
DÉTERMINATION DE CONSTANCE D'ÉQUILIBRE

Niveau

CPGE

Commentaires du jury

—

Bibliographie

—

pré-requis

- Constante d'équilibre
- Grandeurs standards de réaction
- Loi d'action des masses

Expériences

- Constante de partage du diiode
- Détermination du pKa d'un acide (acide éthanoïque) plusieurs méthodes possibles
- Etude thermodynamique de la dissolution du chlorure d'argent
- Détermination du produit de solubilité du sulfate de calcium (par voie conductimétrique ou par titrage colorimétrique)
- Montage expérimental de l'entropimètre à bulle

Table des matières

1	Constante d'équilibre en fonction à partir de donnée thermodynamique	2
1.1	Description thermodynamique de l'équilibre	2
1.2	Stratégie de détermination d'une constante d'équilibre	2
1.2.1	Par combinaison linéaire d'équations bilan	2
1.2.2	A partir de tables thermodynamiques	2
1.2.3	Pour une réaction non tabulée	3
1.3	Loi de Van't Hoff	3
2	Détermination expérimentale d'une constante d'équilibre	3
2.1	Une approche directe (solubilité ou pKa)	3
2.2	Une approche par titrage (indirecte : le coefficient de partage)	5
3	Évolution de la constante d'équilibre avec la température	5

4 Alternative (bien plus stylée :P) : l'entropimètre à bulle	6
4.1 Présentation	6
4.2 Equilibre de vaporisation	6
4.3 Détermination de la pression de vapeur saturante de l'eau	7
4.4 C'est le moment de la manip en live	7
4.5 Quantité initiale d'air	7
4.6 Analyse des résultats	7

Introduction

Il faut que la leçon ne soit pas trop théorique : il y a détermination dans le titre.

Vous avez vu depuis le Lycée les constantes d'équilibres. Vous avez pu prédire grâce à ces constantes le sens d'évolution d'un système avec la loi d'action des masses en comparant K à Q : leur connaissance nous renseigne sur l'état final de systèmes. On va voir aujourd'hui plusieurs méthodes pour déterminer des constantes d'équilibre : par des calculs, à l'aide de données thermodynamiques, ou par l'expérience.

1 Constante d'équilibre en fonction à partir de donnée thermodynamique

1.1 Description thermodynamique de l'équilibre

En thermodynamique, le sens d'évolution d'un système et son équilibre est donné par la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs :

$$dG = \Delta_r G d\xi < 0 \text{ et } dG = 0 \text{ à l'équilibre}$$

Pour que la réaction ait lieu dans le sens direct, il faut que $d\xi > 0$. On doit donc avoir $\Delta_r G < 0$.

L'équilibre chimique : L'équilibre chimique est l'état physico-chimique d'un système tel que la composition du système n'évolue plus de manière macroscopique, alors que toutes les substances engagées dans la transformation, réactifs et produits, sont encore présents, même en proportion infinitésimale.

La connaissance de l'équilibre est essentielle en chimie industrielle. Par exemple dans la synthèse de l'ammoniac (plus de 100 millions de tonnes par an) il est important que les industriels connaissent l'équilibre thermodynamique de leurs réactions et comment celui-ci varie en fonction des paramètres tels que la température.

1.2 Stratégie de détermination d'une constante d'équilibre

1.2.1 Par combinaison linéaire d'équations bilan

Comme un grand nombre de constante de réaction est tabulé, on peut déduire la constante de réaction d'une nouvelle réaction par combinaison d'équations bilan.

Réaction entre l'acide acétique et la soude :



Aussi, on peut écrire cette équation comme la somme de la réaction de l'acide acétique dans l'eau moins l'auto-protolyse de l'eau. Donc on peut écrire : $K = K_a/K_e$

De manière générale, la constante de la réaction $a \times (1) + b \times (2)$ est $K_1^a + K_2^b$

1.2.2 A partir de tables thermodynamiques

Vous connaissez la loi d'action des masses : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = -RT \ln (\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ) = -RT \ln (\prod a_{i,eq}^{\nu_i})$.

Les tables thermodynamiques renseignent souvent les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ pour plusieurs réactions. Cela permet de remonter à la valeur de constantes.

Remarque pour les questions : on a fait l'approximation d'Ellingham consistant à négliger les variations de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ avec la température.

1.2.3 Pour une réaction non tabulée

Comment faire cependant, si il nous n'avons pas accès aux valeurs tabulées, ou si nous voulons retrouver ces valeurs tabulées ?

- Trouver une réaction que l'on peut étudier expérimentalement (par exemple une partie de notre équation bilan).
- Se placer dans des conditions expérimentales bien déterminées (par exemple, si besoin dans un bain thermostaté pour être à température fixée).
- Être à l'équilibre (par exemple en vérifiant qu'une grandeur caractéristique de notre réaction est stable)
- Faire des dosages pour différentes composition du système. Pour cela, nous avons beaucoup d'outils : spectroscopie UV visible, titrage conductimétrique, pH métrique, colorimétrique, potentiométrique...

1.3 Loi de Van't Hoff

La loi de Van't Hoff donne les variations de la constante d'équilibre en fonction de la température.

Relation de Guldberg et Waage :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= -RT \ln K^\circ(T) \\ \Rightarrow \ln K^\circ(T) &= -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \\ &= -\frac{\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ}{RT} \\ &= -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \\ \Rightarrow \frac{d \ln K^\circ}{dT} &= \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}\end{aligned}$$

Remarque pour les questions : cette relation est appelée isobare de Van't Hoff car elle est valable à pression fixée. Il existe également l'isochore de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2}$$

, à volume fixé.

On en déduit :

- Une réaction exothermique ($\Delta_r H^\circ < 0$) voit donc sa constante d'équilibre diminuer avec la température. Elle est favorisée à basse température.
- Une réaction endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$) voit sa constante d'équilibre augmenter avec la température. Elle est favorisée à haute température.

Application : calcul de constante thermodynamique

On connaît $K(T_1)$, on en déduit $K(T_2)$ grâce à la loi de Van't Hoff :

$$d \ln K(T) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{dT}{T^2}$$

D'où

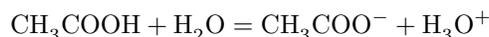
$$\ln K(T_1) - \ln K(T_2) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

car dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^\circ$ ne dépend pas de la température.

2 Détermination expérimentale d'une constante d'équilibre

2.1 Une approche directe (solubilité ou pKa)

Nous reprenons le cas précédent. Le but est de déterminer le pKa d'un acide faible : l'acide acétique.



Nous allons utiliser une approche conductimétrique :

	CH ₃ COOH(aq)	+ H ₂ O(l)	= CH ₃ COO ⁻ (aq)	+ H ₃ O ⁺ (aq)
EI	C ₀	/	ε	ε
EF	C ₀ (1 - α)	/	C ₀ α	C ₀ α

Détermination de pKa de l'acide acétique par conductimétrie : Cachau-Heirillat p.141

Nécessite un étalonnage du conductimètre pour mesurer le taux de dissociation :

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

	CH ₃ COOH(aq)	+ H ₂ O(l)	= CH ₃ COO ⁻ (aq)	+ H ₃ O ⁺ (aq)
EI	C ₀	/	ε	ε
EF	C ₀ (1 - α)	/	C ₀ α	C ₀ α

On peut écrire :

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] C_0} = \frac{1}{V} \frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-) n(\text{H}_3\text{O}^+)}{n(\text{CH}_3\text{COOH}) C_0} \quad (1)$$

On observe que plus le volume va être important et plus on va diminuer Q. Ceci va donc entraîner un déplacement de l'équilibre dans le sens direct. Ceci s'appelle la loi de dilution d'Oswald.

On peut être plus quantitatif en mesurant le taux de dissociation de l'acide : $\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}$. On peut alors réécrire Q en fonction de α :

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{C^0} \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Pour cela on utilise une mesure conductimétrique. On commence par étalonner le conductimètre.

Loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i c_i \lambda_i^0 \quad (2)$$

$$= [\text{CH}_3\text{COO}^-] \lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) + [\text{H}_3\text{O}^+] \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (3)$$

$$= \alpha [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 (\lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+)) \quad (4)$$

$$(5)$$

On peut ainsi déduire α et en posant $R = \frac{1-\alpha}{\alpha^2}$, on a

$$pR = pC_0 - pKa$$

ceci nous permet de vérifier que nous avons bien le bon comportement. L'ordonnée à l'origine nous donne -pKa et on trouve 4.8 ± 1.2 (avec la valeur tabulée : 4.76) Mais il faut revoir les incertitudes (utiliser GUM) $\lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.09 \text{ mS/m}^2/\text{mol}$ et $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 35 \text{ mS/m}^2/\text{mol}$.

Bilan : Nous nous sommes placé dans une situation où il nous était facile de modifier les conditions expérimentales afin de faire varier les paramètres de notre équilibre. Puis le principe on se contente de remonter à la concentration en utilisant toutes les outils à notre porté : ph métrie, conductimétrie spectrophotométrie Cependant ce n'est pas toujours possible :

2.2 Une approche par titrage (indirecte : le coefficient de partage)

Nous considérons l'exemple du partage du diiode dans l'eau :

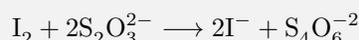
Coefficient de partage du Diiodure dans l'eau et le cyclohexane : Expérience du Fosset page 115. Attention il faut agiter une demi-heure, c'est à prévoir en préparation.

$$I_2(\text{eau}) = I_2(\text{cyclohexane})$$

La constante d'équilibre de cette équation bilan est appelée **coefficient de partage** :

$$K^0 = \frac{[I_2(\text{cyclohexane})]}{[I_2(\text{eau})]}$$

On décide de peser avec précision la masse de diiode mise en solution, et de ne titrer que la phase aqueuse. On titre avec du thiosulfate de sodium ($S_2O_3^{2-}$) :



3 Évolution de la constante d'équilibre avec la température

On se propose de déterminer la constante de dissolution du chlorure d'argent en fonction de la température.

Dissolution du chlorure d'argent : TP thermodynamique 3 .Porteu-de-Buchère Florence (2012). l'épreuve orale du CAPES de chimie et Brénon Audat montages de chimie inorganique et générale.

On réalise une pile thermostatée avec une électrode constituée de $AgNO_3$ et Ag comme conducteur métallique. L'autre électrode est constituée de KCl et $AgNO_3$ et Ag comme conducteur métallique. On ajoute des ions Ag^+ dans ce compartiment pour qu'il y ait un précipité et que ce précipité perdure à haute température. Cependant il ne faut pas trop mettre de Ag^+ pour pouvoir négliger les Cl^- consommés par précipitation. On mesure la tension en fonction de la température. Attention à ne pas utiliser de Cl^- dans le pont salin. Le pont salin est KNO_3

On a le potentiel mesuré :

$$\Delta E = E^\circ(Ag^+/Ag) + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[Ag^+]_1}{c^\circ}\right) - E^\circ(Ag^+/Ag) - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[Ag^+]_2}{c^\circ}\right) = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[Ag^+]_1}{[Ag^+]_2}\right)$$

La présence du précipité fixe la concentration en Ag^+ dans l'électrolyte 2 :



$$K_s = [Ag^+]_2 [Cl^-]_2$$

On suppose $[Cl^-]_2 = 1 \times 10^{-2}$ mol/L que l'on suppose inchangé par le précipité. Donc

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

On peut déduire $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ dans l'approximation d'Ellingham :

$$\ln(K_s) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

Attention : Bien tracer $\ln(K_s)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ c'est plus aligné

Expérience du K_s de chlorure d'argent avec $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$

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

4 Alternative (bien plus stylée :P) : l'entropimètre à bulle

Déjà c'est plus écolo parce qu'on utilise que de l'eau.
Cf le fascicule de TP de chimie "thermo2".

4.1 Présentation

On cherche à déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de vaporisation de l'eau, afin d'établir l'équation $\Delta_r G^\circ = f(T)$, à partir du montage de l'entropimètre à bulle :

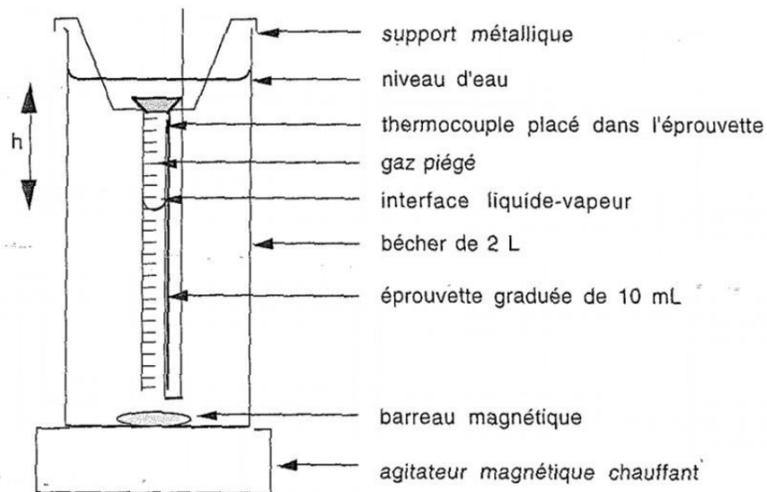


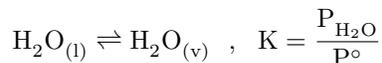
FIGURE 1 – Schéma du montage de l'entropimètre à bulle.

Cette mesure va être réalisée *via* la mesure de la constante d'équilibre liquide vapeur.

Globalement il faut suivre le fascicule. Tips :

- Il faut remplir plus la burette, on doit être proche du bord.
- Chauffer à balle dès le début, ya 2 litres à chauffer.
- Lors du refroidissement, vers 30 degrés, il faut pas hésiter à faire descendre de 5 degrés par 5 degrés pour voir de vraies variations de volume.

On considère l'équilibre entre l'eau vapeur et l'eau liquide :



Cet équilibre existe toujours dans la bulle d'air piégée. Sous l'effet de l'augmentation de la température, cette bulle d'air grossit : c'est surtout lié à l'évaporation d'eau.

On peut estimer l'augmentation du volume d'air par dilatation : $PV = nRT \implies PdV = nRdT \implies \frac{dV}{dT} = \frac{nR}{P} \approx 1 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{K}$. **Une variation $\Delta T \approx 100 \text{ K}$ augmente le volume de $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 1 \text{ mL}$.**

4.2 Equilibre de vaporisation

On considère $\Delta_{vap}H^\circ$ et $\Delta_{vap}S^\circ$ indépendantes de la température. On a :

$$\Delta_{vap}G^\circ = \Delta_{vap}H^\circ - T\Delta_{vap}S^\circ$$

En mesurant $K = e^{-\frac{\Delta_{vap}G^\circ}{RT}}$, on en déduira les enthalpie et entropie standard.

4.3 Détermination de la pression de vapeur saturante de l'eau

La pression de la phase gazeuse s'écrit : $P_{tot} = P_{H_2O} + P_{air} = P_{atm} + P_{hydro} \approx P_{atm}$. En effet, les 10 centimètres d'eau représentent environ 10 % de la pression atmosphérique.

On a d'après la loi de Raoult : $P_i = \frac{n_i}{n_{tot}} P_{tot}$. Ainsi,

$$P_{H_2O} = \left(1 - \frac{n_{air}}{n_{tot}}\right)$$

En premier lieu, on détermine $n_{tot} = \frac{P_{tot}V}{RT}$.

4.4 C'est le moment de la manip en live

On prend un point à température ambiante. On rentre le volume, la température dans regressi.

On veut calculer n_{air} : c'est une constante qui ne varie pas pendant l'expérience.

4.5 Quantité initiale d'air

Pour déterminer la quantité d'air, on utilise une astuce :

— On extrapole la courbe obtenue à 273 K. La quantité totale à cette température est alors n_{tot}^{273K} . On attend une centaine de micromoles.

— A 273 K, une telle quantité de gaz occupe un volume $V = \frac{n_{tot}^{273K} RT}{P}$.

— Cette température est celle du point triple de l'eau : à cet état, $T = 273.15$ K et $P = 611$ bar. Dans le volume calculé plus haut, on trouve $n_{H_2O}^{273K} = \frac{PV}{RT}$, d'où n_{air} .

On en déduit P_{H_2O} en fonction de T , et donc $K(T)$.

4.6 Anayse des résultats

Qualitativement, on observe que lorsque la température augmente, l'équilibre liquide vapeur de l'eau se déplace du côté de la vapeur. Plus quantitativement, cette mesure nous permet de remonter aux enthalpie et entropie de vaporisation de l'eau : on trace $\Delta_{vap}G^\circ = -RT \ln K$ en fonction de T ou $1/T$. On obtient soit l'enthalpie, soit l'entropie comme pente. Les valeurs attendues à 373 K sont : $\Delta_{vap}H^\circ = 39.9$ kJ/mol et $\Delta_{vap}S^\circ = 107$ J · K⁻¹ · mol⁻¹.

Conclusion

Aujourd'hui, nous avons exploré plusieurs méthodes de détermination de constantes d'équilibre. Nous sommes partis de méthodes théoriques, avec des combinaisons d'équations et l'utilisation de tables. On verra plus tard comment relier des constantes et des potentiels standards.

On a ensuite mesuré plusieurs constantes grâce à des expériences, avec des méthodes différentes.

Remarque pour les questions : méthode de Gran. C'est une méthode permettant de calculer le volume équivalent lors d'un titrage pHmétrique.

On dose un acide fort par une base forte : les 2 sont dissociés dans l'eau, la réaction de titrage sera : $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2H_2O$. On dose une quantité C_0V_0 d'acide par une quantité CV de base.

A l'équivalence, $C_0V_0 = CV_{eq}$. Par ailleurs,

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \left(\frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V} \right) = -\log \left(\frac{C(V_{eq} - V)}{V_0 + V} \right)$$

d'où :

$$10^{-pH} \times (V_0 + V) = C(V_{eq} - V)$$

On trace une droite qui coupe l'origine en $V = V_{eq}$.