

LC13 – DÉTERMINATION DE CONSTANTES D'ÉQUILIBRE (CPGE)

22 juin 2021

Corentin Naveau & Simon Jeanne

Niveau : CPGE

Prérequis

- Notion d'équilibre chimique
- Réaction acido-basique
- Potentiel de Nernst
- Solubilité

Expériences

- ☛ pKa de l'acide acétique par méthode directe et méthode de la demi-équivalence
- ☛ Constante d'équilibre de la pile Daniell
- ☛ Constante de solubilité du chlorure d'argent

Table des matières

1	Détermination d'une constante d'équilibre par pH-métrie	2
1.1	Mesure directe	2
1.2	Méthode de la demi-équivalence	2
2	Détermination d'une constante d'équilibre par potentiométrie	2
2.1	Mesure directe	2
2.2	Mesure indirecte	2
3	Autres méthodes en vrac	3

Leçon très expérimentale, l'occasion de faire plein d'expériences !

Introduction

On parle souvent de constantes d'équilibres, mais comment ces constantes sont-elles déterminées ? Il faut doser les solutions à l'équilibre, mais comment faire un dosage qui ne perturbe pas l'équilibre qu'on cherche justement à mesurer ? Hormis à de rare occasion, on va devoir oublier les titrages et se concentrer sur des dosages non destructifs, ou bien sur d'autres méthodes astucieuses.

1 Détermination d'une constante d'équilibre par pH-métrie

Prenons les réactions acido-basiques.

L'élément clé pour savoir si un certain acide A_1H réagit avec une base A_2 est leurs constantes d'acidités :

$$A_1H + A_2 = A_1 + A_2H \quad (1)$$

$$K_{eq} = \frac{[A_2H][A_1][H]}{[A_2][A_1H][H]} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \quad (2)$$

$$pK_{eq} = pK_{a_1} - pK_{a_2} \quad (3)$$

Mais comment déterminer un pKa ?

1.1 Mesure directe

expérience : mesure du pKa de l'acide acétique.

- Par définition, le pKa est égale au pH lorsque l'activité de l'acide et de la base s'égale. On place en solution une même concentration d'acide acétique et d'acétate de sodium. La mesure du pH donne une mesure directe du pKa.

- On peut améliorer la mesure en traçant le pH en fonction de $\log\left(\frac{[A]}{[AH]}\right)$. L'ordonnée à l'origine nous donne le pKa.

$$pH = pKa + \log\left(\frac{[A]}{[AH]}\right) \quad (4)$$

1.2 Méthode de la demi-équivalence

Méthode de Gran

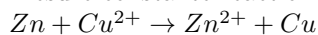
Intérêt : on a aucunement besoin de connaître avec précision les concentrations des solutions utilisées

2 Détermination d'une constante d'équilibre par potentiométrie

Les réactions acido-basiques présentent un avantage : la loi de Nernst nous donne directement un moyen de déterminer une constante d'équilibre d'une réaction à travers la mesure de la différence de potentiel entre les deux demi-piles.

2.1 Mesure directe

Mesure constante réaction d'une pile daniell



$$\log(K) = \frac{E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0}{RT/nF} \simeq 37$$

2.2 Mesure indirecte

Par ailleurs, la potentiométrie nous fournit un outil indirect pour déterminer indirectement d'autres constantes de réaction. L'astuce est la suivante : on veut étudier une certaine réaction, celle-ci aura lieu dans une des demi-piles. Dans l'autre, on place une solution de concentration connue d'un ion métallique intervenant dans la réaction.

La tension entre les deux demi-pile est alors directement relié à la différence de concentration de l'ion métallique entre la demi-pile siège de la réaction et la demi-pile contrôle !

On peut ainsi étudier l'équilibre entre l'ion métallique et les autres espèces par simple mesure potentiométrique.

expérience : Mesure de la constante de solubilité du chlorure d'argent (voir leçon solubilité)

3 Autres méthodes en vrac

Il existe d'autres méthodes permettant d'étudier la composition d'une solution sans intervenir sur son équilibre, et vous en connaissez déjà certaines : conductimétrie, absorbance, spectrométrie, etc...

[Voir cette page wikipedia](#)

Par ailleurs, les titrages destructifs peuvent être utilisés dans le cas où la réaction implique un changement de phase. Il suffit, une fois l'équilibre entre les phases atteint, de séparer ces phases et de les doser séparément.

Ainsi, pour déterminer une constante de solubilité, il suffit de titrer une solution saturée puis filtrée. Pour un coefficient de partage, il suffit de pratiquer une extraction liquide-liquide (ampoule à décanter) puis de titrer les deux phases séparément.

Conclusion

Aujourd'hui, nous avons vu comment déterminer expérimentalement les constantes d'équilibre. Dans une prochaine leçon, nous étudierons l'origine physique de ces constantes, grâce à la thermodynamique. Nous expliquerons l'origine du principe que vous connaissez depuis le lycée : le principe de modération de Le Chatelier ("Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet.").