

# Détermination de constantes d'équilibre

6 juin 2021

Document en construction.

Leçon de niveau CPGE : on prendra la classe de MP. La thermochimie renseigne sur les constantes d'équilibre qui permettent de déterminer l'état final d'un système au terme d'une réaction chimique, entre autres applications (pour peu qu'un état d'équilibre soit effectivement atteint). Dans cette leçon on va discuter des méthodes permettant de déterminer une constante d'équilibre : on se concentrera sur les méthodes expérimentales.

**Prérequis.** Oxydoréduction, loi de Kohlrausch, solubilité, définition d'une constante d'équilibre, lois de Hess, réactions acide-base...

**Notions à développer.** Détermination expérimentale de constantes d'équilibre de différents types. Combinaisons de constantes d'équilibre (l'oxydoréduction est un bon exemple).

## 1 Rappels

L'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique dont la valeur est minimisée pour un système évoluant à pression et température constantes. Ceci conduit à la loi de Guldberg et Waage

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

Pour  $dT = 0$  et  $dp = 0$  :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

Ainsi :

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_i \mu_i \nu_i$$

Si on reprend l'expression du potentiel chimique :

$$\Delta_r G = \sum_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i) = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$$

avec  $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$ .

A l'équilibre,  $\Delta_r G = 0 \Leftrightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ .

## 2 Détermination par combinaisons de réactions

On rappelle également que l'enthalpie libre est une fonction d'état, ce qui implique qu'il est possible de combiner différentes réactions pour créer un chemin fictif.

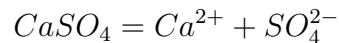
Présenter une table d'enthalpies libres standard de formation. On peut combiner par un raisonnement similaire à celui employé pour les lois de Hess.

## 3 Quelques méthodes expérimentales

On se propose de discuter de trois méthodes concernant trois types de réaction : acide-base, dissolution ; par des méthodes spectroscopiques, conductimétriques, potentiométriques. On doit employer des méthodes non-destructives pour mesurer les concentrations une fois l'équilibre établi : il s'agit de trouver un moyen de mesurer une grandeur proportionnelle aux concentrations des espèces chimiques dans le mélange sans pour autant perturber l'équilibre.

### 3.1 Une constante de solubilité

Constante de solubilité du sulfate de calcium dans l'eau : détermination de  $K_s$  par la loi de Kohlrausch  $\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$ .



Ici avec la stœchiométrie  $\sigma = (\lambda_{SO_4^{2-}}^\circ + \lambda_{Ca^{2+}}^\circ) \times \sqrt{K_s}$ . On procède donc par conductimétrie, en mesurant la conductivité d'une solution saturée en sulfate

de calcium. Concentration en masse maximale attendue :  $2,1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  dans l'eau.

Discussion : validité de l'approximation activité = concentration.

### 3.2 Une constante d'acidité

Constante d'acidité de l'acide éthanoïque. On se rappellera de la relation de Henderson-Hasselbach :  $pH = pK_a + \log\left(\frac{[Base]}{[Acide]}\right)$ . Il est possible de procéder par conductimétrie dans certains cas, ou bien par pH-métrie.

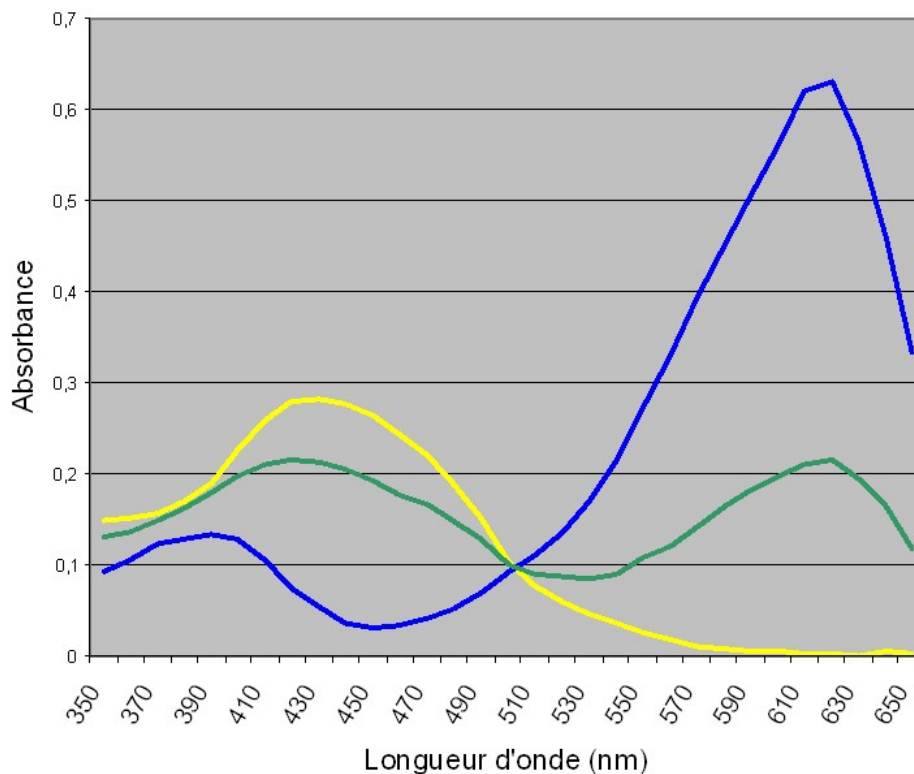
**Pour l'acide éthanoïque.** On se placera en pH assez bas (si on dilue trop la solution, le pH est déjà au-dessus du pKa et on ne peut pas le "rencontrer". Il ne faudra pas oublier de faire un calcul d'incertitudes. On exploite la relation de Hendersson-Hasselbalch.

**Constante d'acidité d'une espèce colorée.** On s'intéresse au bleu de bromothymol. C'est un indicateur coloré acido-basique dont les deux formes n'ont pas le même spectre d'absorbance (pic à 435 nm pour la forme acide, et à 616nm pour la forme basique ; la forme acide n'absorbe quasiment plus du tout à 616nm et réciproquement). Il est donc possible de procéder par spectrométrie pour calculer la concentration en indicateur coloré au moyen de la loi de Beer-Lambert. On pourra introduire la notion de point isobestique (longueur d'onde à laquelle les deux formes ont le même coefficient d'absorption molaire)

On peut essayer avec trois solutions contenant du BBT, préparées avec des tampons à pH environ égal à 1, à 7 et à 12 par exemple, et exploiter la relation de Hendersson-Hasselbalch :

$$pKa = pH - \log\left(\frac{A_n - A_a}{A_b - A_n}\right)$$

En utilisant le pic de la forme basique vers les 620nm, en prenant les mesures pour la solution acide, basique afin de n'avoir qu'une seule forme, puis la solution neutre et en appliquant la formule avec le pH de celle-ci on devrait pouvoir remonter au pKa du bleu de bromothymol, tabulé à 7,10.



#### 4 Constante de formation d'un complexe (pas retenue ?)

A voir s'il est possible d'effectuer ce genre de mesure, pourquoi pas par potentiométrie.

Constante de formation de  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^{2+}$  Prendre une solution de soude à 0,10 mol/L, une solution de nitrate d'argent à 0,10 mol/L et du nitrate d'ammonium à 1,0 mol/L. Mélanger 5,0 mL de nitrate d'argent et 45,0 mL de nitrate d'ammonium ; mesurer la différence de potentiel entre une électrode d'argent et une électrode au sulfate mercurieux dans la solution ; ajouter la solution de soude progressivement (0,5mL à chaque fois) puis tracer le graphe donnant la différence de potentiel en fonction du volume versé. Principe : la soude déprotonne l'ion ammonium, ce qui lui permet de se complexer avec les ions argent. Voir *Florilège de Chimie pratique* pour détails.

## Bibliographie

<http://remy.duperray.free.fr/page30/page15/files/TP-spectro-pka.pdf>  
<https://phylab.pagesperso-orange.fr/TS/Comprendre/TP3/TP3.pdf>  
<https://sup3.prepa-carnot.fr/IMG/pdf/correctiontp4.pdf>  
<https://chimie-pcsi-jds.net/polycopies/tp02.pdf>  
<http://remy.duperray.free.fr/downloads-3/files/TP-Titrage-redox.pdf>  
[https://uhincelin.pagesperso-orange.fr/lecon\\_chimie/LC20\\_determination\\_constants\\_equilibre/LC20.pdf](https://uhincelin.pagesperso-orange.fr/lecon_chimie/LC20_determination_constants_equilibre/LC20.pdf)  
<http://www.slampert.com/Documents%20terminale%20S/TPC6.pdf>