

Niveau: NPSI

Pré requis

Solubilité

A/B

Constantes d'éq / LAM

Bibliographie: JFLD 1

Electrochimie

Cachan Heredia a/b

Titrages / Dosages

Polien de Bache

Spectre UV

Introduction: Au début de l'année, on a introduit les notions de constante d'équilibre en montrant son rôle thermodynamique. On en a calculé à partir de la loi d'action de masse. Puis au second semestre on s'est intéressé aux solutions aqueuses et on a révisé ces notions. Le but de la leçon est de faire un bilan sur la détermination de ces constantes, en proposant des méthodes expérimentales.

On note la température au tableau !

I/ Méthodes par mesure unique

- Une première catégorie de méthodes repose sur la mesure unique.
- Dans toute la leçon, nous assimilerons l'activité d'un ion à sa concentration en solution et l'activité d'un solide sera prise égale à 1.

1.1 Principe de la méthode et exemple simple

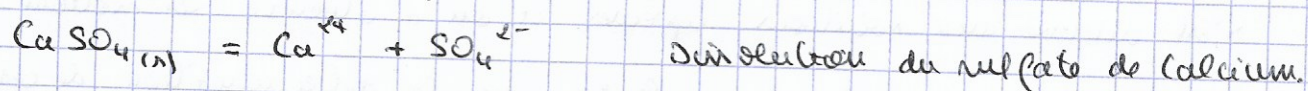
- Le principe est de relier la constante d'équilibre que l'on souhaite déterminer à une grandeur physique mesurable directement par un appareil de mesure. Il s'agit dans la plupart des cas de mesurer une grandeur indicative de l'avancement dans le milieu, souvent une concentration d'un réactif.
- Avantage: rapidité
- Inconvénient: méthode généralement peu précise car souvent fortement dépendante de la précision absolue de l'appareil

Quand l'utiliser ? lorsqu'on peut écrire une relation directe entre la constante d'équilibre et une grandeur mesurable expérimentalement. (2)

Illustrons cette méthode par un exemple unique dans différentes situations. Concrètement, comment trouve-t-on une grandeur mesurable liée à K ?

$\Rightarrow$ Dans certains cas, le lien entre la concentration des réactifs à l'équilibre est proportionnelle à la grandeur mesurée.

Exemple : conductivité. Dans un cas d'équilibre de dissolution on peut relier la conductivité à la solubilité du solide/précipité et ainsi déterminer son produit de solubilité.



$\Rightarrow K_s = s^2$ où s = solubilité du sulfate de calcium.

alors en mesurant la conductivité, à l'équilibre

$$\sigma(\text{CaSO}_{4(s)}) = \lambda(\text{Ca}^{2+}) + \lambda(\text{SO}_4^{2-})$$

on trouve alors $s \Rightarrow$ on trouve K_s à la température de la pièce.

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

Potentioélectrode : on connaît le lien entre la mesure d'une différence de potentiel et la constante d'équilibre d'une réaction red/ox.

de manière générale : $\Delta G^0 = -RT \ln K$

Dans le cas d'une combinaison linéaire red/ox : $\Delta G^0 = -nFE$

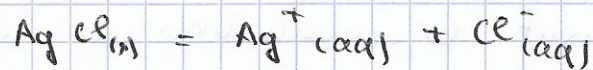
$$\Rightarrow \ln K = \frac{nF}{RT} \Delta E$$

au passage : on a
l'influence de T

↑
nombre

On choisit d'illustrer cette méthode avec la réaction de dissolution du chlorure d'argent.

la réaction



Définition (appel) le produit de solubilité est la constante d'équilibre correspondant à la dissolution d'un solide (précipité) dans un solvant. Il faut donc faire attention à écrire la réaction dans le bon sens.

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{(\text{Cl}^-)^2} \quad \text{à l'équilibre !}$$

→ Remarques sur l'expérience :

- le pont salin employé ne doit pas contenir d'ions Cl^- , il peut être typiquement constitué d'un bande de papier filtre imbibé d'une solution saturée de nitrate de potassium KNO_3 .
- la qte d'ions Ag^+ ajoutés dans le compartiment 2 doit être suffisante pour pouvoir observer la précipitation et pour que celle-ci se maintienne au cours de l'élévation de température. Dès que le précipité est visible, cela signifie que ~~le précipité est~~ l'équilibre est réalisé.

On écrit la relation de Nernst pour chaque compartiment :

$$\begin{cases} E_1 = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]_1}{\text{Cl}^-} \right) \\ E_2 = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]_2}{\text{Cl}^-} \right) \end{cases} \quad (\text{pile de concentrations})$$

$$\Rightarrow \Delta E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]_1}{[\text{Ag}^+]_2} \right)$$

$$\text{or, } [\text{Ag}^+]_2 = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]_2}$$

$$\Rightarrow \Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]_1}{[\text{Ag}^+]_2} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]_1 [\text{Cl}^-]_2}{K_s} \right)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{K_s = 10^{-4} \cdot \exp \left(\frac{RT}{F} \Delta E \right)} \quad \text{et } pK_s = -\log K_s$$

(4)

Incertitudes: proviennent des concentrations des réactifs et de la mesure au voltmètre. Cette dernière est l'incertitude majoritaire. On estime que le voltmètre donne une précision sur la différence de potentiel ΔE au deuxième chiffre.

(GUT)

On compare avec la valeur tabulée: $K_s = 10^{-9,75}$ à 25°C .

utile pour retrouver la solubilité: $s = \sqrt{K_s} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

$\Rightarrow$ le chlorure d'argent est peu soluble dans l'eau à température ambiante.

Remarque: on peut répéter l'opération pour changer la température et connaître $K = f(T)$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K_s = -F \Delta E^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta E = \frac{T}{F} \Delta S - \frac{1}{F} \Delta H \quad \text{on va donc avoir } \Delta S \text{ et } \Delta H$$

$$\begin{cases} \Delta H^\circ = 63,9 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S^\circ = 32,9 \text{ J/mol.K} \end{cases}$$

1.3 Détermination de la constante d'acidité de l'acide éthanóïque par mesure unique de pH

• pH-métrie: on relie la constante d'acidité d'un couple a/b, notée K_a à la mesure du pH.

Comment fait-on en pratique? On met en présence deux espèces d'un même couple (AH/A^-) en faisant réagir l'acide avec l'eau. On mesure le pH grâce à une électrode de verre et une électrode de référence (ECS). On connaît les concentrations introduites, on mesure le pH, on en déduit le $\text{p}K_a$ du couple. Notons bien que les concentrations initiales et les qtes introduites n'influencent pas sur la valeur de la constante d'équilibre.

Exemple: acide éthanóïque / ion éthanóate



$$\Rightarrow K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]\text{C}^0} \quad \text{à l'équilibre!}$$

à l'équilibre, $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{C}_0 - [\text{H}^+]$

$$\Rightarrow K_A = \frac{[\text{H}^+]^2}{(\text{C}_0 - [\text{H}^+])\text{C}^0} = \boxed{\frac{(10^{-\text{pH}})^2}{(\text{C}_0 - 10^{-\text{pH}})\text{C}^0} = K_A}$$

↳ Expérience: mesure de pH

$$\text{pH} = \dots \pm 0,01$$

↳ GUN $\Rightarrow$ ($\text{p}K_A = \dots$) on suppose l'incertitude sur la concentration négligeable.

Remarques: • on attend $\text{p}K_A = 4,76$ à 25°C .

• cette méthode donne un résultat relativement correct. Néanmoins, de grands écarts à la valeur de référence peuvent être observés à cause de l'électrode de verre, qui est plus précise dans une mesure de variation de pH que dans la mesure unique.

↳ c'est l'intérêt du titrage!

II / Utilisation des titrages

2.1 Principe

• Nous avons déjà vu à plusieurs reprises lors des leçons précédentes, l'utilité de la réalisation d'un titrage afin de déterminer un volume équivalent et remonter à la concentration 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 ~~constitue~~ constituant du mélange à tout instant. Comme lors de la méthode par mesure unique, on relève expérimentalement un grandeur liée à l'avancement de la réaction. Connaissant la forme de la courbe "grandeur mesurée = $f(V)$ " on déduit graphiquement la constante K .
- le titrage peut être dit direct lorsque l'on titre directement selon la réaction dont on cherche la constante d'équilibre, ou indirect 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 Exemples d'applications

⊙ pH-métrie : à la $\frac{1}{2}$ équivalence, pour un acide faible on mesure le pK_A .

En effet, la solution contient un mélange acide/base conjugués. C'est le zone d' Henderson.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_A + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \\ &= \text{p}K_A + \log \left(\frac{V}{V - V_{eq}} \right) \end{aligned}$$

- À la demi équivalence, $V = \frac{V_{eq}}{2}$. On a donc bien $\text{pH} = \text{p}K_A$. On lit donc sur la courbe de titrage, au point d'inflexion caractéristique de la demi-équivalence, le $\text{p}K_A$ du couple A/B.

Ce point de $\frac{1}{2}$ équivalence a les propriétés mises de la fonction

$$x \mapsto \log \left(\frac{x}{1-x} \right).$$

⊙ potentiométrie : même idée mais en utilisant Neust.

(7)

2.3 Illustration expérimentale

↳ Expérience RAS sur le protocole.

↳ On néglige l'autoprotolyse de l'eau devant les autres réactions.

- On trace la courbe de titrage sur Regnum. Par la méthode des tangentes on trouve le volume équivalent. Ainsi on peut déterminer le pH à la $\frac{1}{2}$ eq. c'est le pK_A .

- Incertitudes : $V_{\text{eq}} \pm 0,01 \text{ mL}$
 $\text{pH} \pm 0,01$

lecture de V_{eq} à $0,25 \text{ mL}$ (on utilise des points tous les $0,5 \text{ mL}$)
 $V_{1/2}$

$$\Rightarrow \text{GON} \Rightarrow pK_A \pm$$

À comparer à $pK_A = 4,76$ à 25°C .

↳ On peut minimiser les incertitudes statistiques en linéarisant le lien entre les grandeurs. $\Rightarrow$ étalonnage.

III / Méthodes par étalonnage.

L'idée ici est de recourir à une loi linéaire dont la pente serait la constante d'équilibre.

3.1 Méthode de Gran

- On linéarise la loi entre le pH et le volume titrant versé lors d'un titrage.
- Gran cherche à linéariser $\text{pH} = f(V)$ pour $V < V_{\text{eq}}$.

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]\text{C}^0} \text{ à l'équilibre} \Rightarrow K_A = \frac{10^{-\text{pH}} \alpha}{V_{\text{eq}} - \alpha}$$

Ainsi, le tracé de 10^{-pH} en fonction de v est une droite de pente $-K_A$

$$10^{-pH} = K_A (v_{eq} - v)$$

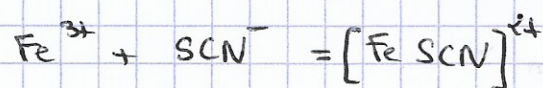
↳ Expérience : on reprend l'expérience précédente avec l'acide acétique.

On gagne en précision ! (Et on peut aussi trouver v_{eq})

3.2 Méthode de Job

• Cette méthode est utile pour déterminer la stoechiométrie d'un composé mais il faut qu'il soit coloré.

Exemple : Thiocyanate Fe^{3+} , couleur rouge $\lambda_{max} = 460 \text{ nm}$.



$$K = \frac{[FeSCN^{2+}][C^0]}{[Fe^{3+}][SCN^{-}]}$$

↳ Expérience : constantes de formation et spectrophotométrie

Théorie : • en reportant nos données expérimentales sur le graphique $A = f(n)$ où n = numéro du tube, on constate que le max est pour $n=5$. Il correspond au tube où la proportion entre les deux réactifs est 1:1. On déduit alors la stoechiométrie du produit.

• La réaction n'est pas totale : la courbe est arrondie autour de $n=5$.

En effet, lorsque l'un des réactifs est introduit en qte majoritaire, on peut considérer la réaction comme totale, et que la concentration du produit est égale à celle du réactif minoritaire. Beer-Lambert est utilisable. On a alors la modélisation de nos données par des droites.

• Si la réaction est totale, alors on a pour le tel 5 une absorbance
théorique $A_{th} = \epsilon l C_5$ où $C_5 = [Fe^{3+}]$ introduite (9)

• déterminons à présent l'expression de l'absorbance réelle $A_2 = \epsilon l [FeSCN^{2+}]$

$$\Rightarrow K = \frac{[FeSCN^{2+}] C^0}{(C_5 - [FeSCN^{2+}])^2} = \frac{A_2 \epsilon l}{(A_{th} - A_2)^2} = \frac{A_2 A_{th}}{C_5 (A_{th} - A_2)^2}$$

• On mesure A_2 et $A_{th} \Rightarrow K$ et pK

↙
spectro

↘
intersection des droites

On attend $\beta = 2,10$ à $25^\circ C$.

Incertitudes et G.U.N.

conclusion : ouverture : $\rightarrow$ Debye-Hückel pour les activités
 $\rightarrow$ Arrhenius

Autres équilibres : • Constante de partage (LC15 servant)

définition d'équilibre : état du système tq sa composition n'évolue plus.