

## Une grandeur associée à l'équilibre chimique : la constante d'équilibre

### ☛ Contexte de la séance :

Beaucoup de transformations chimiques sont **limitées** ; pour ce type de transformations chimiques, les réactifs réagissent les uns avec les autres, donc leur quantité de matière diminue, mais jamais jusqu'à s'annuler. Quand le système n'évolue plus, c'est-à-dire dans l'état final, on constate alors qu'il reste encore de tous les réactifs aux côtés des produits. On dit qu'un équilibre s'établit entre réactifs et produits et c'est pourquoi on parle aussi de transformations chimiques **équilibrées**.

Ces transformations chimiques équilibrées sont caractérisées par une grandeur appelée la **constante d'équilibre**, notée  $K^\circ$  : le but du TP est de déterminer expérimentalement la valeur de la constante d'équilibre d'une transformation chimique donnée et de tester l'influence de différents paramètres sur la composition finale d'un système.

## I- Notion préalable : la conductivité d'une solution

### Doc 1 - Conductivité d'une solution

La conductivité d'une solution représente sa capacité à assurer le passage du courant. Elle dépend de la température mais aussi de la nature et de la concentration molaire des ions qui sont présents dans la solution étudiée.

La conductivité d'une solution se note  $\sigma$  et s'exprime en **Siemens par mètre**, de symbole **S.m<sup>-1</sup>**.

On calcule la conductivité théorique d'une solution en appliquant la **LOI DE KOHLRAUSCH** :

$$\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda_{\text{ion}} \times [\text{ion}]$$

avec : → **[ion]** : concentration molaire de chaque ion présent (en **mol.m<sup>-3</sup>**) ;

→  $\lambda_{\text{ion}}$  : **conductivité molaire ionique** de l'ion considéré à une température donnée : cette valeur est donnée dans les livres en **S.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>** (voir document 2). Elle indique la capacité de l'ion à transporter des charges électriques.



*Cette formule n'est valable que pour des solutions ioniques peu concentrées, en pratique inférieure à 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>.*

**Exemple** : Une solution aqueuse de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire en soluté apporté égale à **C = 1,00.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>** contient :

- des ions sodium  $\text{Na}^+$  à la concentration molaire :  $[\text{Na}^+] = \text{C} = 1,00.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 1,00.10^{-1} \text{ mol.m}^{-3}$  ;

- des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  à la concentration molaire :  $[\text{Cl}^-] = \text{C} = 1,00.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 1,00.10^{-1} \text{ mol.m}^{-3}$  ;

Or, on trouve dans les livres les conductivités molaires ioniques à 25 °C des ions sodium et chlorure :  $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$  et  $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

On peut donc appliquer la loi de Kohlrausch pour calculer la conductivité d'une telle solution :

$$\sigma = \lambda(\text{Na}^+) \times [\text{Na}^+] + \lambda(\text{Cl}^-) \times [\text{Cl}^-]$$

$$\text{soit } \sigma = 5,01.10^{-3} \times 1,00.10^{-1} + 7,63.10^{-3} \times 1,00.10^{-1}$$

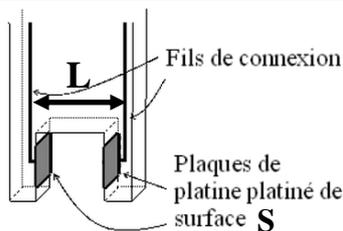
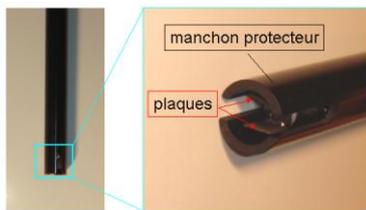
Finalement, on obtient :  $\sigma = 1,26.10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$  ou **1,26 mS.m<sup>-1</sup>**.

### Doc 2 - Conductivités molaires ioniques $\lambda_i$ (en mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>) à 25 °C

|             |                 |                 |                 |                 |                  |                              |                               |                               |                               |                  |                  |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|
| Cation      | H <sup>+</sup>  | Li <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup>  | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup>             | Ba <sup>2+</sup>              | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | Cu <sup>2+</sup>              | Zn <sup>2+</sup> | Al <sup>3+</sup> |
| $\lambda_i$ | 34,98           | 3,87            | 5,01            | 7,35            | 10,62            | 11,90                        | 12,72                         | 7,35                          | 10,80                         | 10,56            | 18,91            |
| Anion       | HO <sup>-</sup> | F <sup>-</sup>  | Cl <sup>-</sup> | Br <sup>-</sup> | I <sup>-</sup>   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |                  |                  |
| $\lambda_i$ | 19,86           | 5,54            | 7,63            | 7,81            | 7,68             | 7,14                         | 16,00                         | 13,90                         | 4,45                          |                  |                  |

### Doc 3 - Le conductimètre

Le conductimètre est l'appareil qui permet de mesurer la conductivité d'une solution. Sa cellule de mesure est constituée de 2 plaques parallèles de platine platinée (c'est-à-dire recouverte de platine finement divisé pour augmenter la surface de contact entre le platine et la solution) de surface **S** et distantes de **L**.



▶▶ Ne pas laisser la cellule conductimétrique à l'air libre, la faire tremper dans de l'eau distillée !

▶▶ Ne pas trop frotter les plaques de platine platiné !

On applique une différence de potentiel entre ces deux plaques : les ions vont alors migrer et permettre le passage d'un courant d'ions dans la solution.

Le conductimètre mesure en réalité l'inverse de la résistance de cette solution, une grandeur appelée conductance  $G$  (en Siemens). Celle-ci est reliée à la conductivité  $\sigma$  par les relations :

|                               |  |                          |                        |
|-------------------------------|--|--------------------------|------------------------|
| $G = \frac{\sigma}{K_{cell}}$ | $G$ la conductance en S                        | $K_{cell} = \frac{L}{S}$ | $K_{cell}$ en $m^{-1}$ |
|                               | $\sigma$ la conductivité en $S \cdot m^{-1}$   |                          | $L$ en $m$             |
|                               | $K_{cell}$ la constante de cellule en $m^{-1}$ |                          | $S$ en $m^2$           |

Pour accéder à la valeur de  $\sigma$ , il faut donc déterminer la valeur de la constante de cellule en étalonnant le conductimètre à l'aide d'une solution étalon de conductivité connue. La solution étalon est généralement une solution de chlorure de potassium dont la concentration molaire est connue et proche des solutions qui seront étudiées.

**Lorsqu'on s'intéresse seulement aux variations de la conductivité et non à sa valeur exacte (ce sera le cas dans les dosages conductimétriques), l'étape d'étalonnage n'est pas nécessaire.**

- 1- L'étalonnage du conductimètre sera réalisé avec une solution aqueuse de chlorure de potassium ( $K^+_{(aq)}, Cl^-_{(aq)}$ ) de concentration molaire en soluté apporté  $C_{étalon} = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Déterminer la conductivité théorique  $\sigma_{THEO}$  d'une telle solution à  $25^\circ C$ , en  $S \cdot m^{-1}$  puis en  $mS \cdot cm^{-1}$ .
- 2- La notice annonce une conductivité de  $12,88 \text{ mS} \cdot cm^{-1}$  pour cette solution à  $25^\circ C$ . D'après une information du *Document 1*, expliquer pourquoi la valeur calculée à la question 1- est différente de celle annoncée dans la notice du conductimètre.

#### Etalonnage du conductimètre

- ✎ Si cela n'est pas déjà fait, brancher la sonde conductimétrique au dos du conductimètre **TACUSSEL CDRV 62**.
- ✎ Fixer la sonde sur un support puis, la rincer avec de l'eau distillée puis, avec un peu de solution étalon (chlorure de potassium de concentration molaire  $C_{étalon} = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ).
- ✎ Immerger la sonde dans la solution étalon.
- ✎ Allumer l'appareil à l'aide du bouton M/ON.
- ✎ Basculer le bouton ZERO vers la gauche afin que l'appareil affiche une conductivité.
- ✎ Tourner le bouton GAMME RANGE pour qu'il s'aligne avec le 2<sup>ème</sup> calibre en partant du haut (c'est-à-dire la gamme «  $20 \text{ mS} - 200 \Omega$  ». La conductivité à afficher étant  $12,88 \text{ mS} \cdot cm^{-1}$ , c'est en effet le calibre le plus adapté !
- ✎ Tourner le bouton CONSTANTE de CELLULE pour que le conductimètre affiche  $12,88 \text{ mS} \cdot cm^{-1}$ , c'est-à-dire la valeur attendue pour la conductivité de la solution étalon.
- ✎ Retirer la sonde de la solution étalon, la rincer avec de l'eau distillée puis l'immerger dans de l'eau en attendant les prochaines mesures.

## II- Etude de l'acide éthanoïque

### 1) La transformation chimique étudiée :

Dans la suite, nous allons faire réagir l'acide éthanoïque  $AH_{(aq)}$  avec de l'eau, ce qui conduira à la formation des ions éthanoate  $A^-_{(aq)}$  et des ions oxonium  $H_3O^+_{(aq)}$ . Cette réaction acido-basique a lieu instantanément.

- 3- Ecrire l'équation chimique de la réaction étudiée (celle-ci étant limitée, on mettra une double flèche ( $\rightleftharpoons$ ) entre les réactifs et les produits).
- 4- Si on mesure la conductivité du mélange à l'issue de cette réaction chimique, quelles espèces chimiques seront responsables de la valeur de la conductivité  $\sigma$ . Donner alors l'expression de  $\sigma$  d'après la loi de Kohlrausch.

### 2) Etude d'un premier mélange :

Pour la première manipulation, vous disposez d'une solution aqueuse  $S_0$  d'acide éthanoïque de concentration molaire en soluté apporté  $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . On souhaite travailler avec une quantité de matière  $n_0 = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  d'acide éthanoïque.

- 5- Calculer le volume  $V_0$  de solution  $S_0$  à prélever pour cela.

☞ Prélever ce volume  $V_0$  de solution  $S_0$  à l'aide du matériel adapté puis l'introduire dans une fiole jaugée de volume  $V = 100,0$  mL.

☞ Compléter la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée puis la boucher et l'homogénéiser par retournements successifs. On note  $S_1$  la solution obtenue.

☞ Verser un peu de cette solution  $S_1$  dans un bécher puis jeter son contenu à l'évier. Verser ensuite le reste de la solution  $S_1$  dans ce même bécher et mesurer sa conductivité  $\sigma_1$  en respectant les consignes suivantes :

- Avant la mesure, rincer la sonde conductimétrique avec la solution  $S_1$  ;
- Choisir le calibre le plus adapté en tournant le bouton **GAMME RANGE** :

$$\rightarrow \sigma_1 = \text{_____ mS.cm}^{-1} = \text{_____ S.m}^{-1}$$

☞6- Compléter le tableau d'avancement ci-dessous pour la transformation chimique étudiée avec les notations  $n_0$ ,  $\xi_F$  (valeur de l'avancement obtenu dans l'état final expérimental).

| Equation chimique :                |  |  |  |  |
|------------------------------------|--|--|--|--|
| Etat <u>initial</u> ( $\xi = 0$ )  |  |  |  |  |
| Etat <u>final REEL</u> ( $\xi_F$ ) |  |  |  |  |

☞7- A l'aide de la ligne « Etat final REEL » du tableau d'avancement, déterminer l'expression de  $\sigma_1$  en fonction de  $\xi_F$ ,  $V$ ,  $\lambda(A^-)$  et  $\lambda(H_3O^+)$  et en déduire que  $\xi_F$  est donné par la relation suivante :

$$\xi_F = \frac{\sigma_1 \times V}{\lambda(A^-) + \lambda(H_3O^+)}$$

La constante d'équilibre  $K^\circ$  associée à la transformation chimique étudiée est donnée par la relation ci-contre dans laquelle  $[A^-]_F$ ,  $[H_3O^+]_F$  et  $[AH]_F$  représentent respectivement les concentrations molaires dans l'état final de  $A^-$ ,  $H_3O^+$  et de  $AH$  en mol.L<sup>-1</sup> et  $C^\circ$  la concentration molaire standard ( $C^\circ = 1$  mol.L<sup>-1</sup>).

$$K^\circ = \frac{[A^-]_F \times [H_3O^+]_F}{[AH]_F \times C^\circ}$$

☞8- A l'aide de la ligne « Etat final REEL » du tableau d'avancement, montrer que  $K^\circ$  est aussi donné par la relation \_\_\_\_\_

$$K^\circ = \frac{\xi_F^2}{V \times (n_0 - \xi_F) \times C^\circ}$$

Le taux d'avancement final  $\tau_F$  indique la proportion d'acide qui a réagi avec l'eau une fois l'état final atteint. On l'obtient donc en divisant la quantité de matière d'acide qui a été consommée par la quantité de matière initiale d'acide.

☞9- Déterminer l'expression de  $\tau_F$  en fonction de  $\xi_F$  et de  $n_0$ .

Les expressions obtenues aux questions 7-, 8- et 9- seront utilisées pour les différentes expériences qui suivront. Pour éviter de retaper les calculs à la calculatrice pour chaque expérience, on va renseigner ces expressions dans le programme Python que vous trouverez sur le lien ci-dessous :

<https://colab.research.google.com/drive/1jnifhvmq7UGHyjmksSZ7UYD3ABIEnciSk>

☞10- Compléter le fichier Python sur ce lien et dans les différents cadres ci-dessous en vous référant éventuellement aux différentes consignes déjà vues dans les TP précédents. **ATTENTION AUX UNITES !!!**

```
# Importation des bibliothèques utiles :
..... # Pour faire des calculs, des tableaux

# Valeurs expérimentales :
n0 = ..... # Indiquer la quantité de matière d'acide AH dans l'état initial (en mol)
V = ..... # Indiquer le volume de solution préparée (en litre)
sigma = ..... # Indiquer la valeur de la conductivité de la solution préparée (en S/m)

# Valeurs des conductivités molaires ioniques de certains ions à 25 °C (en S.m²/mol) :
lambda1 = 0.03498 # Conductivité molaire ionique de l'ion OXONIUM (c'est-à-dire l'ion H3O+)
lambda2 = 0.00409 # Conductivité molaire ionique de l'ion ETHANOATE (c'est-à-dire l'ion A- lors de la mesure de sigma1 et de sigma2)
lambda3 = 0.00546 # Conductivité molaire ionique de l'ion METHANOATE (c'est-à-dire l'ion A- lors de la mesure de sigma3)
lambda4 = 0.00324 # Conductivité molaire ionique de l'ion BENZOATE (c'est-à-dire l'ion A- lors de la mesure de sigma4)

# Calcul des différentes grandeurs étudiées :
ksi_F = ..... # Formule pour calculer l'avancement final avec V en mètre cube (voir question 7-)
K = ..... # Formule permettant de calculer la constante d'équilibre avec V en L (voir question 8-)
tau = ..... # Formule permettant de calculer le taux d'avancement final (voir question 9-)
```

# Affichage des différentes grandeurs étudiées :

print('Avancement final expérimental = ', ksi\_F, mol)

# Afficher la valeur de l'avancement final expérimental + son unité

print('Constante d'équilibre = ', K)

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

print('Taux d'avancement final = ', tau)

# Afficher la valeur du taux d'avancement final

11- Exécuter le programme et noter les valeurs obtenues dans la 1<sup>ère</sup> ligne du **tableau bilan** situé en fin d'énoncé.

### 3) Etude d'un autre mélange à base d'acide éthanoïque :

Pour cette seconde manipulation, vous disposez toujours de la solution aqueuse  $S_0$  d'acide éthanoïque de concentration molaire en soluté apporté  $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On souhaite désormais préparer  $V = 100,0 \text{ mL}$  d'une solution  $S_2$  dans laquelle aura été apportée une nouvelle quantité de matière  $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  d'acide éthanoïque.

12- Calculer le nouveau volume  $V_0$  de solution  $S_0$  à prélever pour cela.

Préparer la solution  $S_2$  avec les précautions habituelles puis mesurer sa conductivité  $\sigma_2$  en prenant bien soin de rincer la sonde conductimétrique avec de l'eau puis avec la solution à étudier avant chaque mesure :

→  $\sigma_2 =$  \_\_\_\_\_

13- Renseigner les nouvelles valeurs de  $n_0$  et de  $\sigma_2$  dans le fichier Python au niveau des lignes de programme «  $n_0$  » et de «  $\sigma$  ». Exécuter alors le programme puis compléter la 2<sup>ème</sup> ligne du **tableau bilan** situé en fin d'énoncé pour regrouper les résultats obtenus.

14- Les solutions  $S_1$  et  $S_2$  ont été préparées à partir du même acide (l'acide éthanoïque) mais en partant d'une composition initiale différente. Aux erreurs expérimentales près, cela a-t-il eu une influence sur :

a) La valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$  ?

b) La valeur du taux d'avancement final  $\tau_F$  ?

## III- Etude de deux autres acides

Vous disposez désormais d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque ( $\text{HCOOH}$ ) et d'une solution aqueuse d'acide benzoïque ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ) de concentration molaire en soluté apporté  $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On souhaite par un procédé analogue à celui du II.3) préparer  $V = 100,0 \text{ mL}$  de deux autres solutions  $S_3$  et  $S_4$  dans lesquelles auront été apportées respectivement  $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  d'acide méthanoïque et  $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  d'acide benzoïque.

Préparer les solutions  $S_3$  et  $S_4$  avec les précautions habituelles puis mesurer leurs conductivités  $\sigma_3$  et  $\sigma_4$  en prenant soin de rincer la sonde conductimétrique avec de l'eau puis avec la solution à étudier avant chaque mesure :

→  $\sigma_3 =$  \_\_\_\_\_ →  $\sigma_4 =$  \_\_\_\_\_

15- Renseigner ces valeurs de conductivités  $\sigma_3$  et  $\sigma_4$  dans le fichier Python au niveau de la ligne de programme «  $\sigma$  », puis l'exécuter en ayant au préalable pris soin de remplacer **lambda 2** (soit par **lambda 3**, soit par **lambda 4**) dans la ligne de programme «  $\text{ksi\_F}$  ». Compléter alors les deux dernières lignes du **tableau bilan** situé en fin d'énoncé pour regrouper les résultats obtenus.

16- Conclure en répondant aux trois questions suivantes :

a) La constante d'équilibre  $K^\circ$  dépend-elle de l'acide étudié ? Justifier en précisant les valeurs du tableau que vous comparez.

b) Le taux d'avancement final  $\tau_F$  dépend-il de l'acide étudié ? Justifier en précisant les valeurs du tableau que vous comparez.

c) Quel acide se dissocie le plus (c'est-à-dire, quel est l'acide qui réagit le plus avec l'eau) : celui qui a la constante d'équilibre la plus grande ou la plus petite ? Justifier en précisant les valeurs du tableau que vous comparez.

| <b>TABLEAU BILAN</b>          |  | <i>Equilibre étudié</i> : $\text{AH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{A}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ |                   |                            |
|-------------------------------|--|--|-------------------|----------------------------|
| <b>AH = Acide éthanoïque</b>  |  |  |                   |                            |
| 11 →                          | $n_0 = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ | $\xi_F =$ .....  | $K^\circ =$ ..... | $\tau_F =$ ..... = ..... % |
| 13 →                          | $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ | $\xi_F =$ .....  | $K^\circ =$ ..... | $\tau_F =$ ..... = ..... % |
| <b>AH = Acide méthanoïque</b> |  |  |                   |                            |
| 15 →                          | $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ | $\xi_F =$ .....  | $K^\circ =$ ..... | $\tau_F =$ ..... = ..... % |
| <b>AH = Acide benzoïque</b>   |  |  |                   |                            |
| 15 →                          | $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ | $\xi_F =$ .....  | $K^\circ =$ ..... | $\tau_F =$ ..... = ..... % |