

LC 21 – DÉTERMINATION DE CONSTANTES D'ÉQUILIBRE

31 mai 2019

Lagoin Marc & Ramborghi Thomas

Niveau : CPGE

Bibliographie

- ✦ *correction de leçon de 2017*, **Pia Sanchez** Pour le squelette de la leçon
- ✦ *site internet de Martin Vérrot* [consultable ici](#) Pour les questions portant sur la thermodynamique
- ✦ *Florigène de chimie, 59 expériences*, **F. Daumarie** Pour l'expérience du coefficient de partage du Diode page 125.
- ✦ *Des expériences de la famille Acide-Base*, **D. Cachau-Herreillat** Pour l'expérience de la détermination de pK_A du couple acide acétique/ ion acétate page 137.

Prérequis

- acide base
- pHmètre
- spectrophotométrie, conductimétrie, potentiométrie
- titrage

Expériences

- ☞ Détermination du pK_A du couple acide acétique/ion acétate
- ☞ Détermination du partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane

Table des matières

1	Les constantes thermodynamiques d'équilibre	2
1.1	Notion d'équilibre	2
1.2	Expression des constantes thermodynamiques d'équilibre	3
1.3	Stratégies de détermination de K	4
2	Détermination expérimentale de K	4
2.1	Détermination de pKa	5
2.2	Détermination d'une constante de partage K_p	5

Introduction

En 1803 Claude-Louis Berthollet découvre qu'il est possible d'avoir des réactions chimiques réversibles dans des lacs de natron. Jusqu'alors l'avancement de la connaissance en chimie était que toute réaction était totale et donc contrainte par un réactif limitant qui viendrait à manquer. La réaction qui se produit aux lacs de natron pouvant aller dans les deux sens, direct et indirect, cela signifie qu'un état d'équilibre doit exister où la réaction directe et l'indirecte se compensent.

Nous allons donc chercher à quantifier cet état d'équilibre.

1 Les constantes thermodynamiques d'équilibre

1.1 Notion d'équilibre

Nous devons commencer par poser clairement la notion d'équilibre que nous allons caractériser par la suite. Un système est dit à l'équilibre si son état physico-chimique et donc sa composition ne varie plus au cours du temps. Notons que les fluctuations restent cependant permises à l'état microscopique et nous ne demandons pas au système d'être réellement figé : nous parlons ici d'équilibre dynamique. Les réactions directes et inverses continuent à se produire mais en se compensant. Ainsi les grandeurs macroscopiques mesurables (directement ou indirectement) doivent, elles rester constantes au cours du temps.

La définition rigoureuse est basée sur la thermodynamique donc il faudrait tenir compte d'états métastables si sont constants sur des courts temps d'observation. Dans la réalité ils peuvent être considérés stables suivant l'usage que nous en avons à posteriori¹.

Cette définition est importante car le caractère stable de la solution est nécessaire pour définir le système de manière univoque. Par conséquent, nous nous assurerons que nous sommes à l'équilibre dans toutes les expériences que nous présenterons. Pour cela, nous mesurerons par exemple une grandeur physique qui rend compte de la composition du système, et nous vérifierons qu'elle n'évolue plus.

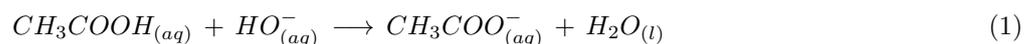
Par ailleurs, toujours dans ce souci de caractériser un équilibre de manière univoque (qui pourra alors être vérifié par un autre scientifique à posteriori), il nous faut donner les conditions expérimentales notamment la température. Il existe cependant des réactions athermiques qui n'en dépendent donc pas comme la réaction d'estérification de Fischer.

Insister sur le fait qu'il est important de connaître un état d'équilibre (au labo, en industrie, en médecine, ...), de pouvoir le prévoir, et donc de construire des tables thermodynamiques ; ce que nous allons modestement essayer de faire ici.

↓ La composition d'un système à l'équilibre peut être caractérisée par une unique variable : l'avancement volumique à l'équilibre

À partir d'un bilan de matière, nous déterminons la composition du système, à partir de cette seule variable, l'avancement volumique à l'équilibre.

Si nous prenons par exemple la réaction entre l'acide acétique et la soude s'écrivant :



nous pouvons construire son tableau d'avancement :

État du système	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$	$+$	$\text{HO}^-_{(aq)}$	\longrightarrow	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
État initial	c_0^1		c_0^2		c_0^3		c_0^4
État intermédiaire	$c_0^1 - \xi$		$c_0^2 - \xi$		$c_0^3 + \xi$		$c_0^4 + \xi$
État final	$c_0^1 - \xi_{eq}$		$c_0^2 - \xi_{eq}$		$c_0^3 + \xi_{eq}$		$c_0^4 + \xi_{eq}$

1. exemple le Diamant

Nous voyons ici que si les concentrations initiales des différents composés c_0^1 , c_0^2 , c_0^3 et c_0^4 sont connues, alors l'état du système final est donnée par l'avancement volumique d'équilibre ξ_{eq} .

1.2 Expression des constantes thermodynamiques d'équilibre

C'est en effectuant cette constatation, initialement pour des gaz, que les norvégiens C. Guldberg et P. Waage s'introduisirent la constante d'équilibre K° adimensionnée à travers une relation appelé loi d'action des masses :

$$K^\circ(T) = \prod_{i=1}^{i=N} (a_{A_i}^{eq})^{\nu_i} \quad (2)$$

pour une réaction s'écrivant :



où nous avons introduit les activités **à l'équilibre** $a_{A_i}^{eq}$ du composé A_i et ν_i le nombre stœchiométrique algébrique relatif à ce constituant.

Nous accepterons à ce stade de notre étude que l'activité est une grandeur dont l'expression dépend de l'état physique du constituant. Ainsi, l'activité d'un corps pur A_i à l'état condensé (solide ou liquide) est égale à :

$$a_i = 1 \quad (4)$$

Pour un corps pur gazeux à la pression p (supposé gaz parfait) :

$$a_i = \frac{p}{p^\circ} \quad (5)$$

avec $p^\circ = 10^5 \text{Pa} = 1 \text{bar}$, appelé pression standard. les pression p et p° sont exprimées dans la même unité : ainsi l'activité du gaz parfait pur se confond numériquement avec la pression du gaz exprimée en bar.

Pour une espèce chimique dissoute de faible concentration molaire c_i (exprimé en mol l^{-1}), nous considérerons que :

$$a_i = \frac{c_i}{c^\circ} \quad (6)$$

avec $c^\circ = 1 \text{mol l}^{-1}$ la concentration de référence.

Donnons la constante d'équilibre de notre exemple 1 :

$$K^\circ = \frac{[CH_3COO^-] c^\circ}{[OH^-][CH_3COOH]} \quad \text{à T donnée} \quad (7)$$

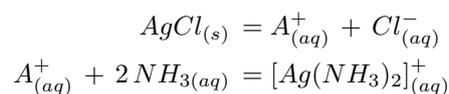
Il est important de se souvenir que les expressions des activités données sont valable sous l'hypothèse de solutions idéales ; c'est à dire solvant considéré comme corps pur et solutés n'interagissant pas entre eux et de l'approximation des gaz parfaits.

Parmi les propriétés intéressante de K° nous pouvons noter :

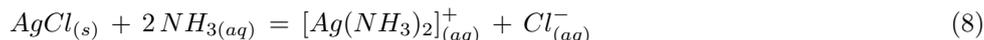
- l'indépendante des conditions initiales
- elle est associé à l'équation bilan d'une réaction donnée
- elle ne dépend que de la température qui doit donc être précisée

Du fait de la grande importance de cette constante, de nombreux chimistes ont cherché à les tabuler. cette procédure devient vite automatique au fur et à mesure que de nouveau composés sont synthétisés. Elles peuvent être obtenues facilement à partir d'autres constantes de réaction connues.

Prenons un exemple simple. Supposons que nous connaissions les constantes d'équilibre (défini à la même température c'est mieux !) K_2° et K_3° associées respectivement aux réactions :



nous pouvons alors calculer la valeur de K_1° associée à la réaction :



par combinaisons les 2 premières équations. Nous obtenons ainsi :

$$K_1^\circ = K_2^\circ K_3^\circ \quad (9)$$

Finissons cette sous-partie en donnant quelques ordres de grandeurs de constantes d'équilibre thermodynamique :

Équation de la réaction	constante d'équilibre
$Cu_{(aq)}^{2+} + 4NH_{3(aq)} = [Cu(NH_3)_4]_{(aq)}^{2+}$	$K^\circ = 10^{12,6} (T = 298K)$
$2NO_{(g)} + Br_{2(g)} = 2NOBr_{(g)}$	$K^\circ = 13,2 (T = 333K)$
$CaSO_{4(s)} = Ca_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$	$K^\circ = 10^{-5} (T = 298K)$

↓ *Maintenant que nous avons introduit la constante d'équilibre thermodynamique, nous allons donner une étendue des moyens à notre disposition pour les déterminer.*

1.3 Stratégies de détermination de K

Pour mesurer K° pour une réaction d'équation bilan donnée il nous suffit :

- de se placer à température constante
- de s'assurer que la réaction est à l'équilibre (à priori pas facile donc nous allons faire l'hypothèse)
- de mesurer une concentrations à l'équilibre (par conservation de la masse, nous en déduisons les concentration des autres)

Pour cela, on a une boîte à outil bien fournie : spectrophotométrie, polarimétrie (peut être pas connu à ce niveau), titrage, volumétrie. Le choix de l'une ou l'autre des techniques dépend des propriétés de l'espèce : colorée, chirale, acide, gazeuse, ...

Le choix du procédé est lié à l'exigence dans la précision souhaitée, du temps dont on dispose, des appareils disponibles, du caractère destructif ou non de la méthode, ...

Il faudra bien insister, pour chaque expérience ci dessous, sur le fait qu'on est bien à l'équilibre et que $T = cste$.

↓ *Nous allons passer maintenant à 2 déterminations expérimentales de constantes d'équilibre sur des cas concrets.*

2 Détermination expérimentale de K

Il faut consacrer beaucoup de temps à cette partie car c'est celle qui est vraiment attendu par le jury. Je pense qu'il faut se fixer 10/15 minutes grand maximum pour la première partie! L'idée est de bien prendre le temps de : décrire les manip, vérifier que les hypothèses sont bien vérifiées, relever la température, introduire les constantes d'équilibres spécifique à chaque manip et de donner les avantages et inconvénients des techniques utilisées sur le résultat trouvé (car rien d'absolue). Je pense que c'est ça qui fait le différence sur la note à l'arrivée!

Penser à mesurer la température au début de cette partie.

2.1 Détermination de pK_A

Notre première étude porte sur une réactions acide/base. En principe, elles sont considérées comme instantanées, donc nous pouvons considérer que l'équilibre est atteint à chaque instant.

Détermination du pK_A du couple acide acétique/ion acétate page 137

☞ Cachau-Herreillat



La manipulation et les explication sont très bien expliquées dans le livre et nous ne les détaillerons pas plus ici

Je donne ici les manipulations proposées par le feuille de correction de la leçon de l'année passée qui compare, à partir du protocole du livre, la détermination à partir d'une seul mesure et de plusieurs mesures. NB : il avait plus de temps à l'époque!

- À partir d'une seule mesure : la mesure du pH (puisque espèce acide/base) ou d'une conductivité (puisque les espèces sont chargées) d'un solution d'acide éthanoïque dans l'eau, de concentration connue, me donne un renseignement sur la concentration en ions oxonium ou en espèces chargées à l'équilibre, donc sur l'état du système à l'équilibre. Je peux donc calculer un pK_A (le faire). Commenter la valeur de K_A (réaction peu avancée). Estimer l'incertitude à l'aide des incertitudes de type B et ne pas garder trop de chiffres significatifs!
- À partir de plusieurs mesures par la méthode de la demi équivalence : A partir de la définition du K_A , on montre que $pK_A = ph$ lorsque la concentration en acide est égale à la concentration en base. Donc idée : transformer acide éthanoïque en base éthanoate en introduisant un titrant (OH^-) tel que la réaction de titrage est (supposée) quantitative car OH^- est une base forte. Écrire la réaction de titrage, définir son K° comme supposé (attention à ce qu'il n'y ait pas confusion, c'est toujours le K_A qu'on cherche, pas le K°) À la demi équivalence, la condition est validée : la concentration en acide est égale à la concentration en base. Réalisation d'un titrage pHmétrique, détermination équivalence, puis pK_A à la demi équivalence. On estimera une incertitude sur cette grandeur (graphiquement). La méthode est plus précise, mais destructrice car titrage.

NB : Méthode valable pour tout couple? Dans toutes conditions? En fait non. Si l'espèce acide ou basique du couple est trop forte, alors ce n'est plus valable car l'acide est trop dissocié ou la base trop protonée. Pour la même raison, ceci n'est plus valable lorsque le milieu est trop dilué (Oswald).

2.2 Détermination d'une constante de partage K_p

Détermination du partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane page 125

☞ Florilège



La manipulation et les explication sont très bien expliquées dans le livre et nous ne les détaillerons pas plus ici

Comme la manip précédente, je donne ci-dessus les informations proposées par la correction de la leçon de l'année précédente.

La transformation est ici physique et non plus chimique (les espèces chimiques restent inchangées), donc ça peut être intéressant pour la discussion. Écrire la réaction de partage d'une espèce X entre 2 solvants et définir K_p . L'équilibre est atteint si et seulement si on a bien agité! Il faudrait idéalement faire le dosage proposé ci après plusieurs fois, en agitant de nouveau entre chaque dosage, pour être sur que les concentration n'évoluent plus.

Stratégie :

- Titrer le diiode par réaction redox avec le thiosulfate de sodium, en présence d'un indicateur coloré redox, type iotect ou empois d'amidon (peu précis).

NB : cette réaction ici aussi doit être quantitative puisque c'est un titrage, K° pourrait être calculée par connaissance des E° des couples (voir remarque à la fin)

- ou/et Titrer le diiode passé en phase cyclohexane en spectrophotométrie (plus précis). On peut alors calculer K_p

Solubilité diiode dans l'eau? Très faible. En pratique, c'est l'espèce triiodure qui est en fait formée pour faciliter la mise en solution, par ajout de KI dans l'eau. Discussion sur les interactions intermoléculaires et la formation d'un mélange.

NB : précaution avec diiode? Prévoir cristalliseur rempli de thiosulfate de sodium pour détruire le diiode en fin d'expérience, nettoyer si taches jaunes apparaissent.

Conclusion

Nous avons vu qu'il était possible de quantifier un équilibre chimique à l'aide de la loi d'action de masse introduisant la constante thermodynamique d'équilibre associée à une réaction. Cette dernière ne dépend que de la température. En outre nous avons vu que la détermination expérimentale pouvait se faire de multiple manière.

Ouverture : K° déterminées à T données. Si à d'autres T? Relation de Van't Hoff. Nous avons vu comment décrire un système à l'équilibre. Comment pouvons-nous caractériser la dynamique entre deux états d'équilibre, notamment le sens d'évolution? Introduction du quotient réactionnel.