

LC n° 20 : Détermination de constantes d'équilibre

Moulié Vincent

08/11/2016

Niveau

PTSI

Prérequis

- Techniques expérimentales en solutions aqueuses (pH-métrie, spectrophotométrie, conductimétrie)
- Réactions acido-basiques
- Réactions de précipitation
- Incertitudes sur la mesure
- Notion d'activité chimique d'un constituant

Objectifs

- Réaliser un titrage pH-métrique (détermination du K_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$)
- Réaliser un étalonnage spectrophotométrique (détermination du K_i du BBT)
- Réaliser un étalonnage conductimétrique (détermination du K_s du PbI_2)

Introduction : Leçon expérimentale / Intérêt des constantes d'équilibre : prévoir le sens d'une réaction (via le Q_r), contrôler la qualité d'un produit (médicaments, pollution...) via la connaissance de leur valeur. => carte d'identité d'une espèce chimique, d'un couple.

A Équilibre d'un système chimique

Environnement de travail : P et T fixées (pour solutions aqueuses) => seule variable définissant un système chimique : l'avancement ξ .

Notion d'équilibre atteint : composition uniforme et invariante de chaque phase du système chimique et présence des réactifs et produits (vitesses de réaction égales du point de vue microscopique)

Notion de constante d'équilibre : $K^0(T) = \prod (a_i, \nu_i)$; constante pour une espèce/couple donné, ne dépendant que de la température. Non des conditions initiales => C'est au système chimique de s'adapter à cette constante.

=> Prenons-nous pour des pionniers de la chimie : redécouvrons ces constantes d'acidité et de précipitation!

B Détermination de constantes d'équilibre

B.1 K_a ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$) (cf [2])

Acide acétique : principal constituant du vin après l'eau, goût acide, odeur piquante, vapeurs irritantes (nez et bouche)

Objectif : titrage pH-métrique, avec la mesure du pH de la solution d'acide acétique ($[C_a = 0.1 \text{ mol. L}^{-1}$, $V_a = 10 \text{ mL}$ avec un ajout de 50-70 mL d'eau distillée pour immerger l'électrode pH-métrique] en fonction du volume ajouté d'une solution d'hydroxyde de sodium (de même concentration).

Avant l'équivalence, nous avons dans le bécher un mélange d'Henderson (acide et base conjuguée présents) => relation d'Henderson et $\text{pH} = \text{p}K_a$ si $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}$.

Soit, après calculs, lorsque $V_{\text{soude}} \text{ajouté} = \frac{V_{\text{équivalent}}}{2}$. Donc, via les valeurs recueillies, on retrouve sur la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{soude}})$ la valeur du $\text{p}K_a$ (et du K_a) à $T = 20^\circ\text{C}-25^\circ\text{C}$.

Valeur en accord avec celle tabulée à condition d'utiliser un acide dilué mais « pas trop » (pas plus de 100mL d'eau distillée ajoutée dans le bécher en somme). Car sinon, il se comporterait comme un acide fort (Loi de dilution d'Ostwald) et on n'aurait pas de mélange acide/base conjuguée à étudier...Par ailleurs, on pourrait avoir un pH initial supérieur au $\text{p}K_a$: mesure inexploitable sur la courbe du $\text{p}K_a$ à $\frac{V_{\text{éq}}}{2}$.

En parallèle des manipulations, expliquer le fonctionnement des appareils et électrodes : ici, le pH-mètre et l'électrode combinée.

B.2 K_i (Bleu de BromoThymol) (cf [2])

Bleu de bromothymol : utilisé comme pigment dans les peintures, indicateur (coloré) en chimie avec ses couleurs caractéristiques : jaune en milieu acide, vert en milieu neutre, bleu en milieu basique. (magenta pour milieu très acide : $\text{pH} < 0$)

Objectif : acquérir les absorbances de 3 solutions contenant du BBT (une acide, une neutre, une basique) en fonction des longueurs d'onde du visible (ici, spectrophotomètre UV- visible) et exploiter la relation d'Henderson associée à de telles solutions : $\text{p}K_i = \text{pH} - \log\left(\frac{A_n - A_a}{A_b - A_n}\right)$ (A_a = Absorbance de la solution acide, etc.) pour chacune des longueurs d'onde.

Pour cela, utiliser 3 solutions tampons à $\text{pH} = 1, 7, 13$ par exemple, pour réaliser « les blancs » dans un premier temps, avant d'ajouter dans chacune d'entre elles quelques gouttes de BBT dont l'absorbance est ensuite mesurée.

Le but étant enfin de faire la moyenne de ces valeurs, donnant ainsi un $\text{p}K_i$ (et un K_i) à comparer avec la valeur tabulée.

Dans la pratique, supprimer les valeurs non calculées du $\text{p}K_i$ (aux alentours du point isobestique où les absorbances sont égales) pour calculer la moyenne.

B.3 K_s (PbI_2) (cf [3])

Objectif : étalonner le conductimètre via un ajustement linéaire de la conductivité en fonction de la température. La conductivité étant fonction de la solubilité, elle même fonction du $\text{p}K_s$, on peut déterminer $\text{p}K_s = f(\text{Température})$. À 25°C , on en déduit la valeur du $\text{p}K_s$ à comparer avec celle tabulée à cette température.

Pour cela, réaliser dans un premier temps une solution saturée en PbI_2 : mélange d'une solution de KI et d'une solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentrations égales (faibles pour étude conductimétrique mais « pas trop » sinon le quotient réactionnel deviendrait inférieur à K_s (PbI_2) et la conséquence serait une non précipitation. 0.1 mol.L^{-1} par exemple). La saturation se caractérise par la présence du précipité $\text{PbI}_2(s)$.

Mesurer sa conductivité en fonction de la température (via un bain d'eau dans lequel est immergé l'erenmeyer contenant la solution, un système chauffant et de la glace pour le refroidissement, un thermomètre).

Puis, via $\sigma = 2 \cdot s \cdot (\lambda_{\text{Pb}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{I}^-}^0)$, on en déduit $s = f(\sigma)$ et comme $K_s = 4 \cdot s^3$, on a $\text{p}K_s = f(T)$.

En parallèle, on peut filtrer la solution saturée de façon à obtenir une solution incolore et à observer facilement la reformation, lors du refroidissement, du précipité (sous forme de paillettes) et ainsi finir sur une touche « stylée »!! Et en faire une ouverture.

Conclusion/ Ouverture

Bon moyen de réutiliser quelques techniques expérimentales en y apportant pour les expériences 2 et 3 une exploitation différente qu'habituellement (détermination de concentrations via Beer Lambert, via titrage conductimétrique).

Discuter la fois prochaine de l'évolution de la constante d'équilibre avec la température et appliquer cette notion à l'explication de la « pluie d'or » : recristallisation du $\text{PbI}_2(\text{s})$ dans la solution saturée à basse température.

Bibliographie

[1] PCSI Chimie, Gréacias et Rédoglia, TEC et DOC

[2] Des expériences de la famille Acide-Base, 3ème édition (D), Cachau, De Boeck

[3] Des expériences de la famille Réd-Ox, 2ème édition (D), Cachau, De Boeck

Remarques/recommandations :

- : 1ère expérience : attention à la soude (et à la carbonatation de celle-ci avec le dioxyde de carbone de l'air => burette bouchée!) Donc insertion de la soude dans la burette peu de temps avant la présentation!
- 2ème expérience : parler du point isobestique uniquement s'il apparait bien sur le graphique. Possibilité de changer cette expérience (car 2ème détermination d'un K_a finalement) avec une expérience de chimie organique (via un coefficient de partage etc.). Partie calculatoire : mise en relation de l'expression du pK_i en fonction des absorbances (cf [2]) à proscrire durant la présentation!
- 3ème expérience : pas probante au niveau des résultats (relativement "loin" de la valeur tabulée). Inexplorable surtout...Le jour J : partir du PbI_2 solide et le dissoudre dans l'eau.