

LC 20 : Détermination de constante d'équilibre

Niveau : CPGE (MP/PT)

Pré-requis : Thermochimie, Acide/Base, Redox, spectroscopie UV-Visible.

Introduction : On a vu en classe que la constante d'équilibre d'une réaction, souvent notée K , traduit à quel point une réaction est déplacée vers la droite, et nous permet de calculer l'état final d'un système si on connaît les proportions initiales de réactifs. Il est donc très utile de connaître ces constantes pour pouvoir caractériser notre système à l'équilibre. Il ne faut bien sûr pas oublier que ces dernières dépendent de la température. Les mesures que l'on fera permettront donc de déterminer le K° à la température de la salle, normalement proche de 300 K. Après quelques rappels sur les constantes d'équilibre, nous verrons différentes méthodes pour déterminer ces dernières, au travers de différents types de réactions (redox, acide base, dissolution...).

I - Rappel sur la constante d'équilibre.

1) En fonction des concentrations : quotient réactionnel

Ici, on s'appuie sur des notions vues en première année.

Faire un tableau d'avancement très général pour une réaction en **solution**. Dans la leçon, on ne va étudier que des réactions à l'état liquide. On se place dans les conditions stoechiométrique pour simplifier les futurs calculs (c'est ce qu'on fera expérimentalement).

En concentration :

	αA	βB	\rightarrow	cC	dD
Ei	αc_0	βc_0		0	0
E qcq	$\alpha(c_0 - x)$	$\beta(c_0 - x)$		cx	dx
Ef	$\alpha(c_0 - x_f)$	$\beta(c_0 - x_f)$		cx_f	dx_f

On peut écrire le quotient de réaction Q_r pour l'état quelconque.

Il s'agit du "produit algébrique" des activités avec comme puissance le coefficient stoechiométrique. On considérera des solutions suffisamment diluées, donc on prendra l'activité comme simplement le rapport entre la concentration c_i et $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$.

A l'équilibre, les concentrations ne bougent plus : on a $Q_r = K^\circ$, la constante qui nous intéresse. Ainsi, en ayant accès aux concentrations à l'équilibre, on peut déterminer le K° :

$$K^\circ(T) = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^\alpha [B]_{eq}^\beta}$$

Avoir accès à une seule des concentrations finales nous donne x_f , qui est la seule inconnue dans notre expression. (En toute rigueur il faudrait mettre un c° avec une puissance dans la formule).

2) En fonction de grandeurs thermodynamiques

Ici, les notions utilisées ont été vues en deuxième année.

On a vu en thermodynamique que $K^\circ(T) = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT)$. On retrouve ici la dépendance avec la température. Si on parvient à déterminer expérimentalement $\Delta_r G^\circ$, on peut donc remonter à K° .

On sait de plus que $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$. Les valeurs de $\Delta_r H^\circ(298K)$ et $\Delta_r S^\circ(298 K)$ sont connues et tabulées (ou du moins calculable à partir de tables) . Si on ne considère pas de changement d'état, et que l'on reste relativement proche de 298 K, on peut se placer dans l'approximation d'Ellingham qui dit que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température, et on peut remonter facilement à $\Delta_r G^\circ(T)$ donc à K° .

On peut éventuellement faire un exemple en live, mais pas sûr que ça apporte grand chose (en soit c'est dans les prérequis "Thermochimie").

On a donc 2 manières différentes de déterminer K° (+ les tables qui en donne une autre : méthode non expérimentale).

II - Détermination par mesure de concentrations

Dans cette partie, on se base sur le fait que le K° correspond au quotient de réaction à l'équilibre. Les mesures sont donc des mesures de concentrations (ou grandeurs associées), qui permettent ensuite de calculer la constante d'équilibre. Il est plus simple pour les calculs d'introduire initialement les réactifs en quantité stoechiométrique.

1) Mesure directe des concentration par titrage.

Le titrage est une méthode bien connue pour mesurer une concentration.

Protocole 1 : Détermination du coefficient de partage de l'iode.

La réaction étudiée est $I_{2(aq)} \rightleftharpoons I_{2(org)}$. La constante K_1 de cette réaction s'appelle la constante de partage. On a :

$$K_1 = \frac{[I_{2org}]_{eq}}{[I_{2aq}]_{eq}} = \frac{n(I_{2org})}{n(I_{2aq})}$$

On connaît la quantité initiale $n_i(I_2)$ en solution aqueuse, on dose pour trouver $n(I_2)$ après l'échange et on en déduit $n(I_{2org}) = n_i(I_2) - n(I_2)$. On peut alors calculer le coefficient de partage. J'ai trouvé sur internet valeur numérique de 70 : plus grand que 1, I_2 étant peu soluble dans l'eau mais très soluble dans le cyclohexane.

Les titrages ont l'inconvénient d'être destructifs, ce qui peut parfois poser problème si l'on ne veut pas "gaspiller" de solution. On va voir d'autres méthodes qui ne le sont pas.

2) Mesure indirecte via des grandeurs physiques

a) Conductimétrie.

Cette méthode ne fonctionne que dans le cas d'une solution avec des ions. On va ici étudier la constante de solubilité du iodure de plomb(II) PbI_2 . La réaction mise en jeu est la suivante (en concentration molaire) :

	PbI_2	\rightarrow	Pb^{2+}	$2I^-$
Ei	excès		0	0
Ef	excès		s	2s

On a donc $K_s = 4s^3$ par calcul. Il nous suffit donc de déterminer s, et c'est ce dernier que l'on va pouvoir mesurer par conductimétrie.

Protocole 2 :

La loi de Kohlrausch stipule que :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot C_i$$

On va négliger la contribution des ions H^+ et OH^- car environ concentration d'environ 10^{-7} mol/L.

Dans le cas d'une solution suffisamment diluée, on peut considérer que $\lambda = \lambda^\circ$ la conductivité molaire limite. Dans ce cas on a, en remplaçant les concentrations par leur expression d'après le tableau d'avancement :

$$\sigma = 2s(\lambda^\circ(\frac{1}{2} Pb^{2+}) + \lambda^\circ(I^-))$$

Les valeurs tabulées sont $\lambda^\circ(\frac{1}{2} Pb^{2+}) = 71 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S/mol}$ et $\lambda^\circ(I^-) = 76,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S/mol}$. On peut donc remonter à s, et donc à K_s .

D'après internet, à 25°C , $s = 0,7 \text{ g/L} = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, ce qui donnerait $K_s = 1,4 \cdot 10^{-8}$.

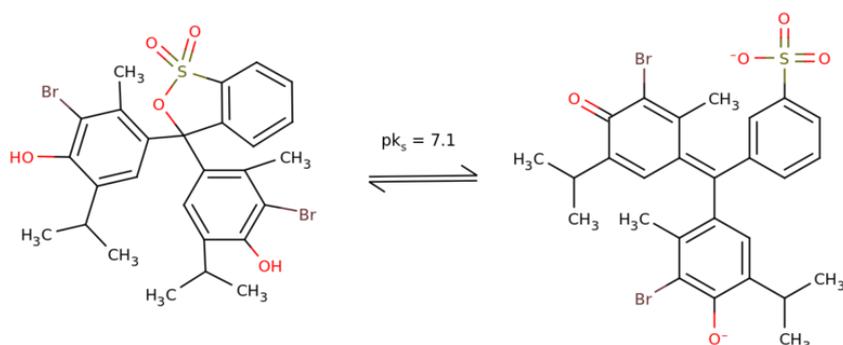
Sur le même principe, une mesure de pH peut nous faire remonter à un K_a . Mais nous allons mesurer un K_a d'une autre manière (pK_a à la demi-équivalence).

b) Spectroscopie UV-visible.

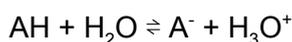
Un autre moyen de déterminer une concentration est d'utiliser la spectroscopie UV-visible. Dans cette partie, on va s'intéresser à une réaction acide base. On va s'intéresser au bleu

de Bromothymol, qui existe sous forme acide et sous forme basique. On va chercher à mesurer le K_a (qui correspond directement au pK_a).

La formule du bleu de Bromothymol (BBT) est un indicateur coloré bien connu pour les réactions acides bases. Il est jaune si la solution est acide, bleu si elle est basique, et vert autour de $pH = 7$. Les deux formes sont :



A gauche la forme acide (présence d'hydrogène labiles), à droite forme basique. On les notera dans la suite AH et A⁻ (sur internet on trouve parfois HIn In⁻ pour le BBT). La réaction que l'on étudie est donc :



Et on sait que pour acide faible : $pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$.

Protocole 3 : Détermination du pK_a du bleu de bromothymol par spectroscopie.

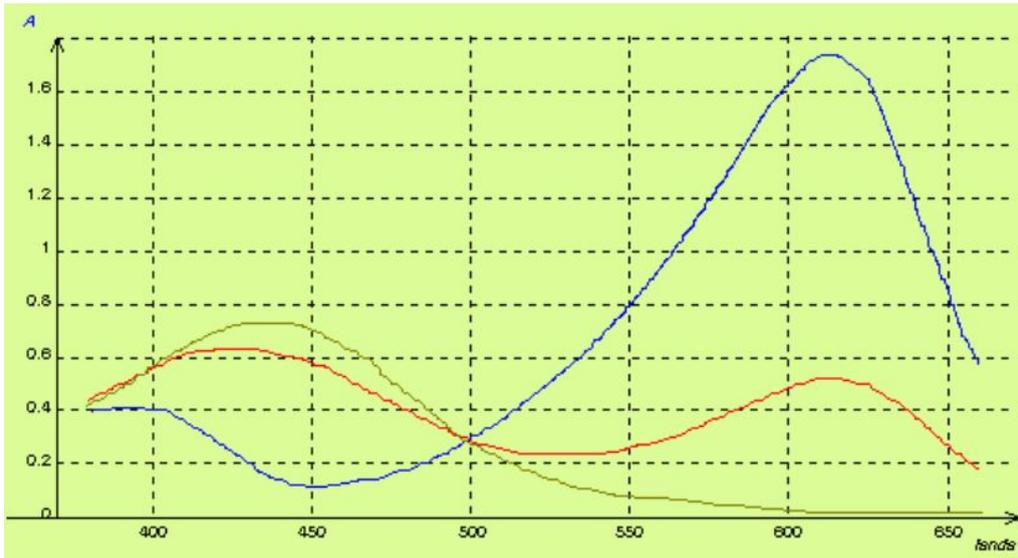
Inspiré de : <http://d.ruze.free.fr/cttp/tp7/tp7.htm> (Q1,Q2,Q3)

- Faire les 3 solutions indiquées (même concentration en BBT):

Solution S₁	Dans une fiole jaugée de 100 mL, rincée avec de l'eau de Volvic, introduire 1 mL de la solution de BBT. Compléter avec de l'eau de Volvic, homogénéiser. On obtient une solution verte S ₁ dont le pH est de 7,0.
Solution S₂	Dans une fiole jaugée de 100 mL rincée avec de l'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L ⁻¹ , introduire 1 mL de la solution de BBT. Compléter avec la solution d'acide chlorhydrique et homogénéiser. On obtient une solution jaune S ₂ dont le pH ≈ 1.
Solution S₃	Dans une fiole jaugée de 100 mL rincée avec une solution de soude à 0,1 mol.L ⁻¹ , introduire 1 mL de la solution de BBT. Compléter avec de la soude et homogénéiser. On obtient une solution bleue S ₃ dont le pH ≈ 13.

L'objectif est d'utiliser la formule pH/pK_a dans le cas de S₁.

- On réalise le spectre UV visible de chacune des 3 solutions. On note 2 longueurs d'ondes présentant des maxima, on note dans chaque cas l'absorbance correspondante :



	S1	S2	S3
$\lambda_1 = 420 \text{ nm}$	$A_1 = 0,625$	$A_2 = 0,706$	$A_3 = 0,281$
$\lambda_2 = 615 \text{ nm}$	$A'_1 = 0,525$	$A'_2 = 0,022$	$A'_3 = 1,74$

Les valeurs mises sont des exemples obtenus en TP.

On utilise ensuite la loi de Beer Lambert dans chacune des solutions, sachant que les différents domaines de prédominance. Dans tous les cas on pose $C_0 = [AH] + [A^-]$, et vu les domaines de prédominance, dans la solution 2 on ne considère que $[AH]$ et dans la solution 3 on ne considère que $[A^-]$. On a :

Loi de Beer Lambert: On pose $C_0 = [AH] + [A^-]$

- $A_1 = \epsilon_{AH} \rho [AH]_1 + \epsilon_{A^-} \rho [A^-]_1$
- $A_2 \approx \epsilon_{AH} \rho C_0$ $A_3 \approx \epsilon_{A^-} \rho C_0$
- $A_1 = \epsilon_{AH} \rho [AH]_1 + \epsilon_{A^-} \rho (C_0 - [AH]_1)$
- $A_1 = (\epsilon_{AH} - \epsilon_{A^-}) \rho [AH]_1 + A_3$

ie: $A_1 - A_3 = (\epsilon_{AH} - \epsilon_{A^-}) \rho [AH]_1$

On trouve $\frac{[AH]_1}{C_0} = \frac{A_1 - A_3}{A_2 - A_3}$ De même: $\frac{[A^-]_1}{C_0} = \frac{A_1' - A_2'}{A_3' - A_2'}$

Au final on démontre :

$$pKa = pH_1 - \lg\left(\frac{A'_1 - A'_2}{A'_3 - A'_2} * \frac{A_2 - A_3}{A_1 - A_3}\right) = 7 - \lg\left(\frac{0,525 - 0,022}{1,74 - 0,022} * \frac{0,706 - 0,281}{0,625 - 0,281}\right) = 7,4$$

La valeur tabulée est 7.3, on est pas loin.

III - Détermination par mesure de ΔrG° .

Dans cette partie, on va avoir une mesure qui nous permet de calculer ΔrG° , et donc de remonter ensuite à K° . On va pour cela utiliser une pile Daniell, et mesure sa force électromotrice :

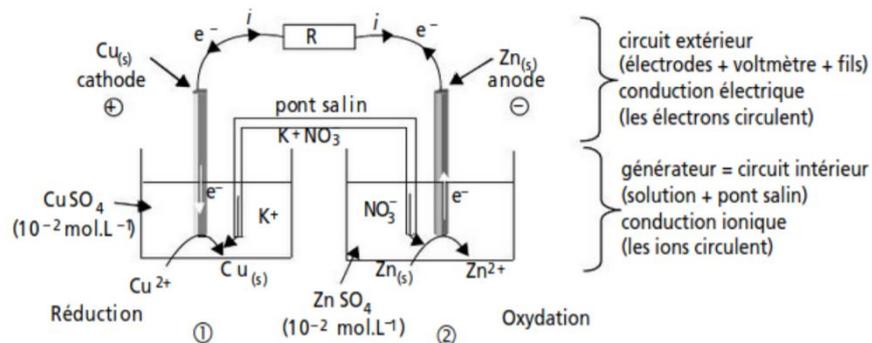


Figure 11.1 – Schéma de la pile Daniell.

Les couples en jeu sont $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$ et $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$. L'oxydant le plus fort étant le Cu^{2+} , c'est lui qui va se réduire. On a les deux demi-équations suivantes :

- $Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \square Cu_{(s)}$, il s'agit d'une réduction donc c'est la cathode de notre pile.
- $Zn_{(s)} \square Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$, il s'agit d'une oxydation donc c'est l'anode de notre pile.

On a donc la réaction globale :



On va chercher à mesurer le K° de cette réaction. On a déjà vu que pour ce genre de réaction : $\Delta rG = -nF\epsilon$ et $\Delta rG = \Delta rG^\circ + RT \ln(Q_r) = -nF\epsilon^\circ + RT \ln(Q_r)$. Or les choix de concentration des électrolytes dans la pile Daniell donnent $Q_r = 1$ au début du fonctionnement de la pile (cas courant nulle, résistance infinie).

On a donc $\epsilon = \epsilon^\circ = RT \ln(K^\circ)/2F$ (le 2 vient des 2 électrons échangés). Une mesure du potentiel entre les deux électrode doit donc nous ramener à une mesure de K° !

Protocole 4 : Préparer la pile Daniell du schéma ci dessus (certains mettent des concentrations de 1 mol/L au lieu de 10^{-2} mol/L), sans relier les deux électrodes (pour ne pas consommer les réactifs). Mesurer le potentiel entre les deux électrodes à l'aide d'un Voltmètre. Doit être détaillé dans "Des expériences de la famille Réd-Ox".

On est supposé trouver $e^\circ \approx 1,1$ V dans les conditions standards (298 K, P=1atm, concentrations = 1 mol/L), soit $K^\circ \approx 1,6 \cdot 10^{37}$. On a ici mesuré une constante d'équilibre pour réaction quasi-totale, ce qui n'est en soit pas possible avec les mesures sur les concentrations (puisque tout a réagit).

IV - (Facultatif) : Influence de la température.

Cette partie n'est pas nécessaire en soit. Elle permet de justifier de l'évolution de l'équilibre en fonction de la température. Je la laisse surtout pour les questions possibles, et pour avoir une idée de manipulation illustrative.

Protocole 5 : Expérience de la pluie d'or. Dans un tube à essai en pyrex, verser 2 mL de nitrate de plomb 0,2M et ajouter 3 gouttes d'iodure de potassium à 0,1M. Un précipité jaune d'iodure de plomb se forme. Chauffer le tube à essai : le précipité se dissout. Mettre le tube dans un bain de glace : il y a précipitation de l'iodure de plomb, tel une pluie d'or. Pendant la manipulation, pointer l'extrémité du tube vers le fond de la hotte.

Cette expérience met bien en valeur le fait que $K_s(T)$ augmente avec la température. De façon générale, on a la loi de Van't Hoff :

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

Dans notre cas, la dissolution du PbI_2 présente un $\Delta_r H^\circ = 63.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, donc le résultat est cohérent.

Conclusion : On a vu diverses méthodes de détermination de K, pour différents types de réaction (partage entre 2 solvants, redox, acide base, complexation...). On verra dans une prochaine leçon quels sont les facteurs qui peuvent influencer sur l'équilibre (LC : Optimisation), parmi lesquels la température comme nous l'avons. On remarque de plus qu'on a pas parlé de cinétique : connaître la vitesse de réaction peut s'avérer tout aussi important !

Remarque: (Maelys) Je pense que la partie rappel je la ferai au début de chaque partie (II et III)

Questions :

- Intérêt de définir l'activité ?

Adimensionner les grandeurs, pour avoir un K sans dimension.

- Si solution non idéale (genre pas assez diluée), comment on corrige l'activité ?

On multiplie le rapport des concentrations par un coefficient d'activité γ_i . On peut calculer ce dernier en utilisant la théorie de Debye-Hückel. Intervient la force ionique de la solution :

$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ avec c les concentrations et z le nombre de charges des i espèces ioniques de la solution. Si I est compris entre 10^{-1} et 10^{-2} SI, on a la formule approchée :

$\log(\gamma_i) = -0,5z_i^2 (I)^{1/2} / (1+(I)^{1/2})$. Sinon, formule compliquée.

- Pourquoi la solubilité du diiode est faible dans l'eau et grande dans le cyclohexane ?
 I_2 = molécules apolaire, donc solubles dans les solvants apolaires.

- Comment expliquer que certaines réactions défavorisées thermodynamiquement ($\Delta_r G^\circ > 0$) peuvent quand même se réaliser ?

La condition thermodynamique est $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ - RT \ln(Q) < 0$. Le second terme peut compenser le fait que $\Delta_r G^\circ > 0$ (en jouant sur la température, la pression, la présence de gaz inertes...).

- Qu'est ce qu'une solution tampon ?

C'est une solution qui maintient approximativement le même pH malgré l'addition de petites quantités d'un acide ou d'une base, ou malgré une dilution. Elle est composée soit d'un acide faible AH et de son anion A⁻ (ex : Acide éthanoïque ou ammonium/ammoniac) ou même chose avec base faible B et cation BH⁺. Il existe également des tampons redox qui vont fixer approximativement le potentiel des solutions et des tampons ioniques qui vont fixer approximativement la force ionique des solutions.

- Définition d'une solution parfaite/idéal ?

les interactions entre les molécules qui composent cette solution, toutes espèces confondues, sont toutes identiques. Autrement dit, les molécules des différentes espèces s'attirent ou se repoussent entre elles de la même façon que les molécules de chaque espèce à l'état pur s'attirent ou se repoussent entre elles

- Comment marche une sonde pH ?

Le fonctionnement du pH-mètre est basé sur le rapport entre la concentration en ions H₃O⁺ et la différence de potentiel électrochimique qui s'établit dans l'électrode de verre.

En général cette électrode est une électrode combinée, c'est-à-dire qu'elle est constituée de deux électrodes : une dont le potentiel est connu et constant et l'autre (Ag par exemple) dont le potentiel varie avec le pH (avec la présence des ions H₃O⁺). Le potentiel entre ces deux électrodes est nul à pH=7. On peut alors déterminer la valeur du pH par corrélation pH/potentiel.

Pour la sonde conductimétrique : <https://www.lachimie.fr/solutions/conductimetrie/> En gros le conductimètre est composé d'un GBF en courant alternatif, d'un ampèremètre A et d'un voltmètre V, ainsi que 2 électrodes, genre 2 plaques de platines. Le GBF envoie une tension alternative sinusoïdale (permet d'éviter l'électrolyse), et A et V permettent de mesurer les valeurs efficaces de I et U, et en appliquant la loi d'Ohm, on peut calculer la conductance G. Celle-ci est reliée à la conductivité par la constante de cellule : $G = K\sigma$, dont on se débarrasse par étalonnage (souvent avec une solution de KCl).

- pKa d'un alcool ? 16

Pourquoi c'est plus grand que pour un acide carbo ? Il y a un peu de mésométrie sur la base conjuguée. Plus la base est stable, plus l'acide est fort.

- Pourquoi les ions H_3O^+ ont une forte conductivité molaire ?

Mécanisme de Grothus : https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9canisme_de_Grothuss

-Comment est défini le quotient de réaction ? 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.

- $\text{pH}=\text{pKa}$ à la demi-équivalence ? c'est toujours vrai ? Non, si l'acide se dissocie assez largement, on a des H^+ et ça déforme la courbe au faible volume versés.

Protocole 1 : Détermination coefficient de partage du diiode.

Matériel :

- Solution aqueuse de diiode de concentration connue C_{ini} (attention, les solutions de diiode sont instables, soit la préparer nous même, soit faire un dosage).
- Cyclohexane
- Thiosulfate de sodium de concentration $C = 0,005 \text{ mol/L}$
- Ampoule à décanter
- Erlenmeyer
- Pipette jaugée 20 mL
- Burette graduée

Première étape :

- Tout d'abord, on place 50 mL solution aqueuse de diiode dans l'ampoule à décanter.

Cette solution est jaune pâle.

- On ajoute 20 mL de cyclohexane. On agite et on dégaze vers le mur sous la hotte (Diiode corrosif). On laisse un peu de temps pour que les deux phases se sépare.

On considère alors la réaction suivante : $\text{I}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{I}_{2(\text{orga})}$ de constante K_1 .

- Bien montrer que la phase organique est devenue rose/violet. On a donc eu un transfert des ions I_2 dans la phase organique.
- On récupère de la solution aqueuse qu'il reste. On dose par colorimétrie 20 mL de cette solution avec le thiosulfate de sodium pour calculer sa concentration et remonter à la constante de partage.

Protocole 2 : Détermination d'une concentration par conductimétrie :

Expérience

Détermination du $\text{p}K_s$ de PbI_2 ([1] p 250)

- Étalonner le conductimètre en préparation
- Mesurer la conductivité
- Au tableau, écrire l'équilibre, montrer que $K_s = 4s^3$. Par loi de Kohlrausch, obtenir la relation $\sigma = 2s(\lambda_{\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}}^\circ + \lambda_{\text{I}^-}^\circ)$.
- S'il y a un problème avec l'expérience, on peut réaliser à la place la détermination du produit de solubilité du sulfate de plomb ([1] p 104)

([1] correspond ici à Des expériences de la famille Réd-Ox, Danielle CACHAU-HEREILLAT.)

Pour plus détailler :

- On met du PbI_2 dans de l'eau en excès de sorte à dépasser la solubilité (le PbI_2 ne doit plus se dissoudre).
- On mesure simplement la conductivité σ de notre solution. Pour la mesure de la conductivité :
 1. Retirer le capuchon rempli d'eau distillée de la cellule de conductimétrie (l'eau sert à maintenir l'hydratation du platine platiné quand la cellule n'est pas utilisée).
 2. Rincer à l'eau distillée et sécher délicatement l'extérieur de la cellule, sans passer le papier entre les plaques pour ne pas frotter le platine platiné (à renouveler à chaque fois que l'on passe la cellule d'une solution à une autre).
 3. Si une mesure absolue de conductivité est nécessaire, étalonner le conductimètre : se reporter à la notice des conductimètres CDM 210. Rincer et sécher la cellule.
 4. Introduire la cellule dans le bécher de mesure forme haute en faisant attention à ce que le barreau aimanté ne la heurte pas.
 5. Après utilisation, rincer et sécher la cellule et replacer délicatement le capuchon.

Bibliographie :

- Plan PH-Suet
- DUNOD MP ou LC26 pour la pile Daniell
- <http://d.ruze.free.fr/cttp/tp7/tp7.htm> pour la manip du BBT