a  $\text{pH}=\text{pKa}$ , est-ce que c'est toujours vrai? *Ce n'est pas toujours le cas même pour une seule acidité : c'est vrai que pour les acides peu dissociés (en gros  $\text{pKa}$  entre 3 et 11)!!*
- Sur la première expérience, t'as tracé le pH en fonction de l'absorbance. Remonter la courbe. Barres d'erreur, attention certains logiciels prennent mal en compte les erreurs sur l'axe des x.
- Pourquoi ne pas faire des manip en faisant varier T pour illustrer la dépendance en température de la constante. *Rien de quantitatif possible en MPSI, c'est pas une super idée de partir là dedans*
- Pourquoi la garde pour l'ECS?
- Il est où Ag dans la deuxième manip? *Il faut une électrode d'argent et ça marchera.*

## 5 Remarques

- Il faut trouver une contextualisation! Pourquoi on s'intéresse à ça?
- Tôt dans l'année, non à la toute fin plutôt.
- Loi d'action des masses c'est historique le nom n'est pas dans les programmes donc pas besoin d'insister là dessus.

- Changer le grand I, pas rappels mais plutôt méthodes de calculs
- Vous avez dit "on applique la formule pour  $K^\circ$  en fonction des potentiels standards" ne pas dire car formule est HP.
- Bonne idée de passer par une simulation. Par contre, ça n'a pas de sens d'exploiter jusqu'au bout : on va logiquement retrouver la valeur tabulée.
- Valeurs de la république : Le contrôle continu est-il un problème vis-à-vis de l'équité entre élèves pour une épreuve comme le baccalauréat ?