

Détermination de constantes d'équilibre

Niveau : CPGE

Prérequis : Thermochimie (1er et 2nd principe, potentiel chimique, enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ$, déplacement d'équilibre déjà fait), Réaction acidobasique, réactions d'oxydoréduction (titrages)

Message : Le programme met en avant deux méthodes pour déterminer les constantes d'équilibre : un aspect expérimental (en solution aqueuse) et un aspect théorique, par combinaison de constantes d'autres réactions. Aussi souligne-t-il l'importance de pouvoir calculer K à n'importe quelle température

Point programme :

En MPSI, on voit les constante d'acidité, solubilité et les oxydoréduction. Ils doivent être capable de déterminer ses constantes. Mais pas de thermo, c'est en MP/PSI.

Extrait du programme de PSI. A la suite du cours de thermo sur le deuxième principe (et donc du premier aussi)

- **Constante d'équilibre; relation de Van't Hoff. Relation entre $\Delta_r G$, K et Q_r :**

Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction.

Prévoir le sens de réaction à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de K et Q_r .

Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions.

- **État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale :**

Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.

Programme MP :

8.2 Application du second principe à la transformation chimique	
Potentiel thermodynamique ; enthalpie libre d'un système.	Justifier que G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.
Potentiel chimique ; enthalpie libre d'un système chimique.	Citer l'expression de la différentielle de G ; distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées. Définir le potentiel chimique à l'aide de la fonction G et donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.
Notions et contenus	Capacités exigibles
8.1 Application du premier principe à la transformation chimique	
État standard. Enthalpie standard de réaction. Enthalpie standard de changement d'état. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément. Loi de Hess.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques ou de la loi de Hess.
Effets thermiques pour une transformation isobare : - transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Q_p = \sum \Delta_r H^\circ$) ; - transformation chimique exothermique ou endothermique.	Prévoir le sens du transfert thermique entre le système en transformation chimique et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques d'une transformation chimique.
Enthalpie libre de réaction. Enthalpie libre standard de réaction. Relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r ; évolution d'un système chimique. Entropie molaire standard absolue. Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$.	Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à p et T fixées. Prévoir le sens d'évolution à p et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer les grandeurs standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques ou de la loi de Hess. Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction. Interpréter ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.

<p>Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff. Relation entre $\Delta_r G$, K° et Q_r.</p> <p>État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.</p>	<p>Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction. Prévoir le sens d'évolution à p et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de Q_r et K°. Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque. Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions.</p> <p>Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</p> <p>Mettre une œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.</p>
<p>Caractérisation de l'état intensif d'un système en équilibre : nombre de degrés de liberté (variance) d'un système à l'équilibre.</p> <p>Optimisation d'un procédé chimique : - par modification de la valeur de K° ; - par modification de la valeur du quotient réactionnel.</p>	<p>Reconnaître si une variable intensive est ou non un paramètre d'influence d'un équilibre chimique. Recenser les variables intensives pertinentes de description du système à l'équilibre pour en déduire le nombre de degrés de liberté de celui-ci.</p> <p>Identifier les paramètres d'influence et leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels, aspects environnementaux inclus.</p>

Références :

- [1] Danielle CACHAU-HEREILLAT. Des expériences de la famille Réd-Ox. de Boeck, 2007.
- [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.
- [6] John RUMBLE, David LIDE, Thomas BRUNO et al. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2019.

I- Expression de la constante d'équilibre

II- Application de la définition thermodynamique

III- Détermination par mesure de quotients réactionnels

IV- Variation avec la température

Intro :

En chimie on rencontre des constantes d'équilibre dans différents domaines :
acides/Base, thermo ,oxy/réd...

Jusqu'à maintenant la constante d'équilibre K° s'est trouvée être une donnée dans la plupart des problèmes qui a permis de prévoir le sens de la réaction et son état final. Se pose alors une question primordial : comment sont-elles déterminées ?

I- Expression de la constante d'équilibre

Rappels de l'évolution d'équilibre (en fait c'est ce qui a été vu avant ce cours, en thermochimie):

- Critère d'évolution : $dG < 0$ (cela se démontre avec le premier et le second principe :
 - $dH = \delta W' + \delta Q = \delta Q$; ($\delta W'$ travail des autres forces que celles de pression = 0 ici)
 - $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$ où $\delta S_{crée} \geq 0$ soit $TdS - \delta Q \geq 0$Avec égalité dans le cas d'une transformation réversible qui correspond généralement à l'équilibre

D'où $TdS - dH \geq 0$

Soit $d(H-TS) \leq 0$ soit $dG \leq 0$

- On peut aussi exprimer G en fonction de T,P et ξ à l'aide de différentielle :

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G \cdot d\xi$$

A T et P constants, on a donc $\Delta_r G \cdot d\xi \leq 0$

A l'équilibre $\Delta_r G = 0$

-
- G on peut l'exprimer en fonction de T,P et ξ mais aussi T,P et n_i

$$G(T,P,n_i) : dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

$$\text{ou } G(T,P,\xi) : dG = -SdT + VdP + \Delta_r G \cdot d\xi$$

d'où

$$dG = \sum \mu_i \cdot dn_i = \sum \nu_i \mu_i d\xi \text{ (l'avancement ne dépendant pas de l'espèce, } d\xi \text{ peut être sorti de la somme)}$$

$$\& \ dG = \Delta_r G \cdot d\xi$$

D'où $\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i$

Comme par ailleurs (admis) : $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$

$$\text{On a donc } \Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i [\mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)] = \sum \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \cdot \sum \ln(a_i^{\nu_i}) = \sum \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \cdot \ln(\prod a_i^{\nu_i})$$

d'où

$$\boxed{\Delta_r G(T,P,\xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r)}$$

A l'équilibre chimique: $\Delta_r G = 0$, on a donc $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(Q_{r,eq})$ où $Q_{r,eq} = K^\circ$

On retrouve l'expression de cette constante vu en première année.

On peut constater que $Q_{r,eq}$ ne dépend que de la température par construction, c'est la constante d'équilibre thermodynamique, on la note $K^\circ(T)$.

Donc finalement $\Delta_r G(T, P, \xi) = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right)$

Commençons par redonner deux définitions de la constante d'équilibre que l'on a rencontrées jusqu'ici :

[5]p192

-> En première année, **Loi de Guldberg et Waage** :

$$K^\circ = Q_{r,eq} = \prod_i (a_{i,eq})^{\nu_i}$$

-> En **Thermochimie**, lorsqu'on a travaillé sur le critère d'évolution, on a travaillé sur l'enthalpie libre et on a démontré qu'elle pouvait s'exprimer en fonction des potentiels chimiques

$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$ et $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$ (admis), d'où

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i [\mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)] = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \cdot \sum_i \nu_i \ln(a_i^{\nu_i}) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \cdot \ln(\prod_i a_i^{\nu_i})$$

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r)$$

On a vu qu'à l'équilibre chimique: $\Delta_r G = 0$, on a donc $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(Q_{r,eq})$ où $Q_{r,eq} = K^\circ$ [On retrouve la constante d'équilibre définie par la loi de Guldberg et Waage] On peut constater que $Q_{r,eq}$ ne dépend que de la température par construction, c'est la constante d'équilibre thermodynamique, on la note $K^\circ(T)$.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$$

$$\text{Soit } K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$$

➤ a_i l'activité du constituant i :

Activité du constituant dont l'expression dépend de l'état physique (Dans le cas d'espèces en solution, l'état de référence utilisé est le soluté à la concentration 1,0 mol/L mais se comportant comme dans une solution infiniment diluée, à la pression standard).

➤ Avoir en tête la Démo pour en arriver là : $dG = \sum_i \mu_i \cdot dn_i = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi$ (l'avancement ne dépend pas de l'espèce, $d\xi$ peut être sorti de la somme)

$$\& dG = \Delta_r G \cdot d\xi$$

$$\text{D'où } \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

On voit donc que l'on peut exprimer la constante d'équilibre de deux façons, une en fonction des concentrations des espèces à l'équilibre et l'autre grâce aux données thermodynamiques. Cela trace la voie de cette leçon :

- Soit on a accès directement à $\Delta_r G^\circ$, on le mesure et on déduit 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 $Q_{r,eq}$

Transition : commençons par déterminer K° via $\Delta_r G^\circ$

II- Application de la définition thermodynamique

MANIP sur internet :

<https://chemdemos.uoregon.edu/demos/Electrochemical-Cells-Computer-Simulation-Concentration-Cells-Nernst-Cells>

<https://pages.uoregon.edu/tgreenbo/voltaicCellEMF.html>

ATTENTION : Zn à droite et Cu à gauche ! (on prend des concentrations à 0,1 mol/L)

Dans cette partie on détermine K° par la mesure de $\Delta_r G^\circ$.

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 ($\text{Zn(s)}/\text{Zn}^{2+}$), elle est constituée d'une solution aqueuse de sulfate de zinc (Zn^{2+} , SO_4^{2-}) dans laquelle plonge une électrode de zinc.
- La demi-pile de droite a pour couple Red-Ox ($\text{Cu(s)}/\text{Cu}^{2+}$), elle est constituée d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (Cu^{2+} , SO_4^{2-}) dans laquelle plonge une électrode de cuivre.

On explique le schéma et les demi réactions. Montrer l'importance du pont salin pour permettre l'échange de charge (par migration des ions, en général c'est un gel pour éviter l'écoulement mais permettre la migration, en général c'est K^+ , NO_3^- [5]p266).

Les potentiels standard, nous montre que l'oxydant le plus fort est le Cu^{2+} , c'est donc lui qui va venir réduire le zinc.

On en déduit l'expression de la pile. Faire le schéma de la pile en dessous. On en déduit aussi le sens de parcours des électrons. Le Cu^{2+} capte les électrons, ils partent donc de l'électrode de zinc vers celle de cuivre. Le courant va donc du cuivre au zinc.

Expérience 1 : Force électromotrice de la pile de Daniell

- En préparation mettre quelques gouttes d'acide sulfurique dans chaque compartiment [1]p217 pour éviter la formation d'hydroxyde
- Devant le jury : Montage sur la paillasse, les électrodes en sont pas reliées

La réaction globale est l'association des deux demi-réactions :

$\text{Zn(s)} = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \quad \Delta_r G^\circ = 2FE^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ (on a montré qu'en thermodynamique de l'oxydo-réduction que pour une demi-éq redox dans le sens de l'oxydation $\Delta_r G^\circ = nFE^\circ$)

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- = \text{Cu(s)} \quad \Delta_r G^\circ = -2FE^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$

$\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$

$\Delta_r G^\circ = 2.F.[E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})] = -2FE$ où ($e = E^+ - E^- = E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$)

Pourquoi ? cf [5] p.255 +269

Analogie entre la loi de Nernst : $E = E^\circ + (RT/nF) \cdot \ln(a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}})$

et le fait que $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}})$

Et de plus $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r)$ or pour la pile de Daniell, vous notez que nous avons choisis les concentrations égales on a donc $Q_r = 1$ au début du fonctionnement

donc $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ$ or $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$ donc $K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT)$

et on sait que $\Delta_r G^\circ = -2FE^\circ$ d'après Redox donc $K^\circ = \exp(-2FE^\circ/RT)$

Afin de déterminer K° on a juste à mesurer la tension aux bornes de la pile

$$e = e^\circ = RT \frac{\ln(K^\circ)}{2F}$$

Expérience 1 : Force électromotrice de la pile de Daniell (monter devant le jury)

[1]p217

- Devant le jury : Brancher les électrodes et mesurer la fém., on s'attend à 1,1V
- Devant le jury : Déterminer K°

Commenter le résultat : $\Delta_r G^\circ$ est négatif, évolution dans le sens direct. Thermodynamiquement, la réaction est *quantitative, c'est ce que l'on attend d'une pile.*

Transition : L'autre méthode, et la plus accessible au fond, consiste à mesurer $Q_{r,eq}$

III- Détermination de constante d'équilibre par mesure de quotients réactionnels

Remarque :

Pour la petite histoire, Guldberg et Waage étaient beau-frères et Norvégien. La loi date de 1864.

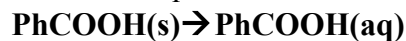
Pour mesurer les concentrations, on va faire des dosages, il existe deux types de dosages : destructifs (titrage, repose sur une réaction chimique) et non destructifs (repose sur un étalonnage)

1) Mesure d'une constante de solubilité par titrage

[3]p106

Acide benzoïque est un conservateur alimentaire, quel est la quantité de matière de ce conservateur que nous pouvons dissoudre dans un litre d'eau ?

- On va ici voir cette méthode à travers la détermination du produit de solubilité de l'acide benzoïque K_s .



$$K^\circ = [\text{PhCOOH}_{\text{aq}}]_{\text{eq}}$$

- Pour cela nous avons 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. On est donc à l'équilibre, et déterminer la concentration en acide benzoïque de cette solution donnera accès à $Q_{r,\text{eq}} = K^\circ$

→ Pour déterminer la concentration en solution de l'acide benzoïque (acide faible, $pK_a=4,2$ on va le titrer par une solution de soude (base forte) Méthode destructive

Faire le tableau d'avancement :



C0.V	0	0	excès	initialement
C0.V-C.V _{eq}	0	0	excès	équivalence

$$K_s = Q_{r,\text{eq}} = [\text{PhCOOH(aq)}]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-] \cdot V_{\text{eq}} / C_0$$

Utilisation de DOZZZAQUEUX : Bêcher : $V=20\text{mL}$ acide benzoïque de concentration en acide benzoïque $0,0205 \text{ mol/L}$ // Burette : $V=25\text{mL}$ et $C=10^{-1} \text{ mol/L}$
On trouve $V_{\text{eq}} = 4,1 \text{ mL}$

Expérience 2 : Détermination du K_s de l'acide benzoïque

[3]p106

- 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 ??**
- En préparation : préparer la solution de soude
- En préparation : titrage de la solution saturée avec suivi pH-métrie → noter T° avant de faire le prélèvement.
- Pour prélever la solution saturée, mettre un papier filtre plissé au bout de la pipette jaugée. Si il y a des grains qui précipitent pas grave, les remettre dans le bécher que l'on va titrer et rajouter de l'eau pour les solubiliser.
- Devant le jury : Titrage colorimétrique avec BBT.

Incertitude, en notant ($[\text{OH}^-] = C_0$) :

$$\Delta K_s = K_s \sqrt{\left(\frac{\Delta C_o}{C_o}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_o}{V_o}\right)^2}$$

On compare à $K_s=0,0205$ à 25°C (Peu soluble, c'est bien en accord avec la théorie, le groupe benzène ..)

On a déterminé la constante de solubilité de l'acide benzoïque en réalisant un titrage pH-métrique.

L'acide benzoïque étant une espèce acide, une autre constante d'équilibre va nous intéresser. Intéressant de savoir quel est l'acidité de ce conservateur.

2) Mesure d'une constante d'acidité

On va pouvoir déterminer une autre constante de réaction que nous avons rencontré, la constante d'acidité de l'acide benzoïque :

Dans l'eau l'acide benzoïque se dissocie selon

$\text{PhCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{PhCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_a = \text{constante}$ d'équilibre de la réaction de dissociation

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PhCOO}^-]}{[\text{PhCOOH}].C^\circ}$$

Si on utilise la loi de Henderson :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{PhCOO}^-]}{[\text{PhCOOH}]}$$

On peut donc déterminer la constante d'acidité du couple acide benzoïque/ion benzoate.

Lors d'un titrage pH-métrique, **lorsque les deux concentrations sont égales (à la demi-équivalence), $\text{pH} = \text{p}K_a$**

On peut donc déterminer la constante d'acidité d'un couple, grâce à un titrage acido-basique :

Expérience 2 bis : Détermination du $\text{p}K_a$ de l'acide benzoïque

[3]p106

- Avec la courbe de pH-métrie établie en préparation, repérer le pH à la demi-équivalence
- Valeur attendue $\text{pH} = \text{p}K_a = 4,2$
- Pour que cette méthode fonctionne, il faut qu'il y ait plus d'acide que d'ions H_3O^+ : cela n'est valide que pour des acides faibles à grande concentration

Cette méthode de détermination de la constante est destructive, et on utilise en plus de la soude, on peut déterminer la constante d'acidité d'une autre manière, **non destructive**, en utilisant la loi de Kohlrausch et en réalisant une mesure de la conductivité de la solution (le faire si on a le temps)

DIAPO : Détermination de la constante d'acidité de l'acide benzoïque par une mesure conductimétrique

$\text{PhCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{PhCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_a =$ **constante** d'équilibre de la réaction de dissociation

C_0 excès 0 0
 $C_0(1-\alpha)$ $C_0.\alpha$ $C_0.\alpha$ EQUILIBRE

$$K_a = K_a = \frac{C_0.\alpha^2}{1-\alpha}$$

La conductivité du aux ions benzoate et oxonium s'écrit :

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{PhCOOH}} &= \lambda^\circ(\text{phCOO}^-)[\text{PhCOO}^-] + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)[\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= C_0.\alpha * [\lambda^\circ(\text{phCOO}^-) + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)]\end{aligned}$$

Don en fait en mesurant la conductivité de la solution j'ai accès la constante de dissociation et donc j'ai accès à la constante d'acidité

$$\alpha = \frac{\sigma_{\text{PhCOOH}}}{C_0 * [\lambda^\circ(\text{phCOO}^-) + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)]} \text{ puis } K_a = \frac{C_0.\alpha^2}{1-\alpha}$$

Exp: Prendre une solution d'acide benzoïque à 10⁻² mol/L, à 25°C, il faut dissoudre 0,12 g d'acide benzoïque. C'est bon on est largement en dessous de la solubilité

Transition :

On a dit au début de la leçon que la constante d'équilibre ne dépendait que de la température. Voyons comment pouvons nous jouer sur la valeur de la constante d'équilibre en modifiant la température. Paramètre que l'on peut modifier facilement en chimie. Contextualiser avec le fait que l'acide benzoïque est un conservateur, il peut être intéressant de voir comment évolue la solubilité en fonction de l'évolution de la température, si le produit est voué à être chauffé ou à aller au frigo.

IV- Variation avec la température

On va donc toujours s'intéresser à la constante de solubilité de l'acide benzoïque et voir comment elle évolue avec la température.

La dépendance de K(T) peut s'étudier avec la loi de van't Hoff (valable dans l'approximation d'Ellingham : ($\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de T (vrai sur une certaine plage de T))

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2},$$

On peut remonter à $\Delta_r H^\circ$ par mesure de la pente de $\ln K$ en fonction de T dans le cas de l'acide benzoïque. On montre la courbe et on ajoute le point pris avant. On en déduit $\Delta_r H^\circ$ en multipliant la pente par $R \cdot T^2$

Grâce à la loi de Van't Hoff, on peut donc, connaissant K° pour différentes températures, déterminer la valeur de l'enthalpie standard de réaction et savoir si la réaction est endo ou exothermique et qu'elle est l'énergie consommée ou dissipée.

Pour cela nous allons réaliser le même titrage que précédemment mais à différentes températures :

Diapo : solubilité de l'acide benzoïque pour différentes températures

[3]p106

Expérience 2 ter : solubilité de l'acide benzoïque en fonction de la température

- En préparation : déterminer K_s 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, sinon juste prélever la solution)

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}.$$

Dans l'approximation d'Ellingham :

- Devant le jury : Prendre un point à basse 10°C avec titrage colorimétrique au BBT
- Devant le jury : On trace donc $\ln(K_s) = f(1/T)$, en utilisant le point à T_{amb} et en ajoutant un point à faible température. La pente = $-\Delta_r H^\circ/R$ donne accès à $\Delta_r H^\circ$
- Déterminer $\Delta_r H^\circ$, valeur expérimentale du livre $\Delta_r H^\circ = 22,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- **Incertitudes : cf Excel**

La valeur étant positive la réaction est endothermique, elle nécessite un apport de chaleur. Plus on apporte de la chaleur mieux l'acide benzoïque va se dissoudre, ceci est en accord avec les observations expérimentales.

Rq: Si $\Delta_r H^\circ = 0$, l'expérimentateur ne pourra pas jouer sur la température pour modifier la constante de solubilité.

Conclusion : Au cours de cette leçon on a déterminé de nombreuses constantes d'équilibre, on a vu qu'elles ne dépendaient que de la température ! L'acide benzoïque est un conservateur. En augmentant la température on peut augmenter sa dissolution mais d'autres méthodes comme l'utilisation de solvant tel le glycérol dans les crèmes (cosmétiques) permettent d'augmenter sa dissolution.

Si ces grandeurs thermodynamiques renseignent sur l'état d'équilibre atteint, comment celui-ci est-il atteint ? En combien de temps ? Cette étude relève de la cinétique chimique.