




LC20 : Détermination de constantes d'équilibre

Prérequis :

—
—
—
—

Niveau : CPGE

Bibliographie :

-  *Chimie PC - Hprepa*, A. Durupthy [1]
-  Conductivité molaire ionique Wikipédia [2]
-  *Chimie générale expérimentale*, J. Piard [3]

[1] Chapitre 4 pour la leçon p99, [3] pour des rappels sur la conductivité.

Rapports de jury :

2017 : *Extrait rapports*

Table des matières

1	Constante d'équilibre	2
1.1	Loi de Guldberg et Waage	2
1.2	Sens d'évolution d'une réaction	2
2	Détermination expérimentale de $K^\circ(T)$	3
2.1	Mesure de $\Delta_r G^\circ(T)$	3
2.2	Mesure de quotient réactionnel	3
3	Idées de manipulations :	5
3.1	Pile Daniell	5
3.2	Quotient réaction de l'acide éthanoïque	5
4	Remarques et questions	6
5	Compléments et programme	7

Introduction

La mesure de constantes d  quilibre est importante pour savoir quelles réactions peuvent avoir lieu dans un système donné, et la composition du système à l  quilibre.

Proposition de plan :

1 Constante d  quilibre

1.1 Loi de Guldberg et Waage

Prérequis : Thermochimie

Nous savons grâce au cours de thermochimie que :

$$\star \Delta_r G(T, P) = \sum_i \nu_i \mu_i(T, P) \text{ et } \mu_i(P, T) = \mu_i^\circ(T) RT \ln(a_i)$$

avec ν_i le nombre stoechiométrique algébrique.

$$\star \text{ En utilisant ces deux équations on trouve : } \Delta_r G(T, P) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r)$$

Vous savez grâce au deuxième principe de la thermodynamique que à l  quilibre $\Delta_r G(T, P) = 0$, on trouve alors :

$$\star Q_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = K^\circ(T) \quad \text{Loi de Guldberg et Waage}$$

Cette équation traduit le fait qu      l  quilibre, le quotient réactionnel (qu  on note Q_{eq}) tend vers une constante thermodynamique, $K^\circ(T)$, qui s  appelle **constante d  quilibre standard** et qui ne dépend que de la température. Il s  agit de la **Loi de Guldberg et Waage**.

La composition du système dépend uniquement de cette **constante d  quilibre standard**, donc en connaissant cette dernière on peut remonter à la composition du système à l  quilibre.

1.2 Sens dévolution d  une réaction

On peut donc réécrire l  expression de l  enthalpie libre :

$$\star \Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ(T)}\right)$$

Et que, toujours en utilisant le deuxième principe de la thermodynamique, on a le sens dévolution spontané d  un système :

$$\star \Delta_r G d\xi \leq 0$$

Diapo : Montrer le sens dévolution en fonction du signe de $\Delta_r G$ sur une slide, sur l  autre fait le lien avec Q et K

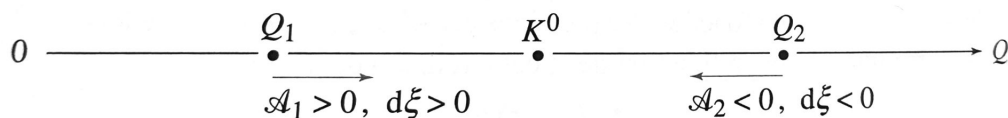


FIGURE 1 – Ce que j’aimerais montrer sur le diapo

Nous pouvons donc en déduire que si on connaît $K^\circ(T)$ il est possible de prédire dans quel sens évolue le système.

Transition : En s’appuyant sur la loi de Guldberg et Waage, conclure que pour connaître $K^\circ(T)$ on a deux moyens :

Avoir accès aux concentrations à l’équilibre et donc à Q_{eq} ou bien mesurer $\Delta_r G^\circ(T)$.

2 Détermination expérimentale de $K^\circ(T)$

2.1 Mesure de $\Delta_r G^\circ(T)$

Prérequis : Pile Daniell

Revenons sur une pile que vous connaissez bien, la pile Daniell.

Diapo : Montrer une pile Daniell avec la réaction aux électrodes

   Pour une réaction rédox : $\Delta_r G = -nFe$ et $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r) = -nFe^\circ + RT \ln(Q_r)$

   $Q_r = 1$ dans notre cas car on a mis les mêmes concentrations dans les b  chers.

Au début du fonctionnement, on a donc $e = e^\circ = \frac{RT \ln(K^\circ(T))}{2F}$ (ou bien exprimer K plus logique)

Manip : Mesure de la fem d’une pile Daniell, on s’attend à 1.1V, faire le calcul ensuite.

Si on ne trouve pas   a, on inverse les b  chers

Transition : Cependant c’est compliqué de mesurer comme cela des constantes d’équilibres : on pr  f  rera étudier directement l’état d’équilibre en mesurant Q_r .

2.2 Mesure de quotient réactionnel

Prérequis : Réactions acido basiques

Prérequis : Loi de Kolrausch

   $K_A^\circ(T) = \frac{[H_3O^+]_{eq}[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}C^\circ} = \frac{x^2}{(c_i - x)C^\circ}$

   Loi de Kolrausch : $\sigma = (\lambda_{H_3O^+}^\circ + \lambda_{CH_3COO^-}^\circ) x$

	$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
$A\ t=0$	c_i	<i>excès</i>	0	0
$A\ t_{�q}$	$c_i - x$	<i>excès</i>	x	x

FIGURE 2 – Tableau d’avancement de la dissociation de l’acide  thano ique dans l’eau

Les valeurs de conductivité molaire ioniques sont données dans [2].

$\lambda_{H_3O^+}^\circ = 34,965\text{ mS.m}^2/\text{mol}$ et $\lambda_{CH_3COO^-}^\circ = 4.1\text{ mS.m}^2/\text{mol}$

Finalement, on obtient :

  $\left(\frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+}^\circ + \lambda_{CH_3COO^-}^\circ} \right)^2 = \left(c_i - \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+}^\circ + \lambda_{CH_3COO^-}^\circ} \right) C^\circ K_A^\circ(T)$ et si on trace le membre de gauche en fonction du membre de droite, on obtient une droite justement de coefficient directeur $K_A^\circ(T)$.

Manip : On réalise une solution d’une certaine concentration, et on mesure sa conductim trie.

Conclusion :

Message important : les grandeurs mesurées ne dépendent que de la température et on n’a pas parlé de cinétique : vitesse d’évolution vers l’équilibre.

3 Idées de manipulations :

3.1 Pile Daniell

Objectif : Montrer le fonctionnement de la pile Daniell et mesure de sa fem.

produits	matériel
Solution de sulfate de cuivre à 0,1mol/L	2 lames de zinc
Solution de sulfate de zinc à 0,1mol/L	2 lames de cuivre
	2 ponts salins
	une LED
	2 multimètres

En préparation :

- ✓ Verser 50mL de sulfate de cuivre dans deux b  chers.
- ✓ Verser 50mL de sulfate de zinc dans deux b  chers.
- ✓ Plonger une lame de zinc dans chaque b  cher contenant du sulfate de zinc et une lame de cuivre dans chaque b  cher contenant du sulfate de cuivre
- ✓ Penser à tout fixer avec des potences, des petites pinces et des noix
- ✓ Brancher les piles en série + sur - de chaque pile et laisser deux fils libres aux extrémités pour brancher la LED
- ✓ Souvent la LED ne permet de laisser passer le courant que dans un sens donc si l'un ne marche pas essayer l'autre
- ✓ Mettre un fil aussi entre les deux piles pour faire la mesure de la fem, en y mettant un voltmètre.
- ✓ En préparation on a trouvé 1,07V ce qui n'est pas si loin de 1,1V attendu

En direct :

- ✓ Brancher la LED et montrer que ca fait de la lumière
- ✓ Débrancher la LED et mesurer avec un voltmètre la fem d'une pile

3.2 Quotient réaction de l'acide   thano  ique

Objectif : Montrer que le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre à l'équilibre.

Produits	Matériel
acide acétique 1 mol/L	b��cher thermostaté

En préparation :

- ✓ On met 20mL d'eau distillée dans le b  cher thermostaté    25  C.
- ✓ On remplit une burette d'acide acétique.
- ✓ On verse le contenu de la burette mL par mL et on mesure la conductivité.

En direct :

- ✓ On mesure la conductivité d'une des solutions.
- ✓ On prépare une solution dans une fiole jaugée ?

4 Remarques et questions

Remarques :

Questions :

Préparation pour les questions

:



5 Compléments et programme

7. Application du second principe à une transformation chimique	ues alliages métalliques.
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 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 partir des tables de données thermodynamiques. 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.
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 . ��noncer 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

   Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, 2013

36

<http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr>

FIGURE 3 – Programme de PSI

<p>��tat final d'un système : ��quilibre chimique ou transformation totale.</p>	<p>d'autres réactions.</p> <p>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.</p> <p>Mettre en 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 physico-chimique : variance, nombre de degrés de liberté 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.</p> <p>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 : �� partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels, aspects environnementaux inclus.</p>

FIGURE 4 – Programme de PSI