

Détermination de constantes d'équilibre

Niveau : CPGE (MP)

Prérequis : équilibre chimique, enthalpie libre de réaction, réactions acido-basiques, piles, titrages, spectrophotométrie

Biblio : Tout-en-un Chimie MPSI et MP, Cachau redox, Porteu de Buchère, Fosset chimie physique

Expériences : pile Daniell, acide benzoïque (Fosset), pKa BBT par spectro, avoir thermomètre

Intro : en chimie on rencontre des constantes d'équilibre dans de nombreux domaines (thermochimie, électrochimie, réactions acido-basiques). Jusqu'à présent les constantes d'équilibres étaient des données nous permettant de prévoir le sens et l'état final d'une réaction mais nous allons voir comment les déterminer : mesure (expérience) ou calcul (théorie) **slide**.

I – Constantes d'équilibre en thermochimie

1) Constante d'équilibre et grandeurs thermodynamiques

On va donc commencer par les méthodes de calcul. Obtention de $K^\circ = e^{-\frac{\Delta_f G^\circ}{RT}}$, approximation d'Ellingham et loi de Van't Hoff. L'évolution avec la **température** est essentielle, on verra ça plus tard. Si on a une composition de réactions on peut composer les enthalpies libres et par exemple pour les équations redox $\Delta rG^\circ = nFE^\circ$.

2) Application à la pile Daniell

Slide, les couples mis en jeu sont Zn²⁺/Zn et Cu²⁺/Cu. Anode : zinc. Cathode : cuivre. Equation globale : Zn(s)+Cu²⁺(aq)=Zn²⁺(aq)+Cu(s). Faire montage (solutions préparées avec quelques gouttes d'acide sulfurique) et mesurer fem. $Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2e^- \Delta rG^\circ(1) = 2FE^\circ(Zn^{2+}/Zn)$, $Cu^{2+}(aq) + 2e^- = Cu(s) \Delta rG^\circ(2) = -2FE^\circ(Cu^{2+}/Cu)$, $\Delta rG^\circ = 2F(E^\circ(Zn^{2+}/Zn) - E^\circ(Cu^{2+}/Cu)) = -2Fe$, donner F. $K^\circ = e^{-\frac{2Fe}{RT}}$ (comme les concentrations sont égales, Q=1 au début du fonctionnement), on est à une température donnée, on a bien une évolution dans le sens direct (réaction spontanée) et la réaction est quantitative, c'est ce qu'on attend d'une pile. On a donc un outil pour déterminer des constantes d'équilibres à partir de grandeurs thermodynamiques standards tabulées mais on peut aussi les déterminer en mesurant expérimentalement des quotients réactionnels c'est à dire de concentrations, donc par titrage.

II – Equilibre hétérogène en solution aqueuse

1) Produit de solubilité de l'acide benzoïque

L'acide benzoïque est un conservateur alimentaire et on peut en dissoudre une quantité maximale dans un litre d'eau. Le produit de solubilité est la constante d'équilibre associée à la dissolution PhCOOH(s)=PhCOOH(aq) soit $K_s=K^\circ=[PhCOOH(aq)]eq/c^\circ$. Expérience **slide** : on a une solution saturée d'acide benzoïque, c'est-à-dire qu'il reste du solide qui ne peut plus se dissoudre, donc on est à l'équilibre et il suffit de mesurer la concentration en acide benzoïque encore une fois à température donnée. Titrage colorimétrique au BBT par la soude, un tableau d'avancement donne $K_s=Q_r, eq^\circ=[PhCOOH(aq)]eq/c^\circ=[HO^-]V_e/V$. Incertitude propre, comparer à $K_s=0.0205$ à 25°C. On a dit tout à l'heure que la constante d'équilibre dépend (et uniquement) de la température, c'est ce qu'on va illustrer maintenant.

2) Evolution avec la température

Mesures de K_s entre 0°C et 50°C, tracer $\ln K_s$ en fonction de $1/T$, pente $-\Delta rH^\circ/R$, comparaison 22.8 kJ.mol⁻¹. Réaction endothermique, plus on apporte de chaleur plus l'acide se dissous, en accord avec les observations.

III – Equilibre acido-basique

1) Constante d'acidité et indicateurs colorés

On vient d'étudier un acide ce qui nous fournit intuitivement autre type d'équilibre qu'on peut regarder, les équilibres acido-basiques, dont la constante est le K_a . Rappel K_a/pK_a , relation de Henderson, prédominance et indicateurs colorés (forme acide et base ne présentent pas la même couleur).

2) Mesure du pK_a du BBT

Tout à l'heure on a utilisé du BBT. Expérience Porteu de Buchère **slide**.

Conclusion : les équilibres sont au cœur des études des réactions chimiques et sont caractérisés par des constantes ne dépendant que de la température, on en a déterminé quelques types par plusieurs méthodes. Si les grandeurs thermo nous renseignent sur l'état d'équilibre atteint, elles ne nous disent pas comment, en combien de temps il l'est, cela relève de la cinétique.

Questions : utilité détermination constantes, autres constantes, titrage, incertitudes, électrodes, pont salin, expression pile, Nernst, solubilité, température, cinétique.