

TP14 : Mesure d'une constante thermodynamique d'équilibre

CAPACITÉS EXPÉRIMENTALES TRAVAILLÉES :

- Mesurer un volume, une conductance, une conductivité.
- Préparer une solution de concentration en quantité de matière donnée à partir d'une solution de composition connue avec le matériel approprié.
- Utiliser un conductimètre. Étalonner une chaîne de mesure si nécessaire.
- Déterminer une constante thermodynamique d'équilibre.

MATÉRIEL :

Pipettes jaugées (5 mL, 10 mL, 25 mL), fiole jaugée (50 mL), béchers (100 mL ×4), pipette pasteur, conductimètre, dispositif d'agitation, dispositif de chauffage, ordinateur avec logiciel logger Pro, solution d'acide éthanoïque à 0,100 mol·L⁻¹, solution étalon à 1000 μS·cm⁻¹.

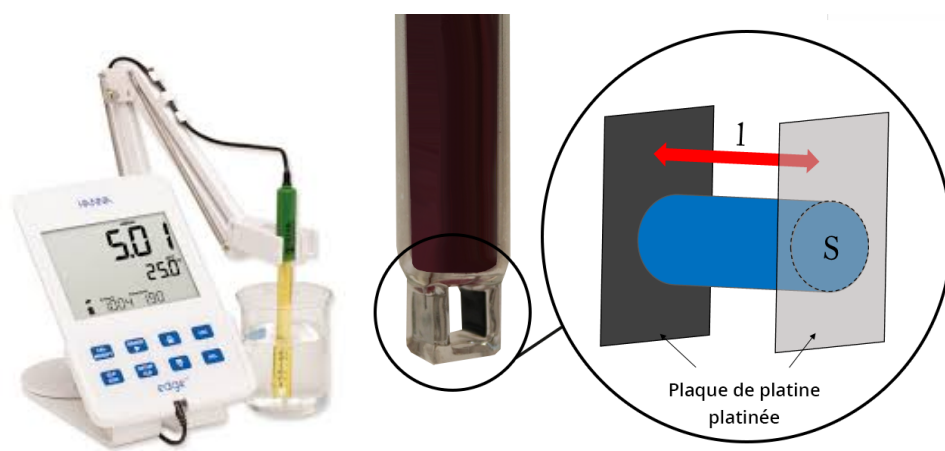
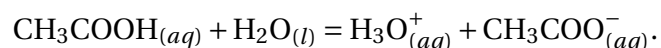


FIGURE 1 – Gauche : conductimètre ; droite : cellule conductimétrique et son schéma

L'**équilibre chimique** d'un mélange dans lequel a lieu une transformation chimique est caractérisé par sa **constante thermodynamique d'équilibre** K° . Cette grandeur chimique est associée à une **équation de réaction** et ne dépend que de la température. Par comparaison du **quotient de réaction** et de la constante d'équilibre, on peut prévoir le sens d'évolution de la transformation chimique.

La constante d'équilibre est une grandeur tabulée, notamment pour les **réactions acide-base** (elle est alors appelée **constante d'acidité** et notée K_a). l'objectif de cette séance est d'apprendre à la mesurer.

La transformation étudiée est celle associée à l'action de l'acide éthanoïque (ou acétique) CH_3COOH sur l'eau, modélisée par la **réaction acide-base** d'équation :



PROBLÉMATIQUE :

Que vaut la constante thermodynamique d'équilibre associée à l'action de l'acide acétique sur l'eau ?

1 Aspects théoriques

1.1 Conductimétrie

La **conductivité électrique** σ (en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, c'est-à-dire en $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) est une grandeur qui mesure la capacité qu'a une solution de conduire l'électricité (par déplacement d'ions).

Une solution très diluée contenant des ions X_i de concentration en quantité de matière $[X_i]$ et de conductivité molaire ionique λ_i a pour conductivité :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i].$$

Il s'agit de la **loi de Kohlrausch**. En général, on se sert de valeurs tabulées de conductivités molaires ioniques et d'une mesure de conductivité pour lier entre elles les concentrations et en déduire une concentration inconnue.

La conductivité se mesure avec un **conductimètre**. Il s'agit en fait d'un **ohmmètre**, qui mesure la **résistance** d'un échantillon de solution situé entre deux plaques conductrices (la **cellule de mesure**), de surface s et séparées d'une distance l . La **conductance** $G = \frac{1}{R}$, qui s'exprime en siemens (de symbole S), est liée à la conductivité par la relation

$$G = \sigma \frac{s}{l}.$$

Comme la cellule est de dimensions fixes, la constante de proportionnalité $\frac{s}{l}$, appelée **constante de cellule** du conductimètre, est supposée connue.

Mesurer la conductivité d'une solution peut être judicieux pour suivre l'avancement d'une transformation si le milieu réactionnel contient des espèces ioniques dont la concentration varie.

1.2 Quotient de réaction et constante d'équilibre

La quantité de matière d'acide acétique pur initialement introduite dans de l'eau est notée n_i . Le volume total de la solution est noté V .

On admet que la transformation étudiée ici atteint rapidement un état d'équilibre chimique. L'avancement final de la réaction correspond donc à un avancement à l'équilibre : $\xi_f = \xi_{eq}$.

Q1. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.

Q2. Écrire le quotient de réaction dans un état quelconque, d'abord en fonction des activités, puis des concentrations, puis de l'avancement.

Q3. Justifier que la constante d'équilibre a pour expression :

$$K^\circ = \frac{1}{C^\circ} \frac{\left(\frac{\xi_{eq}}{V}\right)^2}{\frac{n_i}{V} - \frac{\xi_{eq}}{V}},$$

avec $C^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ la concentration standard.

Q4. Simplifier l'expression de K° en posant $C_i = \frac{n_i}{V}$ et $C_{eq} = \frac{\xi_{eq}}{V}$. Indiquer ce que représentent concrètement C_i et C_{eq} .

Q5. Montrer que la conductivité de la solution à l'équilibre s'écrit :

$$\sigma_{eq} = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-})C_{eq}.$$

Q6. On note $\lambda_{tot} = \lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}$. En déduire que la constante d'équilibre a pour expression :

$$K^\circ = \frac{1}{C^\circ} \frac{\left(\frac{\sigma_{eq}}{\lambda_{tot}}\right)^2}{C_i - \frac{\sigma_{eq}}{\lambda_{tot}}}.$$

2 Aspects expérimentaux

2.1 Protocole 1 - préparation de solutions filles par dilution

À partir de la solution mère d'acide éthanóïque, préparer trois solutions filles de concentrations respectives $0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Attention, il faut absolument utiliser de l'eau distillée pour les dilutions, car les solutions filles doivent contenir uniquement les ions issus de la transformation étudiée. Il faut aussi s'assurer que la verrerie est initialement propre.

2.2 Protocole 2 - mesure de la conductivité des solutions filles

- Prendre la solution fille la moins concentrée. L'ajouter doucement pour garantir une bonne homogénéité.
- Si nécessaire, étalonner la sonde conductimétrique avec les solutions étalon fournies.
- Rincer la sonde conductimétrique à l'eau distillée pour ne pas introduire d'impureté dans la solution fille étudiée.
- Avec le conductimètre, mesurer la conductivité σ_{eq} de la solution fille. Attention, une fois la sonde introduite, il faut attendre un peu afin de s'assurer qu'elle mesure bien une valeur à l'équilibre.
- Répéter l'opération pour les autres solutions (de la moins concentrée à la plus concentrée).

Q7. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la solution K° pour chacune des solutions filles, en faisant attention aux conversions d'unités. Vous présenterez les résultats sous la forme d'un tableau de valeurs. Commenter.

Données à 25°C :

- > conductivité molaire ionique des ions oxonium : $\lambda_{H_3O^+} = 34,97 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$;
- > conductivité molaire ionique des ions éthanóate : $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,10 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

Q8. Proposer un protocole pour tester qualitativement l'influence de la température sur la conductivité de la solution. Le mettre en œuvre et conclure.

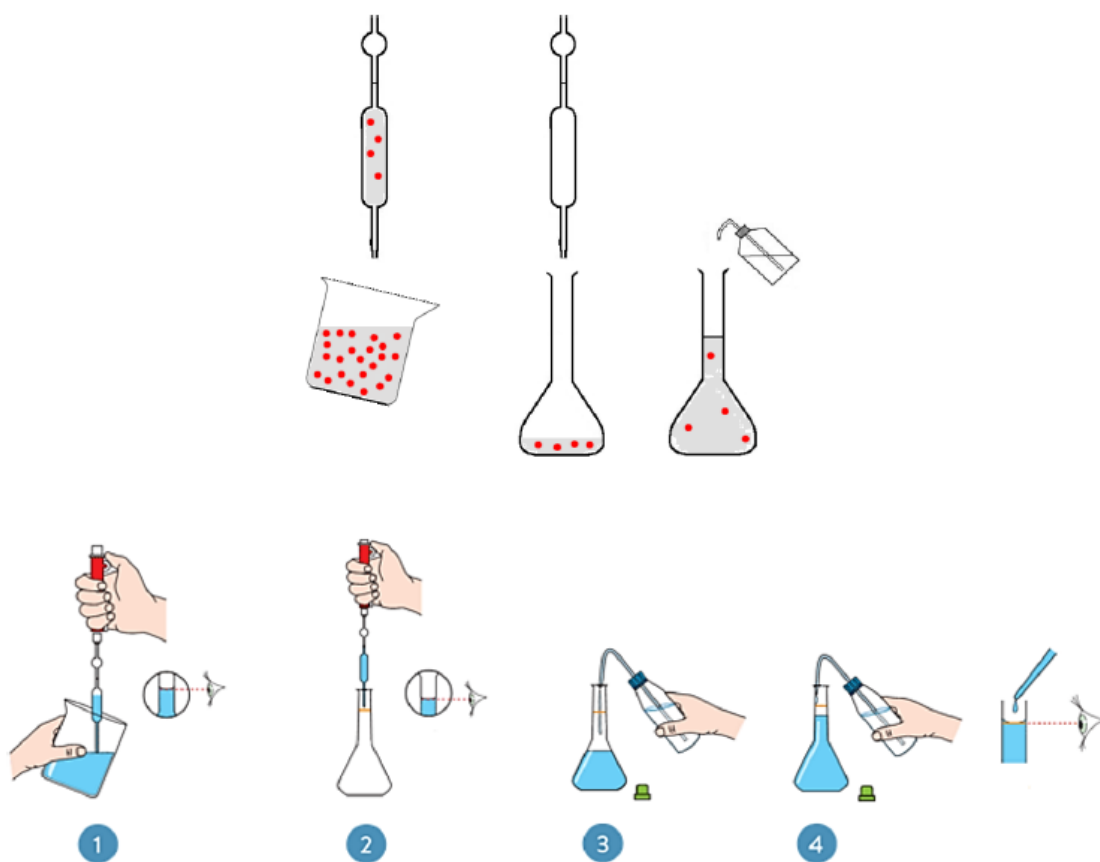
Annexe - préparation d'une solution fille par dilution d'une solution mère

La **dilution** d'une **solution mère** pour obtenir une **solution fille** consiste à passer expérimentalement, par ajout de **solvant**, d'une solution de concentration $C_{mère}$ à une solution moins concentrée de concentration $C_{fille} < C_{mère}$.

Le **facteur de dilution** F est défini par le rapport

$$F = \frac{C_{mère}}{C_{fille}} > 1.$$

Protocole de la dilution :



1. Verser un peu de solution mère dans un bécher (suffisamment pour prélever le volume $V_{mère}$) et prélever, en tenant ce bécher incliné, un volume $V_{mère}$ de cette solution mère à l'aide d'une pipette jaugée de volume $V_{mère}$ munie d'une propipette.

2. Verser ce prélèvement de volume $V_{mère}$ dans une fiole jaugée de volume V_{fille} .

3. Remplir la fiole jaugée aux deux tiers environ avec de l'eau distillée, puis la boucher et l'agiter pour bien homogénéiser la solution.

4. Ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (le bas du ménisque doit être au niveau du trait de jauge), puis boucher la fiole.