

# LC-22-Détermination de constantes d'équilibre (CPGE)

Maud

12 juin 2022

## Pré-requis

•

## Références

- [1] Anne-Sophie Bernard and Sylvain Clède. *Techniques expérimentales en chimie : Réussir les TP aux concours*. Dunod, 2012.
- [2] Danielle Cachau-Herreillat. *Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie*. LMD Chimie fiches pratiques. De Boeck, Bruxelles, 2e édition. édition, 2011.
- [3] Florence Daumarie, Pascal Griesmar, and Solange Salzard. *Florilège de chimie pratique : 59 expériences commentées*. Collection enseignement des sciences 52. Hermann, Paris, 2e édition revue et augmentée. édition, 2002.
- [4] Bruno Fosset. *Chimie physique expérimentale*. Hermann, 2000.
- [5] Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, and Frédéric Lahitète. *Chimie : tout-en-un PCSI*. J'intègre tout-en-un. Dunod, Paris, 2013.

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Rappels sur la constante d'équilibre</b>	<b>3</b>
2.1	Condition d'équilibre chimique	3
2.2	Détermination de constante d'équilibre par combinaison linéaire d'équation de réaction	3
2.3	Détermination de constante d'équilibre à partir de potentiel standard	3
<b>3</b>	<b>Détermination de constantes d'acidité</b>	<b>3</b>
3.1	pKa du bleu de bromophénol	3
3.2	Exploitation d'un titrage pH-métrique	4
<b>4</b>	<b>Détermination de la constante de solubilité</b>	<b>4</b>
4.1	Ks de AgCl	4
4.2	Ks de l'acide benzoïque	5
<b>5</b>	<b>Questions</b>	<b>5</b>

Remarque

Leçon provenant de Nathan Berrit

# 1 Introduction

## Introduction pédagogique

### Objectifs pour les profs

- insister sur la différence entre équilibre et équivalence
- montrer les gestes expérimentaux pour réduire les incertitudes
- insister à nouveau (via un exemple ? ) que la constante d'équilibre est une fonction de la température

### Objectifs pour les élèves

- Revoir un panel de méthode expérimentale pour retrouver les constantes d'équilibre (bilan de l'année)
- Analyser les propriétés physico-chimiques des espèces pour cibler la méthode préférentielle à mener
- Familiariser les élèves avec les équations de manière à en extraire la constante d'équilibre
- analyser la composition chimique d'un système physico-chimique

### Activités pour les élèves

- Calculer le  $K_s$  de l'aluminium, titrage pH-métrique : on retrouve le  $pK_s$  et la constante de formation du complexe d'alu [5] p.900
- dosage d'un comprimé de fer par  $KMnO_4^-$  : on va retrouver les  $E_0$  (donc la constante d'équilibre si on est en MP) et la concentration dans le cachet (contrôle qualité) [5] p.963 et 974

#### Remarque

c'est une leçon TP, du coup faut aller voir les détails dans [1]. On a des rappels sur les titrages acide/base [5] p.773 et des rappels sur les équilibres de solubilité [5] P.869, pour les électrodes [5] p .952

## Introduction générale

**Pourquoi vouloir connaître les constante d'équilibre ?** Elle permet de caractériser une réaction physico-chimique du point de vue de la thermodynamique

- réaction quantitative ou non
- sens dans lequel une réaction va se produire (en comparant avec le quotient de réaction)
- limite de précipitation (exemple du tartre cf. lc nathan)
- combinaison linéaire pour étudier l'ensemble des réactions possibles
- constitue des tables thermodynamiques pour les  $r^n$  actions simples
- caractérise le système à l'équilibre

En chimie, une constante d'équilibre caractérise **l'état d'équilibre d'une réaction**. Elle représente par conséquent un état qui ne peut pas évoluer de manière spontanée. La valeur de la constante d'équilibre dépend seulement de la réaction chimique reconnue et de la température. Les constantes d'équilibre sont le plus souvent données à 25 °C.

**Pourquoi les équilibres A/B sont importants ?**

- organisme : pH de l'estomac, du sang.
- industrie : production d'acide sulfurique pour les engrais et les polymères.

## 2 Rappels sur la constante d'équilibre

### 2.1 Condition d'équilibre chimique

#### Définition

A l'équilibre,  $K^\circ(T) = Q_{r,eq}$

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. On peut donner l'exemple de l'autoprotolyse de l'eau,  $H_2O = HO^- + H_3O^+$  et  $K_e = 10^{-14}$  à 25 degrés. Conclusion : Si on détermine  $Q_{eq}$ , on obtient  $K^\circ(T)$

### 2.2 Détermination de constante d'équilibre par combinaison linéaire d'équation de réaction

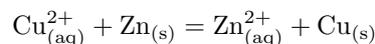
On considère deux couples acidobasiques : l'acide éthanoïque et l'ammonium

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

On en déduit  $K^\circ(T) = \frac{K_{a1}(T)}{K_{a2}(T)}$  On peut généraliser à  $n$  équations bilan.

### 2.3 Détermination de constante d'équilibre à partir de potentiel standard

On peut aussi le faire à partir de potentiels standards. On a l'équation bilan du fonctionnement d'une pile Daniell :



- $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = E_{Zn}^\circ = -0.76$  vs ESH
- $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = E_{Cu}^\circ = 0.342$  vs ESH

A l'équilibre chimique, on utilise le fait que les deux potentiels de Nerst sont égaux et on obtient

$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0.06}(E_{Cu}^\circ - E_{Zn}^\circ)}$$

La force électromotrice  $e$  s'exprime  $e = E_{Zn} - E_{Cu} = E_{Zn}^\circ - E_{Cu}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln Q_r$

#### Manip' : constante de la pile Daniell

[2] p.217 On mesure la tension aux bornes de la pile. On connaît  $Q_r$  parce que la pile ne débite pas donc concentrations initiales. On peut faire avec une régression linéaire ou sinon on fait un en seul point ça se fait.

## 3 Détermination de constantes d'acidité

#### Remarque

Explication de l'électrode de verre [?]

### 3.1 pKa du bleu de bromophénol

[5] p.774 Exploiter l'absorbance du milieu. C'est possible quand un produit et un réactif absorbent dans l'UV/visible. Exemple avec le BBP Loi de Beer Lambert :

$$A = l\varepsilon_{BH}[BH] + l\varepsilon_{B^-}[B^-]$$

- Pour  $\text{pH} \gg \text{pKa}$ , prédominance de la forme basique d'où  $A = A_B = \epsilon_B^- c_0$
- Pour  $\text{pH} \ll \text{pKa}$ , prédominance de la forme acide d'où  $A = A_A = \epsilon_{BH} l c_0$
- Entre les deux, on a conservation de la matière par  $[B^-]_0 = [BH] + [B^-]$

Alors  $A - A_B = (\epsilon_{BH} - \epsilon_{B^-}) l [BH]$  et  $A_A - A = (\epsilon_{BH} - \epsilon_{B^-}) l [B^-]$  et on obtient :

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

### Manip' détermination pKa BBP

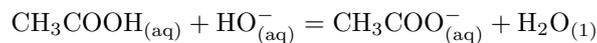
[3] p.111 On fait varier avec HCl le pH d'une solution de BBT avec de l'acétate (qui sert de tampon). On relève l'absorbance en fonction du pH ( 7 points avec des points extrêmes). On relève les absorbances intermédiaires et extrêmes, et on trace la fonction calculée. On lit l'ordonnée à l'origine qui le pKa. Le spectro est long, il faut pouvoir meubler. On a la théorie :  $\text{pKa} = 4,2$ . 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.

### Transition

Méthode très spécifique aux espèces colorées... Comment on fait pour les autres acides ? Dosage pH-métrique ou dosage conductimétrique

## 3.2 Exploitation d'un titrage pH-métrique

On considère un acide simple : l'acide acétique dont l'équation bilan est la suivante :



Et on utilise la relation

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Avant le titrage, la réaction est très peu avancée et l'acide est prépondérant (acide sympathique?). Ainsi, à la demi équivalence,  $\text{pH} = \text{pKa}$ . On peut lire le pKa en lisant le pH à la demi équivalence.

### Manip : pKa de l'acide éthanoïque (Dozzaqueu)

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.

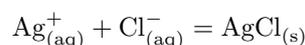
### Transition

Et pour les constantes de solubilité ?

## 4 Détermination de la constante de solubilité

### 4.1 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 :



### Manip' Détermination du Ks de AgCl

[4] p .100 Ici j'ai réadapté le protocole. Pas besoin de faire un titrage, Dans une solution de nitrate d'argent à 0.02 M, j'ajoute du chlorure de potassium à 0.1 M, on attend que l'équilibre se fasse et on mesure le potentiel avec une ECS. **Attention** :Mettre une gaine de protection sur l'ECS à cause des ions argent en solution

On sait que les réactions de précipitations sont généralement très avancée. On peut donc faire un tableau d'avancement et estimer que l'ion argent est limitant (concentration négligeable à l'équilibre). On a le produit de solubilité qui s'exprime tel que  $K_s = [Ag^+][Cl^-]$  à l'équilibre. On connaît le concentration en ion chlorure dans la solution (à l'aide du tableau d'avancement que l'on fait au tableau). On va exploiter les propriétés redox de l'argent dans le couple  $AgCl/Ag$  en introduisant une électrode d'argent dans le système physico-chimique. On lit alors la tension au borne du voltmètre telle que :

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

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  $pK_s = 9.8$  à  $25^\circ C$ .

## 4.2 Ks de l'acide benzoïque

On peut aussi faire ça et montrer que  $K^\circ(T)$  dépend bien de T mais on peut pas aller très loin si on est en mpsi.

## 5 Questions

- Que signifie titrage en pré-requis ?
- on peut utiliser  $pH = pK_a$  que si l'acide est peu dissocié dans l'eau on dit qu'il est peu sympathique, en dessus de  $pK_a < 3$ , on va avoir un écart dans cette égalité.
- les barres d'erreur sur A ?
- Pourquoi se placer au maximum d'absorbance de la base et pas de l'acide ? Il est en fait plus absorbant donc on a une meilleure sensibilité
- Pour la mesure de l'ordonnée à l'origine
- Qu'est-ce qui aurait changé si on avait échangé les deux axes vis à vis desquels on
- l'électrode au calomel saturé est protégée ici pourquoi ? parce qu'on veut éviter que AgCl dans l'électrode ne précipite avec les ions Ag+.
- Où est l'argent ? Pourquoi avoir pris le platine ? Avec une électrode d'argent ça fonctionne **beaucoup** mieux.
- Il manque une contextualisation. Peut-être discuter des enjeux de la solubilité ? Le tartre - connaissance de la constante donne la composition du système toussa toussa. C'est pas bien grave si on n'en reparle pas. Il faut essayer de motiver un peu ce qu'on fait par la suite
- Prérequis : Leçon que l'on peut présenter **tôt** dans l'année ?? Non vraiment à la fin de l'année : dire donc que l'on va réinverser toutes les connaissances déjà acquises. Ouverture naturelle sur la deuxième année avec la thermochimie.
- Loi d'action des masses (pas dans l'intitulé du programme)
- On utilise dosaqueux pour montrer la méthode, normal de retrouver la valeur tabulée. La méthode qui fonctionne pour un monoacide attention.

**BO**