

## LC 20- Détermination des constantes d'équilibres

Niveau : MPSI (2nd semestre)

Prérequis :

Lycée

- A/B, Absorbance, pH, conductimétrie, Dosages
- (oxydoréduction, Équilibre)

MPSI (1ère semestre)

- Oxydant/Réducteur
- Équation de réaction ; constante thermodynamique d'équilibre.
- Évolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique : avancement, activité, quotient réactionnel, critère d'évolution.

Biblio :

- Le Maréchal
- Dunod Chimie
- Pierre GRÉCIAS. Chimie, 2e année, PSI-PSI\*. Lavoisier, 2014
- Jean SARRAZIN. L'oxydoréduction : concepts et expériences... Ellipses, 1991
- Danielle CACHAU-HERREILLAT. Des expériences de la famille acide-base : réussir, exploiter et commenter 50 manipulations de chimie. De Boeck, 2009

Programme

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Réactions acido-basiques</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- constante d'acidité ;</li> <li>- diagramme de prédominance ;</li> <li>- exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et nature – faible ou forte – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, de la soude, l'ion hydrogénocarbonate, l'ammoniac.</li> </ul>	<p>Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.</p> <p>Retrouver les valeurs de constantes d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).</p> <p>Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</p> <p>Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.</p>
<b>Réactions de dissolution ou de précipitation</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité <math>K_s</math> ;</li> <li>- solubilité et condition de précipitation ;</li> <li>- domaine d'existence ;</li> <li>- facteurs influençant la solubilité.</li> </ul>	<p>Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution, en solide.</p> <p>Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité en fonction d'une variable.</p> <p><b>Pratiquer une démarche expérimentale illustrant les transformations en solutions aqueuses.</b></p> <p><b>Approche documentaire :</b> à partir de documents autour du traitement d'effluents, dégager par exemple les méthodes de détection d'espèces (méthodes physiques ou chimiques), d'évaluation des concentrations, ou les procédés et transformations mis en jeu pour la séparation des espèces et la dépollution.</p>

Objectifs :

- Retrouver des constantes d'équilibre expérimentalement
- Mettre en œuvre le calcul d'incertitude

Plan amélioré :

Introduction

1. Constantes d'équilibres

a) Rappels

Équation de réaction, Constante thermodynamique d'équilibre, Évolution

b) Familles de réactions

Réaction Acide/Base →  $pK_a$ , Réaction précipitation →  $pK_s$

Méthode de détermination possible : conductimétrie, potentiométrie, absorbance

2. Méthode de détermination expérimentale

a) Détermination d'une constante d'acidité

Par conductimétrie

Manip : Mesure de la constante d'acidité de l'acide éthanóïque

b) Détermination d'un point isobestique d'un indicateur coloré

Par spectrophotométrie

→ Définition du point isobestique comme une constante d'acidité et principe

Manip : Mesure du point isobestique du BBT par spectrophotométrie

c) Détermination d'un produit de solubilité

Par potentiométrie

→ Explication du fonctionnement d'une pile de concentration

— Manip : Pile de concentration avec le précipité de chlorure d'argent

Conclusion

**Leçon présentée :**

Intro : Rappel

- I. Détermination du  $pK_a$  du BBT (point isobestique =  $pK_a$ )
- II. Détermination du produit de solubilité
  - A. Par conductimétrie
  - B. Par potentiométrie, influence de T

# LC 20 : Détermination de constantes d'équilibres

①

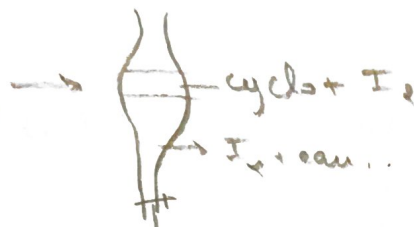
Niveau: CPG E

PRB - AIB, oxydo, pt.  
- Spectro, pH, conduct.  
- Equilibre  
- Avancement

Biblio: - Le Harechal  
- Dunod Chimie  
-

## I. Intro.

Expérience:



Quel est la quantité de  $I_2$  ds cydo et ds l'eau?

→ Constante de partage.

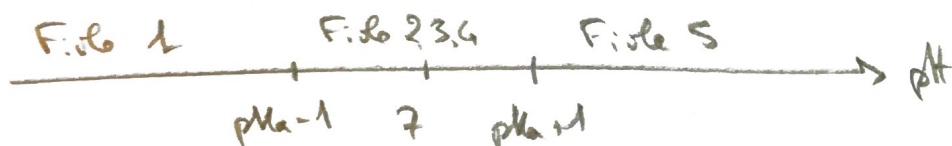
Rappels:  $\sum A_i \nu_i = 0$ ;  $Q_r = \prod (a_i)^{\nu_i}$

L'AT à l'équilibre:  $Q_{r,eq} = K^\circ(T)$

En solution d. l'ice:  $a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$   $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$

Dans l'exemple:  $I_{2(aq)} \rightleftharpoons (I_2)_{orga}$   $K = \frac{(I_2)_{orga}}{(I_2)_{aqueux}}$

## II. Détermination du pKa du BBT



BBT est un indicateur coloré AIB de pKa = 7.  
On note  $AH / A^-$ .

Savre:  $[AH] \gg [A^-]$  Bleu:  $[A^-] \gg [AH]$

Equilibre:  $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$   $K_a \Rightarrow pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$  (rappel)

Loi de Beer - Lambert:  $A = \epsilon_{AH} \cdot l \cdot [AH] + \epsilon_{A^-} \cdot l \cdot [A^-]$

On note  $C_0 = [AH] + [A^-]$

En milieu acide:  $A_a = \epsilon_{AH} \cdot l \cdot [AH] \approx \epsilon_{AH} \cdot l \cdot C_0$

base:  $A_b = \epsilon_{A^-} \cdot l \cdot [A^-] \approx \epsilon_{A^-} \cdot l \cdot C_0$

Pour pH entre  $pKa+1$  et  $pKa-1$ :

- Expression de  $[AH]$ :  $A = \epsilon_{AH} \cdot l \cdot [AH] + \epsilon_{A^-} \cdot l \cdot (C_0 - [AH])$

$$\Leftrightarrow A = [AH]l(\epsilon_{AH} - \epsilon_{A^-}) + \epsilon_{A^-} \cdot l \cdot C_0$$

$$\Leftrightarrow A - A_b = [AH]l(\epsilon_{AH} - \epsilon_{A^-})$$

$$\Leftrightarrow [AH] = (A - A_b) / l(\epsilon_{AH} - \epsilon_{A^-})$$

- Expression de  $[A^-]$  :  $[A^-] = (A_a - A) / (\epsilon_a - \epsilon_{alt}) P$ .

Spectre du BBT sous forme acide (jaune) et basique (bleu).

On se place au max d'absorbance du bleu.

On mesure l'absorbance des fides n° 2 à 4.

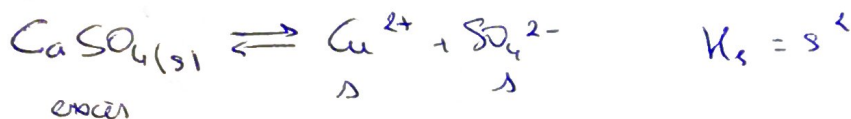
$$pH = pK_a + \log \frac{A_a - A}{A - A_b} \quad \text{on trouve } pK_{a,exp} = 7.1 \text{ acceptable (alt = 7.)}$$

### III. Détermination de produit de solubilité

#### A) Par conductimétrie

Solubilité sulfate de calcium

Conductimétrie d'une solut<sup>n</sup> saturée :  $\sigma = 1,70 \text{ mS.cm}^{-1}$



Loi de Kohlrausch :  $\sigma = \sum \lambda_i C_i \Rightarrow \sigma = \sigma_{eau} + (\lambda_{Ca^{2+}} + \lambda_{SO_4^{2-}}) s$

$$\sigma_{eau} = 5,8 \mu\text{S.cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow s = \frac{\sigma - \sigma_{eau}}{\lambda_{Ca^{2+}} + \lambda_{SO_4^{2-}}} = 0,607 \text{ mol/L}$$

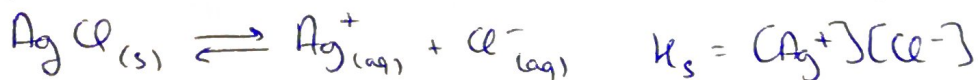
"11,90"                      "16"

On trouve un  $pK_s = 9,37$

$$K_{s,alt} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ à } 25^\circ\text{C.}$$

#### B) Par potentiométrie, influence de T

Equilibre de dissolution du chlorure d'argent.

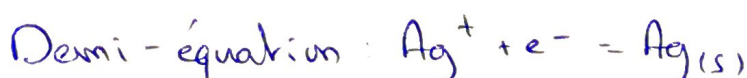


LAM :  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$   
 $= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

$$\boxed{pK_s} = \frac{1}{2,3} \ln K_s = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \times \left[ \frac{1}{T} \right] - \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

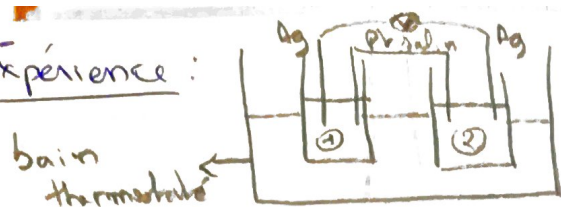
\* Pile de concentration :

Formule de Nernst :  $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$





Expérience :



①  $\text{AgNO}_3$

②  $\text{KCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{précipité}$

$$\Delta E = 0,275 \text{ V à } T = 59^\circ \text{C}$$

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

$$\Leftrightarrow \Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ag}^+]_1}{[\text{Ag}^+]_2}$$

$$[\text{Ag}^+]_1 = 10^{-2} \text{ mol/L et } [\text{Ag}^+]_2 = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_s}{10^{-2}}$$

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{10^{-2} \times 10^{-2}}{K_s} \Rightarrow \Delta E = \frac{RT}{F} \ln 10^{-4} + \frac{RT}{F} \ln K_s$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\ln K_s} = \frac{F \Delta E}{R} \times \boxed{\frac{1}{T}} + \ln 10^{-4}$$

Trace  $\ln K_s = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . modèle affine :  $ax + b = y$   
 $a = -7365 \quad b = 4,86$

On trouve  $\Delta_r H^\circ = 61,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^\circ = 49,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Valeurs attendues :  $\Delta_r H^\circ_{\text{att}} = 63,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

à calculer à partir  $\Delta_r S^\circ_{\text{att}} = 32,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

des enthalpies standard  
et entropie standard.

→  $K_s$  n'est pas constant en fct de la température.


Conclu : loi de Le Chatelier puis facteur d'influence cinétique

Questions :

→ savoir forme simplifiée pour faire une correction

- Loi de Debye-Hückel ?  $I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$

- Coefficient d'activité ? Interact° ion avec environnement  $a = \gamma \frac{c}{c^\circ}$

- Dépendance de la constante  $K$  avec la température ? Van't Hoff  
do partage  + réact° avec au d°
- Pourquoi - solubilité  $I_2$  très faible ?  
- ds tétra chlorure de carbone meilleur constante de partage?
- Est attendu  $\Delta S > 0$  ou est-ce surprenant ? normal car on passe d'un composé solide à un composé en solut° + de désordre
- Processus est-il spontané ?  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  Helmholtz ou  
ici  $> 0$  alors pas favorisé
- Température d'inversion ?  $\Delta G = 0 \rightarrow K = 1$   $T = \frac{\Delta H}{\Delta S} \approx 1600 K$
- Comment expliquer qu'une cop m. favorisé peut avoir lieu ?  
(Isotherme de Van't Hoff)  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_r$   
 $\neq$  entre  $\Delta G$  et  $\Delta G^\circ$
- Critère de choix d'un indicateur coloré ?  
Comment définir un ind. coloré à une classe ?
- Change d'Abs ou tjs le m° ? m au max. PQ ?
- Pourquoi des formules  $pH^\circ$  comme on a (Acide et base) ?
- Comment étalonner un pH-mètre ?
- Comment est fait un pH-mètre ? Electrode de verre.
- Electrode calomel est remplacée par argent.

