LC 20 Titre : Determination des constantes d’équilibre

Présentée par :

Correcteur : date :

**Compte rendu leçon élève**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Bibliographie de la leçon :** | | | |
| **Titre** | **Auteurs** | **Editeur (année)** | **ISBN** |
| **~~[1]~~** ~~Danielle CACHAU-HEREILLAT. Des expériences de la famille Réd-Ox. de Boeck, 2007.~~ Non disponible |  |  |  |
| **[2]** Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PCSI. Dunod, 2016. |  |  |  |
| **[3]** Bruno FOSSET et al. Chimie physique expérimentale. Hermann, 2006. |  |  |  |
| **[4]** Jean-François Le MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. La chimie expérimentale. Chimie générale. Dunod, 2004. |  |  |  |
| **[5]** ~~Tristan RIBEYRE. Chimie PC/PC\* .de Boeck, 2014.~~ Non disponible |  |  |  |
|  |  |  |  |

|  |
| --- |
| **Plan détaillé** |
| Niveau choisi pour la leçon : CPGE (PSI)    Remarque : Relire qq pages de la fiche 8 du livre de A-S avant la leçon, électrode de première espèce, etc p. 55-62 [3]  Le plan se base sur celui de Jules  Prérequis :  Thermochimie (enthalipe libre de réaction, potentiels chimiques)  Eléctrochimie (piles, travail éléctrique)  Réaction acidobasique  Réactions d‘oxydo reduction  Titrage   1. **Expression de la constante d’équilibre** 2. **Détermination à partir de l’enthalpie libre standard de réaction** 3. **Détermination par mesure de quotients réactionnels** 4. **Variation avec la température**   **Introduction**  Ce cours ce situe après avoir vu la thermochimie (on a electrocinétique en prerequis, et permet de lier la thermochimie et l’électrochimie avec ce qui a été vu avant).  La connaissance des constantes d’équilibre est importante pour savoir si une réaction est possible dans des conditions données. De même la connaissance de la composition du système à l’équilibre est importante pour prévoir la rentabilité dans le milieu industriel.  **I) Expression de la constante d’équilibre (5 min)**  **Hypothèse : T et P cte (IMP !!!!)**  **Rappeler que G est une fonction d’état.**  *(rq, en pratique la réaction est monothermeoù si elle ne l’est pas on passe dabord par une réaction monotherme. On a le droit car on travaille sur des fonctions d’état !)*  K° ne dépend que de la température.  Sachant que : **ΔrG = et μi = μi°(T) + RTln(ai)**, ai l’activité du constituant i , on obtient :    De plus, l’**équilibre** est caractérisé par **ΔrG = 0**  **Définition thermochimique de la constante d’équilibre K° : ΔrG° = -RTln(K°)**  **donc**  **Loi de Guldberg et Waage :**  **K° = Qr,eq =**  Cela trace la voie de cette leçon :   * Soit on a accès directement à ΔrG°, on le mesure et on décuit K° * Soit on a accès aux activités à l’équilibre (donc dans le cadre de la chimie des solutions, aux concentrations), et on les utilise pour mesurer Qr,eq   *Transition : commençons par déterminer K° via ΔrG°*    A noter que dG = -Sdt + PdV + SOMME(mu\*dn) (voir début du libre de PC de dunod). On définit nu comme dn/dxsi. Ceci lie simplement l’enthalpie standard de réaction avec les potentiels. Ensuite utiliser référence [5] qui suit en remplaçant -l’affinité par l’enthalpie libre stamdard de réaction. Arriver ainsi à la loi d’action des masses.  Reference : [5 p. 191-193]        **II IDétermination de la cte d’équiilibre à partir de l’enthalpie libre standard de réaction**  Dans cette partie on détermine K° par la mesure de ΔrG°.  Pour cela on considère un système électrochimique à travers la pile de Daniell :  **Diapo : Schéma de la pile**  La pile de Daniell est constituée de deux demi-pile dont les électrodes sont reliées par un circuit électrique contenant un voltmètre et les solutions aqueuses par un pont salin.  ¤ La demi-pile de gauche a pour couple Red-Ox (Zn(s)/Zn2+), elle est constituée d’une solution aqueuse de sulfate de zinc (Zn2+, SO42-) dans laquelle plonge une électrode de zinc.  ¤ La demi-pile de droite a pour couple Red-Ox (Cu(s)/Cu2+), elle est constituée d’une solution aqueuse de sulfate de cuivre (Cu2+, SO42-) dans laquelle plonge une électrode de cuivre.  Expérience 1 : Force électromotrice de la pile de Daniell [1] p. 217 non dispo   * En préparation mettre quelques gouttes d’acide sulfurique dans chaque compartiment pour éviter la formation d’hydroxyde * Devant le jury : Montage sur la paillasse, les électrodes ne sont pas reliées (on mesure la tension à vide)   La réaction globale est l’association des deux demi-réactions :  **Zn(s)+Cu2+(aq) = Zn2+(aq) + Cu(s)**  On a vu en thermodynamique, en utilisant le premier principe et le travail électrique dans un cas réversible, que pour une réaction d’oxydoréduction : (analogie entre la loi de Nernst et et la def de **ΔrG en fonction de Qr )**  **ΔrG = - n F e = - n F(E+- E-) (voir p. 7 et 8 cours éléctrochimie)**  où e est la force électromotrice au borne de la pile **( e = E(Cu/Cu2+) - E( Zn/Zn2+))** et n le nb d’e- échangé lors de la réaction = 2 ici.  **Ainsi ΔrG = ΔrG° + RTln (Qr) = -2 F e° + RTln(Qr)**  Or pour la pile de Daniel les solutions d’ions Zn et Cu ont la même concentration. Donc on a Qr=1 ( les deux solutions ont la même concentration) **au début du fonctionnement**, donc **e = e° = RT**  Expérience 1 : Force électromotrice de la pile de Daniell [1 p. 217] non dispo.   * Devant le jury : Brancher les électrodes à un voltmètre et mesurer la fém., on s’attend à 1,1V = E°(Cu/Cu2+)-E°(Zn/Zn2+) * Devant le jury : Déterminer K°   <https://youtu.be/dFdxfeuXPQ8?t=123> montrer la vidéo. Les solutions sont légèrement acides du à l’acide sulfurique. Selon le Ph il vaut mieux utiliser des gants. Il faudrait accrocher les béchers pour éviter les accidents à une potence. Montrer la Fem mésurée au voltmètre. Incertitudes : lecture voltmètre et concentrations initiales.  On déduit K standard : 3,3 10^36.K>>1 on a une réaction totale.  *Transition : Avoir accés à l’enthalpie libre de réaction n’est pas toujours facile. L’autre méthode, et la plus accessible au fond, consiste à mesurer Qr,eq*  **III- Détermination par mesure de quotients réactionnels**  Nous allons étudier déterminer les constantes d’équilibre de l’acide benzoique. **PhCOOH(s)🡪PhCOOH(aq) qui** est un conservateur alimentaire et est solide à température ambiante.  Plus précisement nous allons déterminer la constante de solubiulité et le pKa de l’acide benzoique.  Or. pour déterminer le quotient réactionnel, il faut mesurer les concentrations des éspèces.  Pour déterminer des concentrations en solution nous pouvons par exemple faire un titrage. Nous allons donc déterminer la constante d’acidité de l’acide benzoique avec un titrage par suivi pHmétrique.  **III.1) Détermination d’une constante d’acidité par titrage pHmétrique**  **Quelle constante d’équilibre déterminer en premier n’est pas clair. Peut être il faut faire l’inverse de que qui est proposé ici. Adapter selon les besoins.**  On commence par préparer une solution contenant de l’acide benzoique. Idéalement, on aurait preárée une solution aqueuse saturée en acide benzoïque, c’est-à-dire qu’il reste de l’acide benzoïque solide qui ne peut plus se dissoudre.   * En préparation : dans bain thermostaté à 25°C, mettre un bécher de 100 mL d’eau et ajouter un excès d’acide benzoïque. **Attendre 30 min minimum** * Pour prélever la solution saturée, mettre un papier filtre plissé au bout de la pipette jaugée. * Devant le jury : Titrage colorimétrique avec BBT. (zone virage PH=6-8) (mettre papier avec une croix en dessous): Solution titrante de soude à 0,1mol/L   Nous prélevons le surnageant de la solution saturée, on le filtre et on le place dans un autre bécher pour le titrer.  Nous allons à la place utiliser un logiciel de simulation de dosages et comme acide simulée l’acide éthanoique (vinaigre) :  [https://physique-chimie.discip.ac-caen.fr/IMG/html/dosage\_titrage.html](http://www.jf-noblet.fr/dosage/) La réaction support est du dosage qu’on aurait eu avec l’acide benzoique est:  **PhCOOH(aq) + HO-(aq) 🡪 Phcoo-(aq) +H2O(l)**  Nous voulons constante d’acidité qui correspond à la réaction :  **PhCOOH(aq) + H2O(l) = Phcoo-(aq) +H3O+(aq)**  Si on écrit le quotient de réaction à l’equilibre nous trouvons (écrire le Qeq d’abord).    **Rq : Il manque les eq dans la formule ci-dessus !~**   * **pH**relié à la concentration en H3O+ par**: pH=log ([H3O+]/C°)**  et pour un couple   acide/base comme PhCOOH/PhCOO-.  A l’equivalence, nous n’avons plus que des ions benzoate. Donc à la d\émi-équivalence, nous avons égaliuté des concentreations entre les ions benzoate et l’acide benzoique. Alors on a l’égalité :  pH = pKa.  On détermine l’équivalence par la méthode de la derivée ce qui nous permet de trouver la démi équivalence (pKa de4,8 pour acide éthanoique). (click droit sur la courbe pour afficher le réticule)  Expérience 2 bis : Détermination du pKa de l’acide benzoïque  **[3]p106**   * Avec la courbe de pH-métrie établie en préparation, repérer le pH à la demi-équivalence * Valeur attendue pH=pKa = 4.2 * Pour que cette méthode fonctionne, il faut qu’il y ai plus d’acide que d’ions H3O+ : cela n’est valide que pour des acides faibles à grande concentration.   Valeur attendue pH=pKa = 4.2 pour l’acide benzoique **à 25 degrés**  Alors Ka = 10^-pH  **Attention**, cette égalité est vraie si le pH initial de la solution est suffisament inferieure au pKa. On prend en général comme régle que pH < pKa – 1 (il faut qu’il y ait plus dácide que de ions H3O+). Ceci justifie en partie pourquoi nous partons d’une solution saturée. C’est bien le cas ici !  Or la solution saturée nous permetra aussi de remonter au produit de solubilité de l’acide benzoique.  **III.2) Détermination d’un produit de solubilité par titrage**  En effet, comme nous avons coexistance de l’acide benzoique solide et aqueux, donc un équilibre.  Ainsi, si la constante de solubilité de l’acide benzoique correrspond à l’équilibre:  **PhCOOH(s) = PhCOOH(aq)**  On obtient, alors, : **Ks = Qr, eq = [PhCOOH(aq)]eq / C°**  Or, avec la courbe précédente nous avons déjà déterminée le volume à l’équivalence ce qui nous donne la concentration d’acide benzoique dans la solution saturée.  Nous pouvons donc écrire directement la valeur de la constante de solubilité  Incertitude, en notant ([OH-] = C0) :  **La valeur tabulée : Kstab =0,0205 à 25°C**  Nous avons ici choisi d’utiliser la pH métrie, mais pour déterminer le produit de solubilité d’un solide ionique qui n’aurait pas de caractère acide, par exemple le sel, on pourrait utiliser un titrage conductimétrique (*réactif titrant nitrate d’argent, ça précipite en chlorure d’argent*).  Ce qui est important est d’avoir un équilibre et accéder aux concentrations des espèces dans cet équilibre.  Nous avons précisé au début de la leçon que une constante d’équilibre ne dependait que de la température. C’est pour cela que l’on a precisé T dans nos mésures. La question qui se pose est comment change une contanted’équilibre avec la température.  **IV) Variation avec la température**  Cette expérience met bien en évidence le fait que Ks(T) augmente avec la température.  De façon général , on a la loi de **Van’t Hoff :**    **[6]**  L’évolution de K° avec la température dépend donc du signe de ΔrH°.  (démontrer ceci, voir <https://en.wikipedia.org/wiki/Van_%27t_Hoff_equation#Equation> il faut préciser que nous sommes dans l’approximation d’ellingham avec deltarS et deltarH independant de T).  Grâce à la loi de Van’t Hoff, on peut donc, prédire le sens d’évolution de une constante d’équilibre en fonction du signe de l’énthalpie standard de réaction.  En effet, si une réaction est endothermique, l’énthalpie standard sera posiive (système reçois de l’énergie) de l’exterieur et alors la constante d’équilibre associée sera croissante avec la température.  A contrario, si la réaction est exothermique, le système dégage de l’energie et alors l’enthalpie standard de réaction sera négative et la constante d’équilibre sera décroissante avec la température.  Vérifions ceci avec l’acide benzoique.  On pourrait montrer ceci avec l’acide benzoïque et l’utilisation d’un béchere thermostaté. Une nouvelle fois, on ferait un dosage pour déterminer la constante de solubilité à differentes températures en utilisant le même protocole que montré precedement.   * On pourrait montrer la droite correspondante et remonter à l’enthalpie standard de réaction. ΔrH° = 22,8 kJ.mol-1 **Positive réaction endothermique.**   La raison pour laquelle on retrouve souvent du sucre au fond des recipients dans les boissons chaudes quand elles refroidissent est que la constante de solubilité du sucre diminue avec la température. Quand la boissons était chaude on a pu dissoudre le sucre dans la boisson, mais quand elle refroidit, le sucre se recristalise et tombe au fond du recipient.  Finalement on peut parler du calcaire, une des rares réactions de dissolution exothermiques (pour enlever le calcaire, moeux vaut utiliser de l’eau froide). (rq NaOH a aussi une dissolution exothermique)  Diapo : solubilité de l’acide benzoïque pour différente température  **[3]p106**  On va déterminer le Ks d’une solution d’acide benzoïque à 10°C, pour cela on va utiliser une solution titrante de soude de concentration 2,0.10-2 mol/L..  Si il y a le tps : On va donc diluer la solution titrante de tout à l’heure  Expérience 2 ter : solubilité de l’acide benzoïque en fonction de la température   * En préparation : déterminer Ks pour 0°C et 50°C , *penser à rincer la pipette de prélèvement si le solide précipite à l’intérieur, et ajouter de l’eau pour que tout soit bien dissous. 🡪* dosage colorimétrique BBT (faire 10°C si y’a du tps, il sera fait devant le jury) * Devant le jury : Si il y a le tps faire dilution de la soude à 0,1mol/L pour avoir concentration 2,0.10-2 mol/L . * Devant le jury : Prendre un point à basse 10°C avec titrage colorimétrique au BBT * Devant le jury : On trace donc ln(Ks) = f(1/T) , en utilisant le point à Tamb et en ajoutant un point à faible température   Dans l’approximation d’Ellingham :    * Déterminer ΔrH° , valeur expérimentale du livre ΔrH° = 22,8 kJ.mol-1 * **Incertitude**   *Rq. Savoir que on a aussi la loi d’harrenius qui ressemble beaucoup en cinétique, par contre l’énergie d’activation et l’enthalpie standard de réaction ne sont pas directement liées.*  **Conclusion :** Au cours de cette leçon on a déterminé les constantes d’équilibre des reactions d’oxydo-réduction, acide-base et dissolution. Il est très important de comprendre que ces constantes ne dependent que de la température. Or une constante d’équilibre nous renseigne sur l’equilibre final qui est important en industrie, pas sur le temps que vas nous prendre d’arriver à cet équilibre ce qui est aussi très important pour estimer le cout et optimiser les réactions chimiques.  L’étude de la cinétique chimique est aussi d’une grande importance et la combinaison de la cinétique et de la thermodynamique que nous avons vu aujourd’hui permet l’optimisation des réactions chimiques. |
|  |

|  |
| --- |
| **Questions posées** |
|  |
| **Commentaires** |
|  |

**Expérience 1** - **Titre :** Synthèse de la caséine

**Référence complète** : http://www.slampert.com/Activites%20pedagogiques/TPONC2.pdf

Équation chimique et but de la manip :

Extraction de la caséine du lait par précipitation

**Modification par rapport au mode opératoire décrit** :

Ajout de 10 mL d’acide acétique glacial dilué dix fois (grossièrement).

Simple lavage sur Büchner à l’eau distillée

**Phase présentée au jury** : Synthèse dans le lait, présentation du produit séché en préparation.

Commentaire éventuel : Ne pas faire le rendement massique.

On trouve une concentration énorme par rapport à la valeur tabulée ( il n’y a pas que la caséine qui précipite+ certainement encore de l’eau malgré passage à l’étuve).

Durée de la manip : 1 minute

**Expérience 2** - **Titre :** Synthèse d’un polymère, le polystyrène, par polyaddition

**Référence complète** : : JFLM 2 Chimie organique expérimentale p 105 (premier protocole, pas celui dans l’agar-agar)

<http://toulouse.udppc.asso.fr/images/pdf/Cahier_de_laboratoire_ONC_2013.pdf>

**Équation chimique et but de la manip** : Synthèse d’un polymère, le polystyrène, par polyaddition.

**Modification par rapport au mode opératoire décrit :**

Montage avec un ballon tricol sur lequel on monte un réfrigérant à air (pour ne pas perdre les vapeurs de styrène lors

de la phase d’ébullition). Ampoule de coulée avec 10 mL de toluène et un thermomètre (Température maintenue

autour de 80°C )

Commentaire éventuel : -Ne pas trop chauffer le ballon, sinon le styrène colle au fond du ballon

**- Bien laver le styrène avant de faire la synthèse (protocole olympiades)**

Durée de la manip : 8 min

**Expérience 3** - **Titre :** Polycondensation du Nylon

**Référence complète** : Le maréchal, La chimie experimentale 2 chimie organique p. 117

Équation chimique et but de la manip : Synthétiser du Nylon, voir le livre pour détails et syrtout voir fiche pour modifications.

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

**Expérience 4**- **Titre :**

**Référence complète** :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

**Expérience 5** - **Titre :**

**Référence complète** :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

|  |
| --- |
| **Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »** |
| **Question posée :**  **Réponse proposée :**  **Commentaires du correcteur :** |