

LC20 : Détermination de constantes d'équilibre

Mai 2021

Niveau : CPGE 2ème année

References

[1] Enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque, p.106, Fosset

Prérequis

- Thermochimie, loi de Hess
- Définition du quotient réactionnel
- Principe d'un titrage
- Loi de Kolraush
- solubilité
- acide/base

Manip

- Détermination du K_A de l'acide acétique par conductimétrie, Fosset, p.53
- Enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque, p.106, Fosset (faire 4 températures différentes).

Introduction

Lors de toutes les réactions étudiées depuis le lycée on étudie les constantes d'équilibre de la réaction. On les retrouve dans des tables. Cependant, on peut se demander comment on peut y avoir accès. C'est ce que nous allons aborder au cours de cette leçon. Et tout d'abord on va faire quelques rappels sur cette grandeur particulière.

1 Importance de la constante d'équilibre

1.1 Loi de Guldberg et Waage

Calcul p.192 Ribeyre (livre rose PC)

On a une réaction de la forme :

$$\sum \nu_i A_i = 0$$

Avec ce que nous connaissons de la thermochimie, on a :

$$\Delta_r G = \sum \mu_i(P, T) \nu_i$$

avec ν_i le coefficient stoechiométrique algébrique.

On connaît également : $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$. Ainsi en remplaçant, on trouve:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

A l'équilibre, d'après le critère d'évolution, on a : $\Delta_r G = 0$, alors on trouve : $\Delta_r G^0 + RT \ln Q = 0$.

A l'équilibre, on sait que le quotient réactionnel tend vers une constante d'équilibre qui ne dépend que de T.

$$Q_{eq} = K^0(T)$$

C'est la loi de Guldberg et Waage. On peut alors écrire :

$$K^0(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

On peut donc conclure de cette équation que l'on peut déduire la constante de réaction des enthalpies libre standard de réaction.

De plus on voit qu'à l'équilibre, la composition du système dépend uniquement de la constante d'équilibre thermodynamique.

Le premier rôle de celle-ci est de remonter à la composition du système à l'équilibre.

1.2 Sens d'évolution d'une réaction

Avec la thermochimie, on a le critère d'évolution qui s'écrit : $\Delta_r G d\xi \leq 0$. DE plus on peut réécrire : $\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q}{K^0(T)}\right)$. Ainsi, on regarde suivant le signe de $\Delta_r G$ comment sont Q et K^0 , et dire si on est à l'équilibre ou en sens direct.

Un deuxième rôle de K^0 est de connaître le sens d'évolution de la réaction.

1.3 Détermination de constante à l'aide de table

On vient de trouver une expression de la constante d'équilibre

$$K^0(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

en fonction de l'enthalpie libre standard de réaction.

Or lors du cours de thermochimie, on a pu voir la relation suivante : $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - \Delta_r S^0(T)T$.

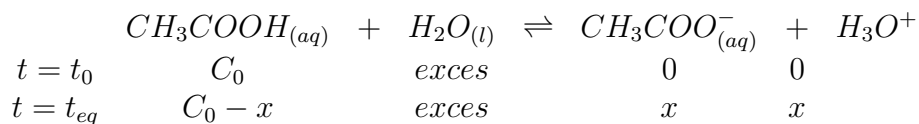
On rappelle la loi de S pour trouver $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$. Les valeurs de l'enthalpie standard de formation et l'entropie standard de formation sont tabulées. Cela nous permet de remonter à la constante d'équilibre thermodynamique en utilisant les tables.

Ex : Réaction du vinaigre sur l'eau, on calcule à l'aide des tables la constante de réaction.

On ne peut pas toujours avoir accès à ces valeurs tabulées. On peut alors déterminer expérimentalement la valeur de ces constantes d'équilibre. Nous allons voir comment faire autour de deux exemples.

2 Détermination de la constante d'acidité de l'acide éthanoïque

2.1 Théorie



Alors, la constante d'acidité est :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{eq}[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}C^0} = \frac{x^2}{(C_0 - x)}$$

La loi de Kohlrausch nous dit que : $\sigma = (\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{CH_3COO^-}^0)x$

Si on élimine x dans l'équation de KA grâce à la loi de Kohlrausch, on peut tracer une droite :

$$\left(\frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{CH_3COO^-}^0}\right)^2 = K_A C^0 \left(C_0 - \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{CH_3COO^-}^0}\right)$$

. La pente est donc la constante d'acidité.

On fait donc varier la concentration initiale lors de la préparation.

Lors de la présentation, on effectue la mesure de la conductivité pour une valeur de concentration. On trace alors la droite en direct et on détermine le K_A

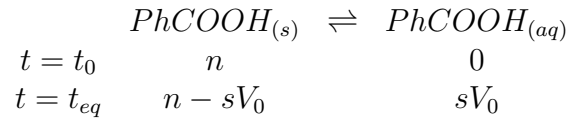
La valeur tabulée est : $pK_A = 4,8$ à 25 degré.

Transition : On vient de déterminer une constante d'équilibre à l'aide des propriétés de conductivité des ions intervenant dans la réaction. On va étudier dans un deuxième exemple une autre méthode.

3 Détermination du produit de solubilité de l'acide benzoïque

3.1 Théorie

La réaction de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau est :



La constante d'équilibre s'écrit : $K_s = \frac{[PhCOOH]_{equilibre}}{C^0} = \frac{s}{C^0}$ On cherche alors à trouver s. On peut y remonter par un titrage.

3.2 Mesure expérimentale

On titre l'acide benzoïque par de la soude. On a alors : $s = \frac{[OH]V_{eq}}{V_0}$. On réalise ce titrage par colorimétrie avec du rouge neutre.

La valeur du Ks tabulée est : $2,4 \times 10^{-2}$. (Penser à vérifier).

On réalise le titrage en direct pour la valeur à température ambiante, faire dans un bain thermostaté à 25 degré de manière à ne pas avoir une dépendance en température. Il faut l'avoir fait en préparation pour 4 températures différentes

Je ne suis pas persuadée d'avoir le temps de faire van't Hoff

Conclusion

Il existe d'autres méthodes expérimentales pour déterminer une constante d'équilibre. On a pu voir son importance, elle permet d'avoir accès à la composition finale du système ainsi qu'au sens d'évolution du système. C'est quelque chose d'essentiel en industrie. Cela permet en industrie de savoir comment influencer la réaction pour avoir ce que l'on veut à la fin (ouverture sur l'optimisation/stratégie de synthèse).