

LC20 – Détermination de constantes d'équilibre

28 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

Niveau : L1

Commentaires du jury

Bibliographie

- ✦ *Chimie tout en un (prog2013, ancienne édition, Dunod* → Cours
- ✦ *Des réactions de la famille acide-base, Cachau-Hereillat* → vinaigre
- ✦ *Florilège de chimie pratique, Daumarie* → coef de partage du diiode
- ✦ *Physique chimie TS, Bordas ESPACE page 329* → K_a acide éthanique
- ✦ *BUP 938, Quel est le pH d'un mélange équimolaire d'acide et de base conjuguée ?* → Limite de la demi-équivalence.

Prérequis

- Equilibres acido-basiques
- Dosage pH-métrique
- Tableau d'avancement
- Extraction liquide-liquide
- Interactions de Van der Waals (? à voir)

Expériences

- ✦ Dosage pH-métrique de l'acide acétique par de la soude
- ✦ Coefficient de partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane

Table des matières

1	Les constantes thermodynamiques d'équilibre	3
1.1	Notion d'équilibre	3
1.2	Constante d'équilibre	4
1.3	Stratégie de détermination de K^0	5
1.4	Partie obsolète : valeurs critiques de K^0	5
2	Détermination expérimentale de K^0	6
2.1	Détermination de pKa	6
2.2	Détermination d'un produit de solubilité	8
2.3	Détermination d'une constante de partage K_p	9

Préparation

Ressources : les données pour l'acide ethanoïque sont sur Regressi mais au pire il y a les graphes de Vincent et Benjamin, dosage conductimétrique vinaigre <http://www.chimix.com/an11/cap11/caplp118.html>

Préparation : manger le Dunod sur les doages (Gran, conductimétrie...), s'entraîner sur Regressi

Plan : La deuxième partie est lourde en manipulations...

Manip :

Passage :

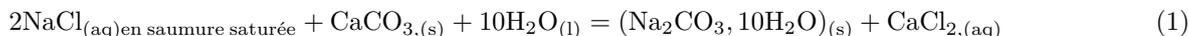
Questions : haber-bosch (cf. LC optimisation), allure d'un suivi conductimétrique des titrages présentés, tout sur le conductimètre, méthodes alternatives aux titrages présentés (spectrophotométrie...), point isobestique, allure titrage acide fort/faible (cf. dunod), définition thermodynamique de K (avec $\Delta_r G^\circ$)

Placement

Dans les programmes de CPGE, on lit : "Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque par combinaison linéaire d'autres réactions." (MP) "Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre." (MPSI)

Introduction

Berthollet et les lacs de natron Jusqu'en 1803, l'avancement de la connaissance en chimie était que toute réaction était totale et donc s'arrête à cause d'un réactif limitant qui viendrait à manquer. Mais en 1803, Claude-Louis Berthollet fait une observation fondamentale qui marquera la théorie chimique. Dans les eaux saumâtres du lac de Natron, d'où l'on extrait le carbonate de soude naturel (la « soude ») qu'exporte l'Égypte depuis l'Antiquité, il constate qu'une réaction de double échange en solution entre carbonate et chlorure, calcium et sodium :



pouvant aller dans les deux sens : direct et indirect, en fonction des conditions de température et de concentrations. Cela signifie qu'un état doit exister où la réaction directe et l'indirecte se compensent : c'est l'état d'équilibre. *Le natron désigne le carbonate de sodium décahydraté de formule chimique* $(\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O})$.

Constante d'équilibre Il a donc été nécessaire d'introduire une grandeur qui caractérise l'état d'un système chimique à l'équilibre : la constante d'équilibre. Au cours de votre scolarité, vous avez déjà rencontrés beaucoup de constantes d'équilibre, sous différents noms : le produit ionique de l'eau (autoprotolyse de l'eau), la constante d'acidité (réaction d'un acide sur de l'eau), la constante de basicité (réaction d'une base sur l'eau), le produit de solubilité (dissolution).

Objectif Comment déterminer des constantes d'équilibre à partir de constantes tabulées ? Comment sont déterminées les constantes d'équilibre qui sont tabulées ? Explorer la diversité des méthodes de détermination et des constantes d'équilibre.

1 Les constantes thermodynamiques d'équilibre

1.1 Notion d'équilibre

Définition : équilibre chimique \neq Dunod p32. L'équilibre chimique est l'état physico-chimique du système tel que la composition du système n'évolue plus, alors que toutes les substances engagées dans la transformation, *réactifs et produits*, sont encore présents, *même en proportion infinitésimale*.

Equilibre dynamique Un équilibre chimique est un équilibre dynamique. Lorsque le système a atteint l'équilibre chimique, les réactions directe et inverse continuent à se produire, mais les produits sont formés aussi vite qu'ils sont consommés.

Exemple : dissociation d'un acide faible, le vinaigre Le vinaigre est un vin rendu aigre par fermentation acétique (*par des bactéries*) et employé comme condiment. Il contient de l'acide acétique ou en nomenclature officielle : acide éthanique. *Il est aussi utilisé comme solvant ou transformé en acétate de vinyle, le monomère du PVAC, utilisé comme colle. Historiquement, le premier dosage était effectué avec le carbonate de potassium K_2CO_3 , la fin du dégagement gazeux signifiant le point de fin de titrage. Lorsqu'il est anhydre, il cristallise à 16.7°C en donnant des cristaux semblables à ceux de la glace, d'où le nom d'acide acétique "glacial".* L'acide acétique est un acide faible de pK_a égal à 4,76 à 25°C , qui peut se dissocier dans l'eau selon :



Comme l'acide éthanique est faible (dans l'eau), sa forme acide et basique sont présentes dans une solution aqueuse. Les réactions acide-base sont rapides devant le temps caractéristique des capteurs électrochimiques **ODG**: 5 secondes. L'équilibre est atteint.

Bonus : estérification de Fischer L'estérification de Fischer est équilibrée. Elle mène toujours aux mêmes proportions en espèces chimiques à l'état d'équilibre que l'on parte des réactifs (alcool + acide carboxylique) ou des produits (ester + eau), à température donnée.

Bonus : contre-exemple : réaction de combustion Une réaction telle que la combustion du propane avec l'oxygène, s'arrêtant lorsque l'un des réactifs est totalement épuisé, est qualifiée de réaction totale, complète ou irréversible. Il n'y a pas de situation d'équilibre chimique.

Vérification de l'équilibre Dans toutes les expériences que l'on présentera il faudra s'assurer qu'on est à l'équilibre. Pour cela, on mesurera par exemple une grandeur physique qui rend compte de la composition du système, et

on vérifiera qu'elle n'évolue plus.

Importance de la connaissance de l'équilibre La connaissance de la position de l'équilibre est importante en industrie. Par exemple, la réaction de synthèse industrielle de l'ammoniac par le procédé Haber-Bosch à partir de diazote et de dihydrogène est une réaction équilibrée.



Avec plus 100 millions de tonnes produites par an, c'est l'un des composés les plus synthétisés au monde. Il est utilisé comme réfrigérant, et pour la synthèse d'engrais. L'industriel a intérêt à connaître l'équilibre de la réaction suivant plusieurs paramètres comme la température ou la pression afin de maximiser son rendement.

↓ Comment caractériser l'équilibre ? On utilise un outil pour cela : la constante d'équilibre.

1.2 Constante d'équilibre

Historique de la loi d'action masse En 1865 Guldberg et Waage, en s'inspirant des propositions de Berthollet, montrèrent expérimentalement qu'il existait une relation entre les concentrations des espèces présentes à l'équilibre en solution ; la constante d'équilibre K ou constante de la loi d'action de masse.

Constante d'équilibre sur l'exemple de l'acide acétique La constante d'équilibre de la dissociation de l'acide acétique est en fait introduite dès le lycée : c'est la constante d'acidité. [Ecrire l'expression de la constante d'acidité du couple acide éthanique/ion éthanolate](#) , avec les indices "eq" pour l'équilibre. On se place à 1 bar et 25°C .

Généralisation On généralise sur une réaction quelconque avec les nombres stœchiométriques et les activités à l'équilibre.

Expression des activités [On le met sur transparent](#)

- Pour une espèce seule dans sa phase (typiquement un solide) : l'activité a une valeur de 1. *L'état corps pur est la référence.*
- Pour un solvant : l'activité a une valeur de 1. *Un solvant se comporte approximativement comme un corps pur.*
- Pour un soluté d'une concentration diluée $c < 5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, l'activité a une valeur de c/c° où $c^\circ = 1$ mol/L est la concentration standard.
- Pour un gaz assimilé à un gaz parfait, l'activité a une valeur de P/P° où P est la pression partielle du gaz et $P^\circ = 1$ bar est la pression standard.

Exemple : synthèse de l'ammoniac La constante d'équilibre s'écrit

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3,eq}^2 P^{\circ 2}}{P_{\text{N}_2,eq} P_{\text{H}_2,eq}^3} = \frac{x_{\text{NH}_3,eq}^2 P^{\circ 2}}{x_{\text{N}_2,eq} x_{\text{H}_2,eq}^3 P^2} \quad (4)$$

$$x_{\text{NH}_3,eq} + x_{\text{N}_2,eq} + x_{\text{H}_2,eq} = 1 \quad (5)$$

ODG: $K^\circ \sim 10^5$ à 25 °C , $K^\circ \sim 10^{-4}$ à 400 °C dans la température de fonctionnement, qui est celle où le catalyseur de fer est actif.

Propriétés de la constante d'équilibre

- grandeur sans dimensions
- indépendante de la composition initiale
- associée à l'équation bilan d'une réaction donnée
- K° ne dépend que de la température à travers la loi de Van't Hoff
- si on multiplie l'équation par n , K devient K^n . la constante d'équilibre de la réaction inverse est K^{-1} .

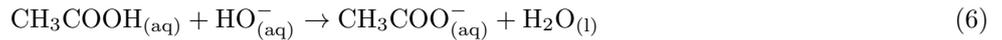
La constante d'équilibre ne renseigne pas sur la cinétique.

↓ Comment déterminer une constante d'équilibre ?

1.3 Stratégie de détermination de K^0

Combinaison de constantes d'équilibre Du fait de l'importance de connaître les constantes d'équilibre, beaucoup sont tabulées, en général à 25 °C . Il faut le préciser puisqu'on a vu que ça dépend de la température. On peut obtenir théoriquement la constante d'équilibre K^0 d'une réaction étudiées à partir de la valeur d'autres K^0 , si la réaction étudiée est combinaison linéaires des autres réactions de constante K^0 .

Exemple : acide acétique et soude L'acide acétique peut réagir avec les ions hydroxydes selon :



C'est la réaction de dissociation de l'acide sommée avec celle de l'autoprotolyse de l'eau. La constante d'équilibre est alors $K' = K_a/K_e = 10^{9.25}$.

Avancement volumique à l'équilibre Connaissant la composition initiale du système, la composition à l'équilibre peut être caractérisée par une unique variable : l'avancement volumique à l'équilibre. Considérons la réaction de l'acide acétique avec l'eau. A partir d'un bilan de matière traduit par un tableau d'avancement, on relie les concentrations à l'équilibre aux concentrations initiales et à l'avancement volumique à l'équilibre.

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	$+\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
Initial	C_0	/	ϵ	ϵ
Equilibre	$C_0 - x$	/	x	x
Equilibre	$C_0(1 - \alpha)$	/	$C_0\alpha$	$C_0\alpha$

(7)

avec $\alpha = x/C_0$ le taux de dissociation. Cela suppose que l'avancement est grand devant la quantité initiale de H^+ égale à $\epsilon = 10^{-7}$ mol/L pour l'eau à 25°C i.e. $\epsilon \ll c_0\alpha$

Lien avec la constante d'équilibre On peut alors écrire

$$K_A = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Et dans la limite où on peut assimiler activité et concentration :

$$K_A = C_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Stratégie D'après ce que nous venons de voir, Donc pour mesurer la constante d'équilibre pour une réaction d'équation bilan donnée il suffit :

- se ramener à une réaction étudiable expérimentalement par l'intermédiaire de réactions de constante d'équilibre tabulée
- de se placer à température constante connue, avec un bain thermostaté par exemple
- de s'assurer que la réaction est à l'équilibre
- de mesurer une concentration à l'équilibre : par conservation de la matière, on en déduit les concentration des autres, comme vu en partie I.

Mesure de concentration Pour mesurer une concentration, on a une boîte à outil bien fournie : spectrophotométrie, polarimétrie, titrage, volumétrie... Le choix la techniques dépend des propriétés de l'espèce : colorée, chirale, acide, gazeuse...

1.4 Partie obsolète : valeurs critiques de K^0

↪ Dunod p38. Si on est en retard, je pense qu'on peut sauter cette partie. Mais je trouve qu'elle permet de motiver encore plus pourquoi on calcul des constantes d'équilibre. Certes ça nous permet de trouver l'état d'équilibre, mais on peut aussi prédire le sens !

Quotient de réaction

Sens dévolution

Réaction quasi-totale On peut aussi donner la valeur limite $10^3 / 10^{-3}$ en précisant que c'est valable si on a quasi que les produits présents au début. En effet, si on double tous les coefficients stoechiométriques pour une réaction donnée on élève K au carré. Si $K > 1$, on peut rendre la constante de réaction en multipliant l'équation bilan par un entier arbitrairement grand.

On sait maintenant que la constante d'équilibre caractérise l'état du système à l'équilibre, c'est-à-dire la composition du système à l'équilibre, information importante en industrie notamment. On sait aussi comment les déterminer à partir de constantes qui sont tabulées. Comment sont obtenues les constantes tabulées ? Elles sont déterminées expérimentalement par différentes méthodes. Nous allons en présenter quelques unes.

2 Détermination expérimentale de K^0

Il faut faire ressortir les avantages et inconvénients de chaque méthode.

2.1 Détermination de pK_A

Réactions acides/bases Les réactions acide/base sont en pratique rapides par rapport au temps de réponse des capteurs, donc on peut considérer que l'équilibre est atteint à chaque instant. On rappelle la réaction de l'acide acétique dans l'eau.

Méthode à une mesure conductimétrique

✚ Cachau Hereillat AB p141 (cf. captures) On ne fait qu'une seule solution, on ne s'intéresse pas aux coefficients d'activité.

Principe On étudie la dissociation de l'acide éthanique (ou acétique). On mesure la conductivité de solutions d'acide acétique de différentes concentrations. On en déduit le taux de dissociation de l'acide acétique en fonction de la dilution de la solution puis le pK_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

Protocole On étalonne le conductimètre avec une solution de KCl étalon, à la température de l'expérience assurée par un bain thermostaté à 25 °C comme les valeurs tabulées. Comme on utilise la valeur précise de la conductivité, l'étalonnage est nécessaire. On prépare une solution diluée à 0.01 M d'acide acétique, pour minimiser l'influence des coefficients d'activité. On mesure la conductivité σ .

Exploitation La conductivité de la solution est donnée par la loi de Kohlrausch, valide pour des solutions diluées. Les ions en solution sont CH_3COO^- , HO^- et H^+ . On fait l'hypothèse que HO^- est minoritaire car la solution est plutôt acide. On le vérifiera a posteriori

$$\sigma = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{H}_3\text{O}^+)\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = C_0\alpha(\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+))$$

avec les notations précédentes, $\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.09 \text{ mS/m}^2/\text{mol}$ et $\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 35 \text{ mS/m}^2/\text{mol}$. La mesure de σ permet donc de déterminer le taux de dissociation α puis d'en déduire K_A .

Obtention de la constante d'équilibre On rappelle :

$$K_A = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Et dans la limite où on peut assimiler activité et concentration :

$$K_A = C_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

✚ Ne pas oublier de convertir la concentration C_0 en mol/m^3 Cachau-Hereillat mesure (sans bain thermostaté) pour $C_0 = 0.010 \text{ mol/L}$, $\sigma = 15.07 \text{ mS/m}$, $\alpha = 0.039$, $pK_A = 4.81$, contre la valeur théorique à 25°C de 4.75.

Incertitudes On fait la propagation d'incertitudes avec GUM ou un calculateur en ligne. Commenter la valeur de K_a . Faire une évaluation d'incertitude de type B : étalonnage, conductimètre, dilution, concentration de la solution mère. Sinon, on peut faire une évaluation de type A. Sinon, on peut faire plusieurs mesures indépendantes avec différentes valeurs de concentration.

Vérifications des hypothèses : HO- minoritaire et dissociation avancée Avec le coefficient de dissociation, on remonte à la concentration en ions oxonium $[H_3O^+] = 3.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ (pH=3.4), ce qui est bien supérieur à $\epsilon = 10^{-7} \text{ mol/L}$ dans l'eau distillée, est justifié donc l'approximation de la partie précédente. A l'aide du produit ionique de l'eau, on remonte à la concentration en $[HO^-] = 2.5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$. Leur contribution à la conductivité est négligeable.

Bonus : prise en compte des coefficients d'activité des ions \blacktriangleleft Cachau En répétant pour plusieurs valeurs de concentrations, en prenant la limite $c_0 \rightarrow 0$, donc $\gamma \rightarrow 1$ pour les ions, on a une meilleure estimation du K_A . De plus, on peut estimer le coefficient d'activité.

Discussion de la méthode de mesure Les incertitudes viennent ici principalement du conductimètre ainsi que de l'étalonnage. On utilise une unique mesure. Elle est plus précise qu'une méthode pH-métrique reposant sur la mesure d'une seule valeur de pH car la conductivité est une fonction affine des concentrations. Mais les potentiomètres sont plus robustes pour mesurer des variations de potentiel plus que des valeurs uniques de potentiels.

↓ Comment faire une mesure plus précise ? En prenant plus de points et en s'appuyant sur une variation de pH

Méthode de la demi équivalence

\blacktriangleleft Cachau-Hereillat p140.

Principe A partir de la relation d'Henderson, qui découle de la définition de la constante d'acidité, on montre que $pK_a = pH$ lorsque la concentration en acide est égale à la concentration en base. Donc l'idée est de transformer l'acide en base en introduisant un titrant (HO-) tel que la réaction de titrage est quantitative car HO- est une base forte. C'est la réaction étudiée dans la partie précédente, avec $K = 10^{9.25}$. Alors, à la demi équivalence, la concentration en acide est égale à la concentration en base et $pH = pK_A$. C'est une solution tampon.

Présentation Un Regressi avec les valeurs reportées du Cachau est disponible en remplacement pour la session 2020. On prend quelques points vers l'équivalence en live. Comme ce type de mesure a une faible répétabilité, si cela ne colle pas à la courbe faite en préparation, on fait l'exploitation sur une courbe préparée.

Exploitation On lit le volume à l'équivalence avec la méthode de la dérivée. On en déduit le pK_a , avec les incertitudes : lecture du volume équivalent, pH-mètre, dilution... On compare à la valeur tabulée.

Validité de la méthode La solution doit être telle que $pK_A - pC \geq 1$ afin que l'acide faible, ne soit pas trop fortement dissocié. Si la dissociation était déjà importante, le pH de la solution initiale pourrait être supérieur au pK_a de l'acide. Est-ce le cas ici ? Oui car $pK_a = 4.8$ et $pC = 1$

Discussion de la méthode \blacktriangleleft BUP 938, La méthode est plus précise, mais est destructrice car titrage. Cette méthode n'est pas valable pour tout couple ni toutes conditions. Si l'acide est trop fort *i.e.* trop dissocié, le pH de la demi-équivalence n'est pas le pK_a : quand on applique la méthode de la réaction prépondérante, l'équilibre de contrôle, qui est la dissociation de l'acide n'est pas négligeable (cf. BUP). Lorsque l'acide est trop dilué, il est plus dissocié (donc plus "fort") : la dissociation de l'acide n'est pas négligeable à la demi-équivalence. Ainsi, si le milieu est trop dilué, la méthode n'est pas valable. En effet, si la dissociation est marquée, le pH de départ peut être supérieur au pK_a . De plus, une erreur systématique peut être due aux coefficients d'activité, donnés en première approximation par la relation de Debye-Hückel

↓ Comment faire une mesure plus précise ? En utilisant plus de points du titrage.

Méthode de Gran

⚡ Fosset MPSI PTSI p415

Principe La méthode de Gran cherche à linéariser la courbe $pH = f(V)$ pour $V < V_{eq}$. Pour le dosage d'un acide faible peu dissocié par une base forte, pour $V < V_{eq}$,

$$pH = pK_A + \log[A^-]/[AH] = pK_A + \log c_b V / (n_0 - c_b V)$$

donc

$$10^{-pH} V = K_A (n_0 - c_b V) / c_b$$

Ainsi le tracé d'une droite bien choisie : $10^{-pH} V = g(V)$ donne une pente $-K_A$ et l'intersection avec l'axe des abscisses donne le volume équivalent.

Mise en place On sort le Regressi et on fait l'ajustement linéaire. On essaie de discuter les incertitudes. 🚫 **Quand on linéarise la courbe, on ne prend pas en compte les premiers points qui correspondent au dosage des ions H^+ issus de la dissociation, ce qui est caractéristique du dosage d'un acide faible.**

Avantages Cette méthode utilise tous les points mesurés en pH-métrie lors de l'expérience précédente, et pas uniquement celui de la demi équivalence. L'intérêt majeur de la méthode de Gran est que les points choisis pour l'exploitation sont dans la zone du dosage où le pH varie lentement et donc où les mesures sont fiables.

Limite des méthodes pH-métriques Des valeurs de constantes d'équilibre entre environ 10^2 et 10^{11} peuvent être mesurées directement par potentiométrie à l'aide d'électrodes de verre, grâce à la réponse logarithmique de ces électrodes. Cependant, à trop haut ou bas pH, l'électrode de verre perd sa fiabilité. When a glass electrode is used to obtain the measurements on which the calculated equilibrium constants depend, the precision of the calculated parameters is limited by secondary effects such as variation of liquid junction potentials in the electrode. In practice it is virtually impossible to obtain a precision for pKa better than ± 0.001 .

↓ On s'est intéressé à un équilibre homogène. Comment faire pour mesurer une constante de solubilité ?

2.2 Détermination d'un produit de solubilité

On va s'intéresser à la mesure du produit de solubilité de AgCl, qui est un solide utilisé dans les films photographiques et dans les électrodes d'argent que vous connaissez bien en TP.

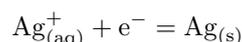
Détermination du produit de solubilité de AgCl par une pile de concentration

⚡ Porteu-de Buchère p75, sans faire varier la température.

Préparation Si on le fait trop en avance, AgCl noircit à la lumière. On peut faire précipiter en live.

Présentation Dans deux béchers, on introduit respectivement une solution de nitrate d'argent à 0.01M et une solution de KCl à 0.01M. Ces deux béchers sont reliés par un pont salin imbibé de nitrate de potassium. **Préparer un schéma sur diapositive** Le pont salin ne doit pas contenir d'ions chlorure. Puis on verse quelques gouttes de AgNO₃ dans le bécher de KCl. On a normalement précipitation de AgCl tout de suite. On plonge ensuite deux électrodes d'argent dans les béchers, et on mesure la différence de potentiel obtenue. La pile ne débite pas pendant la mesure compte tenu du courant très faible parcourant le circuit.

Exploitation Comment interpréter cette expérience ? Dans chaque bécher, l'équation de demi-pile est exactement la même :



et les potentiels de Nernst sont donc

$$E_1 = E^\circ (Ag^+/Ag) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[Ag^+]_1}{c^\circ} \right)$$

$$E_2 = E^\circ (Ag^+/Ag) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[Ag^+]_2}{c^\circ} \right)$$

mais la concentration en ions Ag^+ change avec le bécher : c'est une pile de concentration. Dans le bécher 1, elle est donnée par la concentration de la solution de nitrate d'argent versée. À l'inverse, dans le bécher 2, elle est donnée

par l'équilibre de solubilité $K_s = [\text{Ag}^+]_2 [\text{Cl}^-]_2 / c^{\circ 2}$. On a donc

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]_1}{[\text{Ag}^+]_2} \right) = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]_1 [\text{Cl}^-]_2}{K_s c^{\circ 2}} \right)$$

Hypothèse On fait l'hypothèse la concentration en ions chlorure dans le bécher 2 peut être prise égale à la concentration initiale. On a ajouté peu de nitrate d'argent pour négliger la variation de volume ainsi que la quantité d'ions chlorure consommés par la précipitation. **On le vérifie a posteriori**. On a donc, en inversant la relation ci-dessus, une mesure de la valeur de K_s par

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_1 [\text{Cl}^-]_2}{c^{\circ 2}} \exp \left(-\frac{\mathcal{F} \Delta E}{RT} \right)$$

et une incertitude relative (si on suppose être dominé par l'incertitude sur ΔE) :

$$\frac{\delta K_s}{K_s} = \frac{\mathcal{F}}{RT} \delta(\Delta E)$$

On peut comparer cette valeur à celle tabulée à 25°C, qui est de $\text{p}K_s = 9.752$

Vérification des hypothèses On vérifie que la quantité d'ions chlorure consommés est négligeable.

Discussion sur les incertitudes Les incertitudes sur cette manipulation 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 à ... mV. *Il y a un potentiel de jonction du pont salin aussi. Le potentiel de jonction peut être important lorsque les différences de force ionique entre la solution et l'électrolyte sont grandes.*

Bonus : dosage de Cl⁻ par la méthode de Mohr ou par potentiométrie \blacktriangleleft Cachau-Hereillat p404. Pour doser des ions chlorures on peut utiliser du nitrate d'argent. Les ions chlorure précipitent avec Ag⁺ sous la forme AgCl, dès leur introduction. On repère l'équivalence *i.e.* la brusque augmentation en Ag⁺ dans le milieu avec (i) la méthode de Mohr, avec un indicateur coloré de la présence d'ions argent (I), qui est le chromate de potassium ou de l'oxyde de chrome (VI) en solution aqueuse. C'est un précipité rouge de chromate d'argent qui se forme (ii) par suivi potentiométrique.

↓ *Et pour une réaction physique où les composés ne sont pas transformés ?*

2.3 Détermination d'une constante de partage K_p

Définition : extraction Une extraction est la récupération d'un soluté d'intérêt par transfert entre d'une phase à une autre. *Le lavage est lorsque le soluté est une impureté.*

Solubilité du diiode dans l'eau et le cyclohexane

\blacktriangleleft JFLM 2

Précaution avec le diiode Prévoir un cristalliseur rempli de thiosulfate de sodium pour détruire le diiode en fin d'expérience, nettoyer si des taches jaunes apparaissent.

Présentation Vidéo : https://www.youtube.com/watch?v=r9yMj_Gb8rE On met une petite quantité de diiode (solide) dans de l'eau au sein d'une éprouvette. Après agitation on observe une légère coloration jaune de la solution témoignant du passage de diiode dans la phase aqueuse. On observe néanmoins qu'il reste un peu de diiode insoluble au fond du tube. On prélève un peu du surnageant que l'on met dans une deuxième éprouvette auquel on rajoute un peu de cyclohexane. On va donc utiliser le solvant S' comme solvant d'extraction pour A. L'idée est d'introduire le solvant S' dans le mélange et de mélanger. Une partie du composé A va se solubiliser dans S'. Puisque les deux solvants sont non-miscibles, ce mélange forme en réalité une émulsion (cf la vinaigrette). Lorsqu'on laisse reposer, on va alors avoir une décantation du système en deux phases. **On fait un schéma d'ampoule à décanter avec les deux phases**. On observe une coloration violette de la phase organique et une décoloration de la phase aqueuse traduisant le passage de diiode dans la phase organique. **Parler de la densité des solvants permettant de repérer les phases.**

Réalisation pratique de l'extraction *Ne pas remplir l'ampoule au delà des 2/3*. On met le bouchon et on effectue un premier dégazage vers le fond de la hotte puis on agite pour augmenter la surface de contact entre les

phases et on dégaze à nouveau. En effet, l'agitation mécanique chauffe le milieu par dissipation visqueuse, ainsi que la chaleur des mains de l'expérimentateur, ce qui augmente le quantité de gaz dans l'ampoule. Après agitation et dégazage, on pose l'ampoule à décanter sur un anneau fermement fixé et les phases se séparent par décantation. *Attention quand on fait couler ça peut partir sur le côté, remonter le bécher.* On peut effectuer des extractions successives pour augmenter la quantité d'espèce A transférée.

Bonus : quelle phase surnage ? Les solvants organiques chlorés ont une densité supérieure à 1 et se trouvent sous de la phase aqueuse. Le reste des solvants organiques (cyclohexane, éther-oxydes ...) se retrouvent au dessus. Pour être sûr, on peut introduire quelques gouttes d'eau pour voir à quelle phase elles s'ajoutent. Il est aussi possible d'ajouter quelques millilitres de solvant organique ou d'eau pour voir la phase correspondante augmenter de volume.

Bonus : si la décantation n'est pas efficace ? Il peut arriver que l'interface entre les deux phases ne soit pas nette et qu'il s'y forme une émulsion : quelques gouttes de phase aqueuse sont piégées dans la phase organique et inversement. Le problème peut parfois être résolu :

- en faisant pivoter l'ampoule autour de son axe au niveau de la partie inférieure
- en introduisant une baguette en verre pour agiter légèrement ;
- en ajoutant du solvant organique ou de l'eau ;
- en ajoutant une solution saturée de chlorure de sodium pour augmenter la densité de la phase aqueuse (si c'est la plus dense) ;
- en attendant car une émulsion n'est pas thermodynamiquement stable (mais peut parfois être cinétiquement très stable).

Si les méthodes précédentes sont inefficaces, le solvant d'extraction doit être changé.

Bonus : sécurité Les dangers sont liés aux surpressions dans l'ampoule. En effet, le mélange peut s'échauffer à cause de l'agitation et/ou de la chaleur dégagée par les mains de l'expérimentateur. De plus, le passage des composés d'une phase à l'autre peut être exothermique. Cela entraîne la vaporisation des solvants organiques volatils. Il est donc important d'ouvrir régulièrement le robinet lors de l'agitation et de ne **jamais laisser bouchée une ampoule à décanter au repos**. *Par ailleurs, l'ajout d'une solution de carbonate de sodium d'hydrogencarbonate de sodium pour laver une phase organique contenant des espèces acides doit être effectué hors de l'ampoule (dans un erlenmeyer fermement attaché sous agitation vigoureuse) pour éviter une surpression trop forte à l'intérieur de l'ampoule, due au dégagement de dioxyde de carbone gazeux.*

Bonus : solvatochromisme Le solvatochromisme est la propriété d'une molécule à changer de couleur selon la polarité du solvant dans lequel elle est dissoute. Lors de l'augmentation de la polarité du solvant, on distingue le solvatochromisme négatif lié à un déplacement hypsochromique *i.e.* vers les longueurs d'onde plus courtes se produit et le solvatochromisme positif, relatif à un déplacement bathochromique *i.e.* vers les longueurs d'onde plus longues). Le signe du solvatochromisme dépend de la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité du chromophore. La règle de Kundt dit : "le maximum d'absorbance est déplacé vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'indice de réfraction du solvant croît". On peut utiliser cet effet pour des capteurs optiques. Pour l'étudier, il faudrait regarder le champ cristallin Δ_o et l'effet des ligands (série spectrochimique).

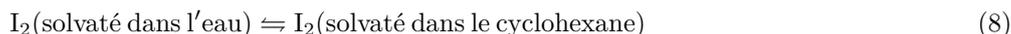
Bonus : couleur du diiode Erdelyi 2012. En résumé : la couleur est expliquée par la formation d'un complexe à transfert de charge entre le diiode et le solvant qui agit en tant que base de Lewis ou donneur d'électrons. Une plus forte liaison de coordination implique une plus faible liaison I-I donc une plus faible fréquence d'absorption. L'eau est une meilleure base de Lewis que le cyclohexane donc la fréquence d'absorption décroît, la solution est jaune au lieu de violet. Free iodine dissolved in electron donating solvents, such as water or alcohol, gives brown solutions, whereas red-violet solutions are obtained when dissolving it in solvents of low basicity, such as carbon tetrachloride or benzene. The cause of the brownish colour of the solution was interpreted by Lachman as the formation of "molecule-solvent + I₂" complexes, in good agreement with the crystallographically proven I₂NH₃ complex. Upon addition of a Lewis base to an iodine solution, two pronounced changes occur in its UV spectrum : the visible transition undergoes a blue, hypsochromic shift, and a new band due to a charge transfer transition arises in the UV region. The colour of iodine solutions reflects the electron donating ability of the employed solvents. A stronger halogen bond results in lowered absorption frequency. Since the univalent positive iodine ion contains an unoccupied 5p orbital in the free state, the proximity of an electron-donor, for example, an oxygen, sulphur or basic nitrogen compound, would stabilize one of the ionic structures and thus destroy the electrical symmetry of such an iodine molecule, bringing about what is, in effect, a partial ionization of the iodine, with the positive

end of the molecule stabilized by co-ordination with the donor molecule. The essential difference, therefore, between a violet solution and a brown one is that whereas in the former the iodine is present as symmetrical non-polar diatomic molecules, in the latter the iodine molecules are polarized by coordination with an electron donor molecule.

Bonus : passage du diiode en phase aqueuse ∇ Fosset expérimental. On peut faire passer de l'iode en phase aqueuse en ajoutant du KI, on forme I_3^- , soluble en phase aqueuse.

Bonus : état physique des dihalogènes F2, Cl2 sont gazeux dans les cntp, Br2 est liquide, I2 est solide car les interaction de London sont plus importantes que I2 est plus volumineux dont plus polarisable.

Coefficient de partage La question naturelle à se poser est alors : comment savoir quelle proportion de A peut passer dans S' ? Pour cela, on introduit une quantité appelée coefficient de partage, qui correspond à la constante d'équilibre de l'équilibre chimique



$$K_0 = \frac{[I_2]_{\text{éq}}(\text{cyclohexane})}{[I_2]_{\text{éq}}(\text{eau})} \quad (9)$$

Nous allons chercher à faire une mesure expérimentale d'un tel coefficient de partage pour le cas du partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane

Importance du coefficient de partage pour les extractions La connaissance du coefficient de partage permet de quantifier l'efficacité de l'extraction. C'est important en industrie, lorsqu'on veut extraire des huiles alimentaires à partir de tournesol. Il est possible de les extraire par procédé mécanique (on parle d'huile vierge), mais il reste 6 à 14 % de l'huile dans la matière oléagineuse. En extrayant avec un solvant, comme l'hexane, il reste moins de 1% d'huile.

Mesure du coefficient de partage du diiode eau/cyclohexane

∇ Fosset MPSI p274, Daumarie (moins clair), compléments JFLM1 p246. *On peut tout faire en live, en préparant la courbe d'étalonnage.*

Préparation Nous utilisons une solution de diiode dans le cyclohexane $c_0 = 0.040$ mol/L. Dans un erlenmeyer on mélange 20,0 mL de la solution de diiode dans le cyclohexane et 200 mL d'eau. L'erlenmeyer est vigoureusement agité pendant 30 minutes. Le contenu de l'erlenmeyer est transféré dans une ampoule à décanter, les phases aqueuse et organique sont clairement visibles. On fait la courbe d'étalonnage UV-visible en préparation.

Présentation On veut déterminer le coefficient de partage K_0 . L'objectif est d'évaluer dans cette situation d'équilibre les concentrations en diiode dans la phase organique cyclohexane et dans la phase aqueuse afin de calculer le coefficient de partage. *On pourrait en évaluer un seul et en déduire l'autre en connaissant la masse introduite initialement, mais la mesure des volumes est peu précise.*

Dosage de la concentration en diiode dans la phase organique par dosage par spectrophotométrie UV-visible Je suggère de mentionner le principe et de détailler le dosage de la phase aqueuse. *Au pire, projeter la slide de Benjamin.* Nous prélevons dans l'ampoule à décanter 1,00 mL de phase organique (phase supérieure compte tenu de la densité du cyclohexane égale à $d = 0,779$ à 20°C) que l'on transfère dans une fiole jaugée de 50 mL, complétée jusqu'au trait de jauge par du cyclohexane. L'absorbance A_1 de la solution obtenue est mesurée pour une longueur d'onde égale à $\lambda = 520$ nm, correspondant au maximum d'absorption du diiode. Une gamme d'étalonnage a été préalablement déterminée à partir de solutions de concentrations connues en diiode dans le cyclohexane et a permis l'établissement d'une relation liant l'absorbance mesurée à $\lambda = 520$ nm et la concentration en diiode sous la forme : $A_1 = \alpha[I_2]_{\text{orga}}$. L'utilisation de cette relation linéaire et de la mesure A_1 permet, par étalonnage, d'estimer la valeur de la concentration en diiode dans la phase organique.

Évaluation de la concentration en diiode dans la phase aqueuse On titre le diiode dans la phase aqueuse par titrage du diiode par une solution de thiosulfate de sodium. On repère l'équivalence par colorimétrie, avec l'empois d'amidon. Vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=17pdxIXMJXY> On peut suivre la progression, l'exploitation de Fosset : on donne la réaction de titrage, la concentration des réactifs, le volume à l'équivalence. Je propose de bien détailler pédagogiquement cet aspect au tableau.

Coefficient de partage On attend environ 70 pour le coefficient de partage à 20°C . Cette valeur montre bien que le diiode est beaucoup plus soluble en phase organique de type cyclohexane qu'en phase aqueuse. Ce résultat a

été annoncé dans le paragraphe s'intéressant à la solubilité des substances dans les différents types de solvants. [On traite les incertitudes comme dans le Daumarie.](#)

Interprétation On trouve que le diiode est bien plus présent dans la phase organique que dans la phase aqueuse. On l'explique avec le raisonnement de la partie I. Le diiode est apolaire, aprotique comme le cyclohexane alors que l'eau est polaire et protique. *Plus généralement, la valeur de K dépend des deux phases en présence et des différentes interactions que peut créer le composé étudié avec chacune des deux phases (interactions de Van der Waals, liaisons hydrogène...)*

Bonus : solvants en synthèse organique On utilise des solvants pour la recristallisation, la CCM, le relargage...

Expérience introductive : solubilité du diiode dans l'eau et le cyclohexane

⚡ JFLM 2

Précaution avec le diiode Prévoir un cristalliseur rempli de thiosulfate de sodium pour détruire le diiode en fin d'expérience, nettoyer si des taches jaunes apparaissent.

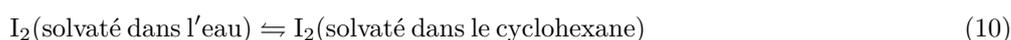
Présentation [On montre un schéma en parallèle](#) On met une petite quantité de diiode (solide) dans de l'eau au sein d'une éprouvette. Après agitation on observe une légère coloration jaune de la solution témoignant du passage de diiode dans la phase aqueuse. On observe néanmoins qu'il reste un peu de diiode insoluble au fond du tube. On prélève un peu du surnageant que l'on met dans une deuxième éprouvette auquel on rajoute un peu de cyclohexane. On observe une coloration violette de la phase organique et une décoloration de la phase aqueuse traduisant le passage de diiode dans la phase organique. À ce moment là parler de la densité des solvant permettant de repérer les phases.

Bonus : solvatochromisme Le solvatochromisme est la propriété d'une molécule à changer de couleur selon la polarité du solvant dans lequel elle est dissoute. Lors de l'augmentation de la polarité du solvant, on distingue le solvatochromisme négatif lié à un déplacement hypsochromique *i.e.* vers les longueurs d'onde plus courtes se produit et le solvatochromisme positif, relatif à un déplacement bathochromique *i.e.* vers les longueurs d'onde plus longues). Le signe du solvatochromisme dépend de la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité du chromophore. La règle de Kundt dit : "le maximum d'absorbance est déplacé vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'indice de réfraction du solvant croît". On peut utiliser cet effet pour des capteurs optiques. Pour l'étudier, il faudrait regarder le champ cristallin Δ_o et l'effet des ligands (série spectrochimique).

Bonus : couleur du diiode ⚡ Erdelyi 2012. En résumé : la couleur est expliquée par la formation d'un complexe à transfert de charge entre le diiode et le solvant qui agit en tant que base de Lewis ou donneur d'électrons. La fréquence d'absorption décroît avec l'intensité de la liaison. Free iodine dissolved in electron donating solvents, such as water or alcohol, gives brown solutions, whereas red-violet solutions are obtained when dissolving it in solvents of low basicity, such as carbon tetrachloride or benzene. The cause of the brownish colour of the solution was interpreted by Lachman as the formation of "molecule-solvent + I_2 " complexes, in good agreement with the crystallographically proven I_2NH_3 complex. Upon addition of a Lewis base to an iodine solution, two pronounced changes occur in its UV spectrum : the visible transition undergoes a blue, hypsochromic shift, and a new band due to a charge transfer transition arises in the UV region. The colour of iodine solutions reflects the electron donating ability of the employed solvents. A stronger halogen bond results in lowered absorption frequency. Since the univalent positive iodine ion contains an unoccupied 5p orbital in the free state, the proximity of an electron-donor, for example, an oxygen, sulphur or basic nitrogen compound, would stabilize one of the ionic structures and thus destroy the electrical symmetry of such an iodine molecule, bringing about what is, in effect, a partial ionization of the iodine, with the positive end of the molecule stabilized by co-ordination with the donor molecule. The essential difference, therefore, between a violet solution and a brown one is that whereas in the former the iodine is present as symmetrical non-polar diatomic molecules, in the latter the iodine molecules are polarized by coordination with an electron donor molecule.

Bonus : passage du diiode en phase aqueuse ⚡ Fosset expérimental. On peut faire passer de l'iode en phase aqueuse en ajoutant du KI, on forme I_3^- , soluble en phase aqueuse.

Coefficient de partage La question à se poser est alors : comment savoir quelle proportion de A peut passer dans S' ? Pour cela, on introduit une quantité appelée coefficient de partage, qui correspond à la constante d'équilibre de l'équilibre chimique



On a ici une transformation physique : les composés chimiques restent inchangés.

$$K_0 = \frac{[I_2]_{\text{éq}}(\text{cyclohexane})}{[I_2]_{\text{éq}}(\text{eau})} \quad (11)$$

Nous allons chercher à faire une mesure expérimentale d'un tel coefficient de partage pour le cas du partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane

Importance du coefficient de partage pour les extractions Une extraction est la récupération d'un soluté par transfert entre d'une phase à une autre. La connaissance du coefficient de partage permet de quantifier l'efficacité de l'extraction. C'est important en industrie, lorsqu'on veut extraire des huiles alimentaires à partir de tournesol. Il est possible de les extraire par procédé mécanique (on parle d'huile vierge), mais il reste 6 à 14 % de l'huile dans la matière oléagineuse. En extrayant avec un solvant, comme l'hexane, il reste moins de 1% d'huile.

Complément : autres méthodes

↗ https://en.wikipedia.org/wiki/Determination_of_equilibrium_constants

Spectrophotométrie UV-visible C'est une technique utilisée surtout en chimie de coordination avec les métaux de transition. Une limite supérieure sur K de 10^4 est habituelle, correspondant à la précision des mesures, mais cette limite dépend aussi de l'intensité de l'absorption. Idéalement, les spectres du réactif et du produit sont bien distincts ; un chevauchement important nécessite une attention particulière. Soit qu'on obtiendra aussi les spectres individuels du réactif et/ou du produit pour limiter la plage de calcul, et donc les valeurs ϵ seront connues pour les espèces limitantes, soit le calcul effectuera par là-même une déconvolution du spectre, calcul dangereux à cause de la quantité des ϵ à déterminer pour obtenir une seule constante d'équilibre.

Spectroscopie RMN Le rapport de la mesure d'intégration des signaux de chaque espèce suffit à établir le rapport de concentration entre les deux. À l'idéal, il faut des signaux (préférentiellement des singulets) bien résolus (sans chevauchement). Cette méthode est limitée aux molécules diamagnétiques comprenant un noyau sensible.

Méthode calorimétrique : titrage calorimétrique isotherme Un titrage calorimétrique isotherme (en anglais, isothermal titration calorimetry, ITC) est une méthode de titrage par calorimétrie isotherme durant laquelle on mesure la chaleur de réaction d'une solution en fonction du volume du réactif titrant ajouté dans le but de déterminer la concentration d'une espèce chimique dans cette solution. Cette méthode permet aussi de déterminer l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) de cette réaction.

Méthode de compétition The competition method may be used when a stability constant value is too large to be determined by a direct method. Si la réaction est très quantitative ou au contraire de très faible avancement, l'une des espèces participant à l'équilibre est ultraminoritaire et son activité ne peut pas être déterminée à partir d'un avancement. En introduisant une réaction supplémentaire de constante K_1 connue, on ramène le calcul de $K = K_1 K_2$, trop grand, à celui de K_2 , plus petit.

Conclusion

Nous avons vu qu'il était possible de quantifier un équilibre chimique à l'aide de la loi d'action de masse. En outre nous avons vu que la détermination expérimentale pouvait se faire de manière directe (avec une mesure unique d'une grandeur observable, rapide mais peu précis) ou de manière indirecte (en faisant de multiples mesures, précise mais lente), et enfin nous avons pu nous intéresser au sens thermodynamique de K en l'exploitant pour remonter à la constante de solubilité du chlorure d'argent. Il est maintenant naturel au vu des dépendances aux conditions imposées au système (pression et température notamment) de K de se demander comment on peut exploiter notre connaissance de la constante d'équilibre pour pouvoir **déplacer notre équilibre** de manière favorable à nos attentes.

Ouverture : Quotient réactionnel et sens d'évolution s'il n'est pas traité. Déplacement d'équilibre. Aspect cinétique.

Compléments

expression des activités dans le cas de mélanges non idéaux voir le lien wikipédia

Limite du pH ? https://fr.wikipedia.org/wiki/Potentiel_hydrog%C3%A8ne

Solution aqueuse : pH ok en **solution aqueuse avec une concentration en ions $< 0.1 \text{ mol/L}$** entre 2 et 12, mais défini avec le coeff d'activité des ions H^+ . Pour des solutions encore moins concentrées, on peut négliger le coefficient d'activité. Pour des solutions encore plus concentrées, il faut se ramener à la définition $ph = -\log(a(H_3O^+))$ où l'activité tend vers 1 quand la concentration augmente, ie pH qui tend vers 0.

Non aqueuse : Le pH est défini en solution non aqueuse par rapport à la concentration en protons solvatés et non pas par rapport à la concentration en protons non dissociés. En effet, dans certains solvants peu solvatants, le pH d'un acide fort et concentré n'est pas nécessairement faible. D'autre part, selon les propriétés du solvant, l'échelle de pH se trouve décalée par rapport à l'eau. Ainsi, dans l'eau, l'acide sulfurique est un acide fort, tandis que dans l'éthanol, c'est un acide faible.

Loi de dilution d'Ostwald : Plus un **acide faible** est **dilué** dans l'eau, plus sa **dissociation augmente**. Cette augmentation est limitée par la valeur du rapport

$$\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{K_a}{10^{-7}}$$

Questions

- Facteurs influençant sur l'équilibre ? Constante d'équilibre d'un indicateur coloré : expliquer.
- Solubilité diode 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
- Précaution avec diode ? Prévoir cristalliseur rempli de thiosulfate de sodium pour détruire le diode en fin d'expérience, nettoyer si taches jaunes apparaissent...
- Choix d'un solvant d'extraction
- Suite à une discussion avec les étudiants : peut-on déterminer un produit de solubilité pour le chlorure de sodium par une méthode conductimétrique ? Deux fois non car la solution saturée (saumure) est trop concentrée ce qui a deux conséquences : les activités sont très différentes des C/C^0 et les conductivités ioniques molaires à dilution infinie sont inutilisables dans ce cas.
- 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 ?
- 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 de validité de la formule du K_a ? **Attention, K_a dépend du solvant et de la température**
- Du coup est venue la question la condition de validité de l'expression du pH ? Limite du pH mètre ? Voir complément
- Vous entendez quoi par à l'équilibre ? Exemples de situations hors d'équilibre ? Autres exemples ?
- 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 KNO_3 par quoi ? Un autre électrolyte : sulfate de cuivre, acide sulfurique.
- 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.

- Vous dites que la concentration en Cl^- n'a pas beaucoup varié quand on a mis l' 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 intuitivement que le potentiel standard d' AgCl/Ag serait plus petit que celui d' Ag^+/Ag ? Ag^+ est plus oxydant que AgCl car il est chargé positivement. C'est quoi la couleur d' 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 pKa? Solution diluée, c'est quoi? Autre chose à prendre en compte? (x2)
- 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 pKa? Oui et comment vous remontez de vos suivis d'absorbance au pKa? Est-ce qu'on aurait pu faire un suivi conductimétrique?
- Donnez l'allure de la conductivité alors. Comment on peut intuitivement si HO^- a une plus petite/grande conductivité que CH_3COO^- ? Conclure.
- Vous avez dit qu'avant l'équivalence il n'y a presque pas d'ions 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? Le saut de pH est moins marqué et il y a un risque que la dissociation de l'acide faible entre en compte.
- Quelle est la définition d'une réaction acide-base? La notation $\text{H}^+(\text{aq})$, ça vous convient?
- Pourquoi dans la mesure du pKa 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?
- **Estérification** Rôle du catalyseur dans l'estérification? Mécanisme? Influence de la classe de l'alcool? Dans la manie 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?
- Comment est défini le quotient de réaction? R : c'est plus compliqué, il faut que le système soit dans un état quasi-stationnaire et homogène pour pouvoir définir les concentrations, et si c'est le cas ça prend la même forme, mais c'est une grandeur a priori hors d'équilibre.
- on peut la relier à d'autres grandeurs que la concentration? R : Oui : la formule avec l'enthalpie libre de réaction standard.
- Comment marche une sonde pH? R : avec le couple $\text{Ag}(\text{s})/\text{Ag}^+(\text{aq})$ saturé + une membrane en verre où des H^+ vont s'adsorber
- Pour quelle raison ça change le potentiel? R : je ne sais pas.
- Sur la simulation, vous dites que $\text{pH}=\text{pKa}$ à la demi-équivalence? c'est toujours vrai? R : non, si l'acide se dissocie assez largement, on a des H^+ et ça déforme la courbe au faible volume versés.
- Ça donnerait quoi la courbe si l'acide était fort? Donner l'allure. R : La même sans l'arrondi, il n'y a que des H^+ à doser.
- Un acide faible, il se dissocie toujours entièrement? il faut trouver la RP et faire un hypothèse pour savoir la proportion dissociée
- Quel indicateur il faudrait utiliser pour repérer l'équivalence? Discussion Héliantine, BBT... R : on discute un peu, j'essaye avec un schéma de faire comprendre que la forme basique de l'indicateur doit prédominer avant que le saut de pH soit fini.
- C'est quoi le pKa d'un ROH R : 16-18 .

- Pourquoi c'est plus grand que pour un acide carbo ? R : il y a un peu de mésomérie sur la base conjuguée. Plus la base est stable, plus l'acide est fort.
- Comment marche le conductimètre ? R : Plaques de platine platiné (divisé pour augmenter la surface active), ddp alternatif de 1kHz d'une 100 de mV, lecture du courant. C'est un Ohmmètre quoi.
- Pourquoi alternatif ? R : Sinon, les ions qui se déplacent en solution s'accumulent proche des plaques et on a une accumulation de charges opposées à proximité de la surface dans les plaques : on fait donc un condensateur, donc en continu ça coupe le courant.
- Pourquoi les conductivité molaires sont plus importante pour H_3O^+ ? R : Mécanisme de Grotthus, quelques explications.
- Mais pourquoi c'est pas le cas avec NH_4^+ ? R : Parce que la liaison H se fait mal si les espèce ne sont pas les même ? (la vraie réponse, je crois, c'est que NH_4^+ ne lâche pas son proton dans l'eau... tout simplement)
- Pourquoi on travaille en référence infiniment diluée ? R : il faut prendre en compte la force ionique sinon (?)
- Pour le titrage des ions Ce(IV) par les ions Fe(II), avant l'équilibre, vous écrivez le potentiel des ions Cérium, pourquoi pas celui du Fer ? R : le Fe(II) n'est quasiment pas présent
- Mais il est présent ou pas ? Imaginez qu'un élève se pose la question, on peut écrire le potentiel ? R : Oui il est présent car on a un équilibre. Mais on préfère écrire la concentration des Ce(III) et (IV) parce qu'elles sont voisines et pas infimes.
- Bon si on évalue le E_o pour le couple du fer on trouve quoi ? Pourquoi il y a une différence avec la valeur tabulée ? R : Formation d'un complexe entre le Fer(III) et les ions sulfates. (nlrd : la plus grosse différence se fait surtout avec le E_o des ions Cérium, en fait Ce(IV) est si oxydant qu'il peut oxyder O_2 dissout, on a existence d'un couple mixte, qui change d'environ 0.3V le E_o . cf Cachau pour les explications, et attention l'appl. num. est ridiculement fausse)
- 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 ? 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 pKa de l'acide acétique à l'équivalence ?
- Condition pour situer l'équilibre ? Autre méthode de mesure unique pour NaCl ? Ag^+ forme ici précipité, peut-il former d'autres types de Molécules ? Complexes. 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' $AgNO_3$ sur la concentration prise fixée de Cl^- ? Méthode de titrage pour $AgCl$?
- 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 KNO_3 par quoi ? Un autre électrolyte : acide sulfurique, sulfate de cuivre. 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 Cl^- n'a pas beaucoup varié quand on a mis l' 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 intuiter que le potentiel standard d' $AgCl/Ag$ serait plus petit que celui d' Ag^+/Ag ? Ag^+ est plus oxydant que $AgCl$ car il est chargé. C'est quoi la couleur d' $AgCl$? 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 pKa ? Solution diluée, c'est quoi ? Autre chose à prendre en compte ? (x2) 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 pKa ? Oui et comment vous remontez de vos suivis d'absorbance au pKa ? Est-ce qu'on aurait pu faire un suivi conductimétrique ? Donnez l'allure de la conductivité alors. Comment on peut intuiter si HO^- a une plus petite/grande conductivité que CH_3COO^- ? Conclure. Dernière manip, vous avez dit qu'avant l'équivalence il n'y a presque pas d'ions 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 $H^+(aq)$, ça vous convient? Pourquoi dans la mesure du pKs de $AgCl(s)$ vous pouvez écrire $[Cl^-]=c_0$? 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 manie 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 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.
- Retour sur les fonctions thermodynamiques - Définition d'une solution parfaite - Questions sur le protocole utilisé, comment on aurait pu faire autrement - Formule de Lewis de l'ion thiosulfate - Loi de Kaulrausch - Quelques questions générales sur les incertitudes
- pourquoi votre point isobestique n'est pas parfait? Définition d'un constante d'équilibre? Différence entre équilibre et équivalence (oui oui...)? L'équilibre est dynamique, vous pouvez en dire plus? Comment on pourrait étudier cette dynamique? Formule de Lewis du thiocyanate? La formule d'Henderson vient d'où? Dans une manip, vous déterminez l'enthalpie standard de réaction, c'est une constante d'équilibre (non, mais ça permet d'étudier les variations de K avec T, cf Van't Hoff qui pour moi justifie cette manip)?
- La constante d'équilibre elle est définie comment? Q : et le quotient de réaction? R : c'est plus compliqué, il faut que le système soit dans un état quasi-stationnaire et homogène pour pouvoir définir les concentrations, et si c'est le cas ça prend la même forme, mais c'est une grandeur a priori hors d'équilibre. Q : on peut la relier à d'autres grandeurs que la concentration? R : Oui : la formule avec l'enthalpie libre de réaction standard. Q : Comment marche une sonde pH? R : avec le couple $Ag(s)/Ag^+(aq)$ saturé + une membrane en verre où des H^+ vont s'adsorber Q : Pour quelle raison ça change le potentiel? R : je ne sais pas. Q : Sur la simulation, vous dites que $pH=pK_a$ à la demi-équivalence? c'est toujours vrai? R : non, si l'acide se dissocie assez largement, on a des H^+ et ça déforme la courbe au faible volume versés. Q : Ça donnerait quoi la courbe si l'acide était fort? Donner l'allure. R : La même sans l'arrondi, il n'y a que des H^+ à doser. Q : Un acide faible, il se dissocie toujours entièrement? (c'est la question pour revenir sur truc pas clair que j'avais dit, la prof faisait semblant de RIEN comprendre et cherchait à embrouiller le propos... il faut trouver la RP et faire un hypothèse pour savoir la proportion dissociée). Q : Quel indicateur il faudrait utiliser pour repérer l'équivalence? Discussion Héliantine, BBT... R : on discute un peu, j'essaye avec un schéma de faire comprendre que la forme basique de l'indicateur doit prédominer avant que le saut de pH soit fini. Q : C'est quoi le pKa d'un ROH R : 16. Q : Pourquoi c'est plus grand que pour un acide carbo? R : il y a un peu de mésomérie sur la base conjuguée. Plus la base est stable, plus l'acide est fort. Q : Comment marche le conductimètre? R : Plaques de platine platiné (divisé pour augmenter la surface active), ddp alternatif de 1kHz d'une 100 de mV, lecture du courant. C'est un Ohmmètre quoi. Q : Pourquoi alternatif? R : Sinon, les ions qui se déplacent en solution s'accumulent proche des plaques et on a une accumulation de charges opposées à proximité de la surface dans les plaques : on fait donc un condo, donc en continu ça coupe le courant. Q : Pourquoi les conductivité molaires sont plus importante pour H_3O^+ ? R : Mécanisme de Grothus, quelques explications. Q : Mais pourquoi c'est pas le cas avec NH_4^+ ? R : Parce que la liaison H se fait mal si les espèce ne sont pas les même? (la vraie réponse, je crois, c'est que NH_4^+ ne lâche pas son proton dans l'eau... tout simplement) Q : Pourquoi on travaille en référence infiniment diluée? R : il faut prendre en compte la force ionique sinon (?) Q : Pour le titrage des ions Ce(IV) par les ions Fe(II), avant l'équilibre, vous écrivez le potentiel des ions Cérium, pourquoi pas celui du Fer? R : le Fe(II) n'est quasiment pas présent (ça traîne parce que la prof qui faisait semblant de RIEN comprendre insiste). Q : Mais il est présent ou pas? Imaginez qu'un élève se pose la question, on peut écrire le potentiel? R : Oui il est présent car on a un équilibre. Mais on préfère écrire la concentration des Ce(III) et (IV) parce qu'elles sont voisines et pas infimes. Q : Bon si on évalue le E o pour le couple du fer on trouve quoi? Pourquoi il y a une différence avec la valeur tabulée? R : Formation d'un complexe entre le Fer(III) et les ions sulfates. (nldr : la plus grosse différence se fait surtout avec le E o des ions Cérium, en fait Ce(IV) est si oxydant qu'il peut oxyder O_2 dissout, on a existence d'un couple mixte, qui change d'environ 0.3V le E o . cf Cachau pour les explications, et attention l'appl. num. est ridiculement fausse)

Commentaires

- La détermination d'une concentration à partir d'une mesure de conductimétrie nécessite un étalonnage minutieux du conductimètre et un réglage de température (ce qui a bien été fait)

- Si des calculs sont faits au tableau, indiquer les valeurs numériques utilisées et pas seulement la formule littérale. On peut prévoir par exemple sur transparent les valeurs des constantes utilisées dans la conductivité, les potentiels standard. . .

Introduction

D'abord on voit les réactions de combustion qui cessent quand un réactif n'est plus présent. La réaction peut cesser alors qu'il reste des réactifs. 1803 Berthellet.

I/ La constante d'équilibre.

1) Notion d'équilibre. Equilibre : l'état physico-chimique du système n'évolue plus au cours du temps. Attention, l'équilibre peut mettre un temps long à attendre, si les temps de diffusion sont longs.

Insister sur le fait que dans toutes les expériences que l'on présentera il faudra s'assurer qu'on est à l'équilibre. Pour cela, on mesurera par exemple une grandeur physique qui rend compte de la composition du système, et on vérifiera qu'elle n'évolue plus. Bien distinguer équilibre thermodynamique et vitesse pour atteindre l'équilibre (thermo vs cinétique)

2) Expression de la constante d'équilibre. Loi d'action de masse. 1867. Guldberg et Waage en 1867. Un système réactionnel, siège d'une réaction chimique ayant atteint un équilibre est caractérisée par la concentration en réaction et produit.

Donner l'expression de la constante d'équilibre. Définir les activités et donner 2 ou 3 exemples (sur l'estérification, acide faible (on retrouve le K_a), et ajouter un exemple avec des gaz (synthèse industrielle de l'ammoniac ?)) avec des espèces chimiques dans différents états physiques.

Insister sur le caractère adimensionnel, ne pas oublier "éq" en indice, et de préciser à T constant !

expression des activités dans le cas de mélanges non idéaux

3) Propriétés de la constante d'équilibre. Indépendante des conditions initiales, ne dépend que de T. Beaucoup de K sont tabulés. On peut obtenir un K d'une réaction étudiées à partir de la valeur d'autres K', si la réaction étudiée est combinaison linéaires des autres réactions de constante K'. Faire démo sur un cas simple. Choisir des exemples variés (ammoniac/ammonium équilibré en milieu basique, manipulation du pK_e, réaction d'un acide est d'une base : c'est la différence des pK_a).

4) Stratégie de détermination de K. Important et insister : On doit se placer à T cste, s'assurer que la réaction est à l'équilibre, mesurer une concentration à l'équilibre (par conservation de la masse, on en déduit les concentration des autres).

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

Valeurs critiques de K : Réactions quantitatives, limitées, peu avancées. On peut discuter de l'intérêt de connaître la valeur de K, même qualitativement, pour savoir si la réaction sera quantitative $K > 10^3$ (on trouve d'autres critères), ou limitée $K < 10^3$, voire même peu avancée $K < 10^{-3}$.

II/ Détermination de la constante d'équilibre.

Mesurer T.

Propositions d'expériences : C'est bien de mettre une expérience avec une droite.

mesure du pK_a de l'acide acétique (conductimétrie+pHmétrie) Cachau-Hereillat AB p137 Mesure de la constante de partage du diode entre l'eau et le cyclohexane. Florilège p125.

un pK_s (dosage argentimétrique Mesplede)

détermination de la stoechiométrie d'un complexe (JFLM1), spectrophotométrie, méthode de Job.

Conclusion : facteur d'influence (température, arrhénius). Conclusion sur le fait que normalement on ne part pas de concentrations connues pour déterminer les constantes d'équilibre inconnues, mais le contraire, titrage, contrôle qualité tout ça

Conclusion

Ouverture :

Compléments/Questions

Passage

Plan

16/20 I) Rappel sur la constante d'équilibre II) Détermination de la constante par mesure unique (Produit de solubilité de AgCl(s), Constante d'acidité de l'acide acétique) III) Mesure d'une constante par titrage

I/ Méthode directe II/ Méthode indirecte.

I/ 1 mesure II/ Méthode par dosage III/ Méthode par étalonnage. Job/Gran.

En fait il faut faire au moins 4 manips exploitées à fond fond.

Questions

- Peut-on déterminer un produit de solubilité pour le chlorure de sodium par une méthode conductimétrique ? Deux fois non car la solution saturée (saumure) est trop concentrée ce qui a deux conséquences : les activités sont très différentes des C/C_0 et les conductivités ioniques molaires à dilution infinie sont inutilisables dans ce cas.
- Comment connaître l'évolution de K avec la température ? Loi de Vant Hoff.
- Les élèves confondent souvent équilibre et équivalence, comment leur expliquer la différence ? Equivalence dépend des conditions initiales, mais pas l'équilibre.
- 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 ?
- Comment savoir dans quel sens se fait la réaction chimique ? Q vs K
- C'est quoi comme type de solide NaCl ? Solide ionique. Quelles sont les étapes de dissolution de NaCl ? pas de dissociation, mais dispersion et solvatation.
- Dans un autre de votre exemple, vous avez mentionné l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, comment déterminer son produit de solubilité ?
- Condition pour situer l'équilibre ?
- Autre méthode de mesure unique pour NaCl ?
- Ag^+ forme ici précipité, peut-il former d'autres types de Molécules ? avec les halogénures.
- Titrage avec NaCl ? Avec Ag^+
- 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' AgNO_3 sur la concentration prise fixée de Cl^- ? Méthode de titrage pour AgCl ?
- Première réaction réversible ? Berthollet 1803, natron : natron (matière récoltée plus ou moins sèche, parfois carbonate de sodium anhydre et impure). Voir wikipédia.
- La base : définition de K avec un potentiel thermodynamique, différence entre avancement maximal, final, pH à l'équivalence d'un titrage acide fort base forte ? Quelle est la définition d'une réaction acide-base ? La notation $\text{H}^+(\text{aq})$, ça vous convient ? Le titrage pH -métrique est-il possible pour un indicateur coloré ? Un indicateur s'utilise en quelle quantité ?
- Que se passe-t-il si pour le titrage pH -métrique toutes les concentrations sont divisées par 10 ? Saut de pH plus faible ?? Meilleure incertitude ?
- Pourquoi l'activité d'un solvant vaut 1 ?
- Equilibre mesurable par polarimétrie ? Mutarotation du glucose.
- Loi de dilution d'Oswald.
- Pourquoi on trouve pas le coefficient de partage dans un Handbook ? C'est le rapport des solubilités.

Commentaires