

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° : 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- Questions introductives

Lire la Fiche Technique 07 – Notions de conductimétrie

- ☛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 $C_{\text{étalon}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la conductivité théorique σ_{THEO} d'une telle solution à 25 °C, en $S.m^{-1}$ puis en $mS.cm^{-1}$.
- ☛2- La notice annonce une conductivité de $12,88 \text{ mS.cm}^{-1}$ pour cette solution à 25 °C. D'après une information de la **Fiche Technique 07**, expliquer pourquoi la valeur calculée à la question 1- est différente de celle annoncée dans la notice du conductimètre.

- ☞ Etalonner le conductimètre OCD218 en suivant les instructions de la Fiche Technique 07 (la solution étalon utilisée sera une solution de chlorure de potassium de concentration molaire $C_{\text{étalon}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$).
- ☞ 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 éthanóïque

1) La transformation chimique étudiée :

Dans la suite, nous allons faire réagir l'acide éthanóïque $AH_{(aq)}$ avec de l'eau, ce qui conduira à la formation des ions éthanóate $A^-_{(aq)}$ 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 σ . Donner alors l'expression de σ 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 éthanóïque de concentration molaire en soluté apporté $C_0 = 1,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On souhaite travailler avec une quantité de matière $n_0 = 5,00.10^{-4} \text{ mol}$ d'acide éthanóïque.

- ☛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 $V = 100,0 \text{ mL}$.
- ☞ 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 σ_1 : ➔ $\sigma_1 = \underline{\hspace{2cm}} S.m^{-1}$

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

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

- 7- A l'aide de la ligne « Etat final REEL » du tableau d'avancement, déterminer l'expression de σ_1 en fonction de ξ_F , V , $\lambda(A^-)$ et $\lambda(H_3O^+)$ et en déduire que ξ_F est donné par la relation 1. Préciser les unités de chaque terme.

La constante d'équilibre K° associée à la transformation chimique étudiée est donnée par la relation 2 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^{-1} et C° la concentration molaire standard ($C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$).

- 8- A l'aide de la ligne « Etat final REEL » du tableau d'avancement, montrer que K° est aussi donnée par la relation 3. Préciser les unités de chaque terme.

1	$\xi_F = \frac{\sigma_1 \times V}{\lambda(A^-) + \lambda(H_3O^+)}$
2	$K^\circ = \frac{[A^-]_F \times [H_3O^+]_F}{[AH]_F \times C^\circ}$
3	$K^\circ = \frac{\xi_F^2}{V \times (n_0 - \xi_F) \times C^\circ}$

Le taux d'avancement final τ_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 τ_F en fonction de ξ_F et de n_0 . On appellera 4 cette expression et on précisera les unités de chaque terme.

- 10- *Applications numériques* : $\lambda(A^-) = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(H_3O^+) = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $V = 100 \text{ mL}$; $n_0 = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
Calculer la valeur de ξ_F , K° et τ_F en utilisant les relations 1, 3 et 4. Regrouper les résultats dans la 1^{ère} ligne du tableau bilan à la fin de l'énoncé.

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

Pour cette seconde manipulation, vous disposez toujours de la solution aqueuse S_0 d'acide éthanóïque 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 éthanóïque.

- 11- 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 σ_2 en prenant bien soin de rincer la sonde conductimétrique avec de l'eau puis avec la solution à étudier avant chaque mesure :

→ $\sigma_2 =$ _____

- 12- *Applications numériques* : $\lambda(A^-) = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(H_3O^+) = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $V = 100 \text{ mL}$; $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
Calculer la valeur de ξ_F , K° et τ_F en utilisant les relations 1, 3 et 4. Regrouper les résultats dans la 2^{ème} ligne du tableau bilan à la fin de l'énoncé.

- 13- Les solutions S_1 et S_2 ont été préparées à partir du même acide (l'acide éthanóïque) 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° ? b) La valeur du taux d'avancement final τ_F ?

III- Etude de deux autres acides

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

Comme au paragraphe II.3), nous allons 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 de la même manière que la solution S_2 , puis mesurer leurs conductivités σ_3 et σ_4 en prenant soin de rincer la sonde conductimétrique avec de l'eau puis avec la solution à étudier avant chaque mesure :

→ $\sigma_3 =$ _____ → $\sigma_4 =$ _____

- 14- *Applications numériques* : $\lambda(A^-) = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(H_3O^+) = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $V = 100 \text{ mL}$; $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
Calculer la valeur de ξ_F , K° et τ_F en utilisant les relations 1, 3 et 4. Regrouper les résultats dans la 3^{ème} ligne du tableau bilan à la fin de l'énoncé.

- 15- *Applications numériques* : $\lambda(A^-) = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(H_3O^+) = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $V = 100 \text{ mL}$; $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
Calculer la valeur de ξ_F , K° et τ_F en utilisant les relations 1, 3 et 4. Regrouper les résultats dans la 4^{ème} ligne du tableau bilan à la fin de l'énoncé.

- 16- En comparant certaines lignes du tableau bilan, conclure en répondant aux trois questions suivantes :

- a) La constante d'équilibre K° dépend-elle de l'acide étudié ? Justifier en précisant les valeurs du tableau que vous comparez.
b) Le taux d'avancement final τ_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.

I- La 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 σ et s'exprime en **Siemens par mètre**, de symbole $S.m^{-1}$.

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

$$\sigma = \sum \lambda_{ion} \times [ion]$$

avec : ♦ **[ion]** : concentration en quantité de matière de chaque ion présent (en $mol.m^{-3}$) ;

(Conversion : $1 mol.L^{-1} = 1.10^3 mol.m^{-3}$)

♦ λ_{ion} : conductivité molaire ionique de l'ion considéré à une température donnée : cette valeur est donnée dans des tables en $S.m^2.mol^{-1}$ (voir ci-dessous). Elle indique la capacité de l'ion à transporter des charges électriques ; concrètement, plus cette valeur est grande, plus l'ion transporte facilement des charges électriques en solution.

Cation	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	NH ₄ ⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺
λ_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 ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻		
λ_i	19,86	5,54	7,63	7,81	7,68	7,14	16,00	13,90	4,45		



Cette formule n'est valable que pour des solutions ioniques peu concentrées
(généralement inférieures à $10^{-2} mol.L^{-1}$)



✎ - **EXEMPLE** : Une solution aqueuse de chlorure de sodium ($Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) de concentration en soluté apporté égale à $C = 1,00.10^{-4} mol.L^{-1}$ contient :

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

Or, d'après la table de conductivités molaires ioniques à 25 °C, on a : $\lambda(Na^+) = 5,01.10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$

$\lambda(Cl^-) = 7,63.10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$.

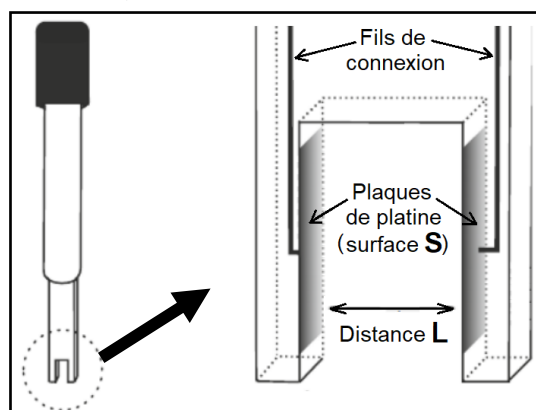
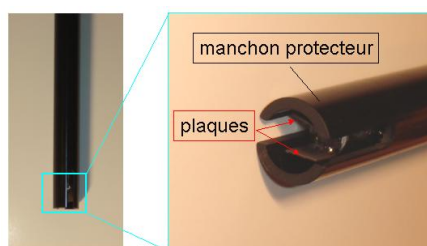
En appliquant la loi de Kohlrausch, on peut calculer la conductivité σ d'une telle solution :

$$\sigma = \lambda(Na^+) \times [Na^+] + \lambda(Cl^-) \times [Cl^-] \quad \Leftrightarrow \quad \sigma = \lambda(Na^+) \times C + \lambda(Cl^-) \times C \quad \Leftrightarrow \quad \sigma = [\lambda(Na^+) + \lambda(Cl^-)] \times C$$

➔ **Application numérique** : $\sigma = [5,01.10^{-3} + 7,63.10^{-3}] \times 1,00.10^{-1}$ soit $\sigma = 1,26.10^{-3} S.m^{-1}$ (1,26 mS.m⁻¹)

II- 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 trop longtemps, la faire tremper dans de l'eau distillée !

» Ne pas trop frotter les plaques de platine platiné !

En appliquant une différence de potentiel entre ces deux plaques, les ions présents en solution migrent d'une plaque à l'autre : un courant d'ions a alors lieu 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 par les relations :

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

Pour accéder à la valeur de σ , 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'intéressera seulement aux variations de la conductivité et non à sa valeur exacte (ce sera le cas dans les dosages conductimétriques), l'étape d'étalonnage ne sera pas nécessaire.

----- Notice simplifiée d'utilisation du conductimètre OCD 218 -----

► Branchements / Mise en fonctionnement

- Prendre une sonde conductimétrique sur la paillasse centrale puis la brancher délicatement et sans forcer à l'arrière de l'appareil (emplacement CELL).
- Mettre en marche l'appareil en appuyant sur le bouton l'écran d'accueil s'allume, avec affichage de l'heure.
- Appuyer sur une des touches du clavier, l'écran de mesure en mode continu apparaît.

► Etalonnage du conductimètre



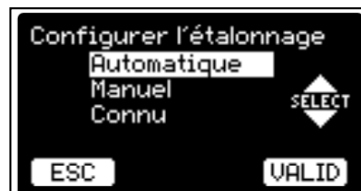
- 1- Appuyer une fois sur la touche **MENU** puis deux fois sur la touche ►



- 2- Aller dans le mode **Réglages** en appuyant une fois sur la touche **SELECT**



- 3- Configurer l'étalonnage en appuyant une fois sur la touche **SELECT**



- 4- Sélectionner le mode **Automatique** à l'aide des touches ▲ et ▼ puis sur la touche **VALID**



- 5- Sélectionner la solution étalon **KCl 0,1 D** à l'aide des touches ▲ et ▼ puis sur la touche **VALID**



- 6- Appuyer une fois sur la touche **MENU** puis une fois sur la touche ◀



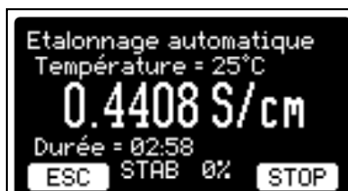
- 7- Préparer l'étalonnage en appuyant une fois sur la touche **SELECT**



- 8- Immerger la cellule conductimétrique dans la solution étalon puis appuyer une fois sur la touche **VALID**



- 9- Régler la **Température d'étalonnage** à 25 °C à l'aide des touches ▲ et ▼ puis sur la touche **VALID**



- 10- L'appareil réalise un réglage pendant 3 minutes ; on peut forcer l'arrêt en appuyant sur la touche **STOP**



- 11- Enregistrer la nouvelle constante de cellule en appuyant sur la touche **VALID**



- Avant d'immerger la sonde conductimétrique dans la solution étalon, rincer celle-ci à l'eau distillée puis l'essuyer délicatement avec du papier Joseph.

- Dans un second temps, plonger directement la sonde conductimétrique dans la solution étalon sans transvaser celle-ci dans un bécher et tenir fermement la sonde.

► Mesure de la conductivité



- 1- Choisir le mode **Mesure** en appuyant une fois sur la touche **SELECT**



- 2- L'appareil mesure, calcule et affiche les valeurs de conductivité en continu.