

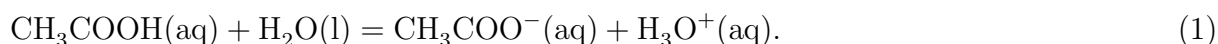
# TP1 – Constante d'équilibre

## Objectifs

- Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise.
- Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une solution de composition connue avec le matériel approprié.
- Utiliser les appareils de mesure (masse, pH, conductance) en s'aidant d'une notice.
- Étalonner une chaîne de mesure si nécessaire.
- Réaliser une solution de concentration donnée en soluté apporté à partir d'un solide, d'un liquide ou d'une solution de composition connue.
- **Déterminer une constante d'équilibre.**

## Objectif de la manipulation

On souhaite mesurer la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction de l'acide éthanoïque sur l'eau par conductimétrie. L'équation bilan modélisant la transformation chimique s'écrit :



Pour évaluer l'incertitude sur cette mesure, on étudiera des solutions de concentration en acide éthanoïque différentes. Il faut cependant que les solutions soient suffisamment :

- concentrées pour que le conductimètre puisse réaliser des mesures précises et que la conductivité des ions présents dans l'eau distillée soit négligeable ;
- diluées pour que la loi de Kohlrausch soit applicable, ce qui permet de déduire facilement les concentrations des mesures de conductivité.

On choisit donc d'analyser des solutions  $S_i$  d'acide éthanoïque de concentrations  $c_1 = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_2 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_3 = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $c_4 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## Questions préliminaires

- ✎ 1. Exprimer la constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction de la concentration initiale  $c_i$  en acide éthanoïque et de la concentration  $x_{i,\text{éq}}$  à l'équilibre.
- ✎ 2. Exprimer la conductivité  $\sigma_i$  de la solution en fonction de  $x_{i,\text{éq}}$  et des conductivités molaires ioniques nécessaires (Doc. 2).
- ✎ 3. Avec le matériel et les solutions disponibles, proposer un protocole permettant de réaliser les solutions  $S_i$ .

## Détermination de la constante d'équilibre $K^\circ$

- 4. Proposer et mettre en œuvre un protocole permettant de mesurer la constante d'équilibre  $K^\circ$  associée à la réaction (1). On évaluera l'incertitude sur la mesure à l'aide d'une méthode statistique.

## Document 1 – Matériel

### Sur la paillasse

- fioles jaugées de 50 mL et 100 mL ;
- béchers de 50 mL ;
- eau distillée ;
- propipette ;

- conductimètre et cellule conductimétrique ;
- pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL et 25 mL ;
- solution étalon KCl à  $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### Au bureau

- solution  $S_0$  d'acide éthanoïque commerciale à  $c_0 = 1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## Document 2 – Conductimétrie

### Conductivité d'une solution

La conductimétrie est une méthode d'étude quantitative des électrolytes, c'est-à-dire des solutions conductrices de courant en raison de la présence d'ions en solution. Les électrolytes satisfont à la loi d'Ohm et sont caractérisées par leur conductivité  $\sigma$ , exprimée en  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ . En pratique, on mesure la conductance  $G = 1/R$  (en siemens  $\text{S} = \Omega^{-1}$ ) d'une portion de solution de longueur  $l$  comprise entre deux plaques de mesure de surface active  $S$ , qui vaut

$$G = \sigma \frac{S}{l}.$$

Tous les ions présents en solution contribuent à la conductivité. Un modèle assez simple permet de montrer que la conductivité  $\sigma_i$  attribuable à un ion  $i$  est proportionnelle à sa concentration  $c_i$  dans la solution et à la valeur absolue de sa charge  $|z_i|$  :

$$\sigma_i = \lambda_i |z_i| c_i.$$

### Loi de Kohlrausch

Le coefficient de proportionnalité  $\lambda_i$  est appelé conductivité molaire ionique équivalente. En admettant que les contributions des différents ions s'ajoutent, la conductivité  $\sigma$  de la solution vaut alors la somme des conductivités  $\sigma_i$ . Attention aux unités dans l'expression de la conductivité : pour être en accord avec le système international, la concentration doit être exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ . Lorsque les solutions sont suffisamment diluées ( $c_i < 10^{-1}$  à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), la conductivité molaire ionique tend vers une valeur limite notée  $\lambda_i^\circ$ . La conductivité s'écrit alors sous la forme de la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i \lambda_i^\circ |z_i| c_i.$$

Les valeurs des  $\lambda^\circ$  des différents ions sont connues et répertoriées (Tab. 1).

### Conductimètre

La cellule de mesure, qui ne doit pas être confondue avec une électrode, est constituée par deux plaques parallèles de platine recouvert de noir de platine (platine très finement divisé qui

Cation	$\lambda^\circ$	Anion	$\lambda^\circ$
$\text{H}_3\text{O}^+$	35,00	$\text{HO}^-$	19,91
$\text{Na}^+$	5,01	$\text{Cl}^-$	7,64
$\text{K}^+$	7,35	$\text{I}^-$	7,68
$\text{NH}_4^+$	7,34	$\text{NO}_3^-$	7,15
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	5,95	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,09
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$	5,30	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	8,00

TABLE 1 – Conductivités molaire ioniques  $\lambda^\circ$  de quelques ions, exprimées en  $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Les conductivités molaires ioniques des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  sont particulièrement élevées par rapport à celles des autres ions.

évite l'accumulation de gaz sur les plaques). La cellule se détériore facilement au niveau de la couche de noir de platine, soit par déshydratation, soit par adsorption de produits provenant des solutions.

Ces plaques de surface active  $S$  sont maintenues à une distance  $l \sim 1 \text{ cm}$  constante par un entourage rigide. Elles délimitent un volume de la solution à étudier. La cellule de mesure est caractérisée par une constante géométrique, appelée constante de cellule, qui ne dépend que des dimensions de ce volume d'étude :

$$k_{\text{cellule}} = \frac{l}{S}.$$

La surface active peut être légèrement modifiée d'une utilisation à l'autre : la constante de cellule doit être déterminée avant chaque utilisation du conductimètre, en mesurant la conductance d'une solution étalon tamponnée de KCl, de conductivité connue à la température d'utilisation.

La cellule de mesure est introduite dans une branche d'un pont de Wheastone alimenté par une tension alternative (fréquence comprise entre  $10^2$  et  $10^5 \text{ Hz}$ ), ce qui permet d'éviter l'accumulation d'ions aux électrodes, donc leur polarisation, et ainsi de ne pas perturber les mesures par des réactions d'électrolyses. Le conductimètre se comporte alors comme un ohmmètre et mesure la conductance  $G$  du volume d'électrolyte compris entre les deux plaques de la cellule de mesure :

$$G = \sigma \frac{S}{l} = \frac{\sigma}{k_{\text{cellule}}}.$$

### Précautions d'emploi du conductimètre

La cellule se détériore facilement au niveau de la couche de noir de platine déposée sur la surface des électrodes, soit par déshydratation, soit par adsorption de produits provenant des solutions. La surface des électrodes ne doit jamais être mise en contact avec des objets solides.

De plus, il est indispensable que les cellules soient conservées dans de l'eau distillée pour éviter leur dessèchement. Avant toute mesure, il est nécessaire de rincer la cellule avec de l'eau distillée ou déminéralisée. Pour éviter de diluer la solution à analyser, on séchera très délicatement la sonde à l'aide de papier joseph.

Il est conseillé d'arrêter l'agitation lors de la lecture de la mesure, afin d'éviter la présence de bulles d'air qui fausseraient les mesures (conductivité trop faible et non reproductible).