

LC20 : Détermination de constantes d'équilibre

Niveau : CPGE

Pré-requis :

- Thermochimie (premier principe, second principe, potentiel chimique, piles)
- Réactions d'oxydoréduction
- Réactions acido-basiques

REFERENCES :

[1] Blabla

Affichage titre leçon sur slide 1

Introduction : Les constantes d'équilibres sont essentielles pour pouvoir déterminer la composition d'un système à l'équilibre. Elles permettent aussi de discuter de la faisabilité ou non d'une réaction. Il est donc important de trouver des méthodes qui permettent de la déterminer. C'est l'objectif de cette leçon.

I. Expression de la constante d'équilibre

- On rappelle la définition thermochimique de la constante d'équilibre :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln(K^0)$$

- La constante d'équilibre $K^0(T)$ ne dépend que de la température.

- Avec $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$ et $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$, on obtient :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q_r) = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^0}\right)$$

- A l'équilibre $\Delta_r G = 0$ donc $K^0 = Q_{r,eq} = \prod_i (a_i)^{\nu_i}$. Il s'agit de la loi de Guldberg et Waage (loi d'action de masse).

- On a donc un chemin tout tracé pour la leçon, soit on a accès à $\Delta_r G^0$, soit on a accès aux concentrations à l'équilibre, et on les utilise pour mesurer $Q_{r,eq}$.

Transition : Commençons par la thermochimie pure, mesurons $\Delta_r G^0$.

II. Détermination de l'enthalpie standard libre de réaction

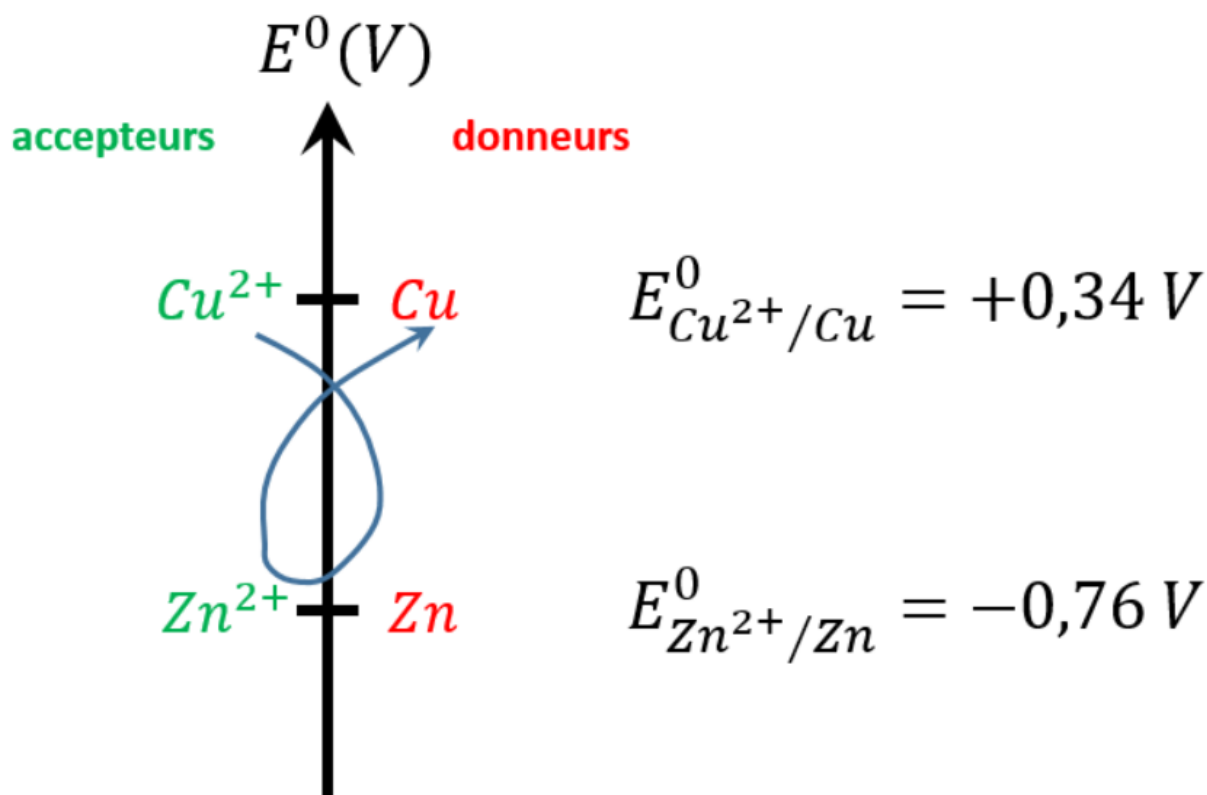
- Dans cette partie nous allons déterminer la constante d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction ayant lieu dans la **pile Daniell** en mesurant l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$.

Montrer slide 2 représentant la pile Daniell

- La pile Daniell est constituée :

- D'une électrode de zinc trempant dans une solution de sulfate de zinc (Zn^{2+}, SO_4^{2-}), par exemple à la concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$.
- D'une électrode de cuivre trempant dans une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+}, SO_4^{2-}), par exemple à la concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$.
- Un pont salin (soit nitrate de potassium ou chlorure de potassium).
- Cette pile notée conventionnellement $Zn_{(s)} / Zn^{2+} // Cu^{2+} / Cu_{(s)}$.

- Quelle réaction se produirait si les deux cellules ne faisaient d'une ? Pour le savoir on regarde les valeurs des potentiels standards des couples $Cu^{2+} / Cu_{(s)}$ et $Zn^{2+} / Zn_{(s)}$:



- D'après la « règle du gamma », on voit que c'est la réaction des ions cuivre (II) avec le zinc solide qui est favorisée thermodynamiquement :

- Les deux demi équations sont écrites sur le **slide 2**. On voit que la réduction a lieu sur l'électrode de cuivre (il s'agit donc de la cathode) et que l'oxydation a lieu sur l'électrode de zinc (il s'agit donc de l'anode).
- La réaction totale est donc : $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} = Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$

- Comme les cellules sont séparées physiquement, le transfert d'électrons nécessaire à la réaction d'oxydo-réduction qui vient d'être présentée ne peut se faire que par le biais du circuit électrique. L'énergie portée par ces électrons peut être récupérée : il y a bien conversion d'énergie chimique en énergie électrique. Si les électrons vont de l'anode vers la cathode c'est qu'il existe une différence de

potentiel entre ces deux électrodes : cette différence de potentiel est appelée la force électromotrice (fem) de la pile.

- Rappel : Pour une réaction d'oxydoréduction, on a vu que $\Delta_r G = -nF e_{pile}$

avec $F = e \times N_a$, la constante de Faraday égale à $96\,485,3329 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Ainsi, comme de plus $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q_r) = -nF e_{pile}^0 + RT \ln(Q_r)$.

- Or pour la pile Daniell, on a $Q_r = 1$ au début du fonctionnement, (et $n = 2$) donc $e_{pile} = e_{pile}^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{2F} = \frac{RT}{2F} \ln(K^0)$.

- Nous nous proposons de mesurer expérimentalement la fem de la pile Daniell.

- Monter la vidéo suivante qui est très bien puisque les concentrations choisies sont les mêmes que dans la leçon

<https://www.youtube.com/watch?v=dFdxfeuXPQ8>

Explication manip : (Mesure de la force électromotrice de la pile Daniell)

- Voir vidéo et corps du texte

EXPERIENCE 1

- On trouve une fem de : $e_{pile} = 1,08 \text{ V}$ (attention, en vrai on se serait préoccupé des incertitudes, il y a également un effet de la résistance interne de la pile). On s'attendait à trouver $1,10 \text{ V}$ ce qui est très proche, on en déduit $K^0 = e^{\frac{2F}{RT} e_{pile}^0} \approx 3,3 \cdot 10^{36}$ (on s'attendait à $K^0 = 16,4 \cdot 10^{37}$, on est plutôt proches). Avec une erreur sur la différence de potentiel de $0,01 \text{ V}$ cela donne une erreur sur la constante d'équilibre de $3,3 \cdot 10^{36}$, peut être que la résistance interne a joué...

Transition : Il existe des méthodes plus directes permettant de mesurer la constante d'équilibre.

III. Détermination par dosage

a) Méthodes destructrices

- Dans cette partie on se propose de mesurer une constante d'équilibre à l'aide d'un titrage. Cette méthode est destructive.

- Dissolution de l'acide benzoïque ($PhCOOH$) dans l'eau ($K_S(25^\circ C) = 10^{-1,6}$) :

	$PhCOOH_{(s)}$	=	$PhCOOH_{(aq)}$
Etat initial	"		0
Equilibre	"		s

$$K_S = [PhCOOH]_{eq} = s$$

$$s = K_S$$

$$AN : s = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

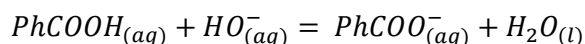
- En pratique comment mesure-t-on un produit de solubilité ?
- Nous proposons un protocole expérimental pour retrouver la valeur du produit de solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau à 25 °C.

Montrer slide 3

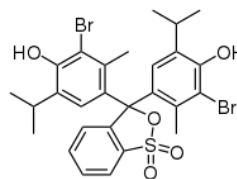
- On dispose d'une solution saturée d'acide benzoïque à 25°C préparée de la manière suivante (ici ne la faire que pour 25 °C) :

Dans un bain thermostaté à 50 °C, introduire un bécher de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau. Ajouter un excès d'acide benzoïque et agiter à l'aide d'une baguette en verre. Répéter l'opération avec un bain à 25 °C puis avec un bain de glace à 0 °C. Dans chaque cas, il faut attendre une durée suffisante pour que l'équilibre de dissolution soit atteint (au moins une demi-heure). Il est préférable d'éviter, pour le bon déroulement ultérieur des opérations, l'agglomération des cristaux d'acide non dissous à l'interface air/eau. Mesurer la température interne des solutions ainsi préparées.

- On dispose également d'une solution de soude à $c_b = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- On titre une volume $V = 20 \text{ mL}$ de la solution saturée d'acide benzoïque à 25 °C (**on suppose l'acide benzoïque peu dissocié dans l'eau**, environ 5% de l'acide est sous forme basique ...) par la solution de soude de concentration $c_b = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La réaction support de titrage est la suivante (en fait on doit aussi titrer les ions oxonium provenant de la dissociation de l'acide benzoïque):



- Il s'agit d'un dosage colorimétrique. Pour repérer l'équivalence (on s'attend à une équivalence autour



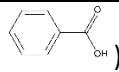
de pH=7, on utilise un indicateur coloré : le bleu de bromothymol (BBT,

Couleurs du bleu de bromothymol				
forme acide 1	zone de virage	forme acide 2	zone de virage	forme basique
fuchsia	env. pH 0	jaune	pH 6,0 à pH 7,6	bleu

) qui devient bleu après l'équivalence, en milieu basique.

- Ainsi à l'équivalence, comme la solution était saturée, on a $s = \frac{c_b V_{eq}}{V} = K_S C^0$. On peut ainsi par des méthodes de titrage déterminer expérimentalement la solubilité et le produit de solubilité (puisque l'on a vu sur quelques exemples qu'ils pouvaient être différents).

Explication manip : (Détermination du K_S de l'acide benzoïque



- Se référer au corps du texte et au **slide 3**.

EXPERIENCE 2

Transition : Il existe aussi des méthodes non destructrices basées sur l'étalonnage d'instruments et des mesures de grandeurs physiques.

b) Méthodes non-destructrices

- Tout est expliqué sur le slide.

Montrer slide 4

Explication manip : (Expérience de la pluie d'or)

- Se référer au corps du texte et au **slide 4**.

EXPERIENCE 3

Transition : On a dit que la constante d'équilibre ne dépendait que de la température. Illustrons cette dépendance en température sur un exemple concret.

IV. Variation avec la température

- On dispose de deux solutions :

- Une solution saturée de d'iodure de potassium (K^+, I^-)
- Une solution saturée de nitrate de plomb ($Pb^{2+}, 2NO_3^-$)

- On mélange deux petits volumes de ces solutions à température ambiante, il se forment alors un précipité d'iodure de plomb PbI_2 . On prélève un peu de cet iodure de plomb solide que l'on met dans de l'eau. On chauffe conséquemment. Puis en laissant refroidir voilà ce que l'on observe :

<https://www.youtube.com/watch?v=hfRzrtxBWs>

Explication manip : (Expérience de la pluie d'or)

- Se référer au corps du texte et à la vidéo youtube.

EXPERIENCE 4

- On voit bien à travers cette expérience qualitative que la température a une influence sur la solubilité.

- On rappelle la loi de Van't Hoff qui relie la dérivée par rapport à la température de la constante d'équilibre d'une réaction à l'enthalpie standard de cette réaction :

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

- Ce que nous dit cette relation c'est que si la réaction est endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$) alors une augmentation de la température provoquera une augmentation de la valeur de la constante d'équilibre (et inversement si la réaction est exothermique).

- Cette relation s'applique aussi bien évidemment pour les équilibre de dissolution.

- Or, l'enthalpie standard de réaction de la dissolution du iodure de plomb dans l'eau vaut $\Delta_r H^\circ = 63,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette grandeur est positive et donc la réaction est endothermique. D'après la loi de Van't Hoff, le produit de solubilité de la réaction de dissolution de l'iodure de plomb dans l'eau doit augmenter avec la température, ce qui est exactement ce que nous a montré l'expérience qualitative.

- Nous pouvons également illustrer la dépendance en température de la constante d'équilibre de manière quantitative.

Montrer slide 5

Explication manip : (Evolution du produit de solubilité de l'iodure de plomb(II) avec la température)

- Se référer au corps du texte, au **slide 5** et au fichier excel. Montrer le fichier excel.

$$\Rightarrow \frac{d\ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

$$\frac{d\ln(K)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_r H^0}{R}$$

- Ainsi en traçant comme dans le fichier excel :

$$R\ln(K) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

- On obtient une droite de pente $-\Delta_r H^0$. Ainsi on trouve expérimentalement $\Delta_r H^0 = 58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui est très proche des $63,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ attendus.

EXPERIENCE 5

Conclusion : On a donc tout un panel de méthodes pour déterminer la constante d'équilibre. Pour un chimiste, le but du jeu est de déterminer la méthode la plus efficace et la plus précise en fonction de la réaction qu'il veut étudier. On peut avoir des systèmes hors équilibres (rupture d'équilibre/déplacement d'équilibre avec le Dean Stark). Il faut aussi prendre en compte la cinétique de la réaction (vitesse d'évolution vers l'équilibre) ! Toutefois il faut garder en tête que **ces grandeurs ne dépendent que de la température.**

3.1.3. Enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque

OBJECTIFS

La mesure de la solubilité d'un composé à différentes températures permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie de dissolution de celui-ci.



MATÉRIEL	PRODUITS
<ul style="list-style-type: none">■ 2 bains thermostatés (à 25 °C et 50 °C)■ 1 bain de glace■ 1 thermomètre■ 2 fioles jaugées de 100 ml■ 4 pipettes jaugées de 20 ml■ 2 burettes graduées de 25 ml■ 3 béchers de 100 ml■ 3 béchers de 50 ml■ 1 baguette en verre	<ul style="list-style-type: none">■ acide benzoïque, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$■ hydroxyde de sodium, NaOH ■ solution de phénolphtaléine

L'hydroxyde de sodium est un composé corrosif à utiliser avec précaution : le port de lunettes de protection est obligatoire.

MODE OPÉRATOIRE

Dans un bain thermostaté à 50 °C, introduire un bécher de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau. Ajouter un excès d'acide benzoïque et agiter à l'aide d'une baguette en verre. Répéter l'opération avec un bain à 25 °C puis avec un bain de glace à 0 °C. Dans chaque cas, il faut attendre une durée suffisante pour que l'équilibre de dissolution soit atteint (au moins une demi-heure). Il est préférable d'éviter, pour le bon déroulement ultérieur des opérations, l'agglomération des cristaux d'acide non dissous à l'interface air/eau. Mesurer la température interne des solutions ainsi préparées.

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire 0,4 g d'hydroxyde de sodium et compléter avec de l'eau. La solution ainsi préparée est de concentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ en hydroxyde de sodium. Prélever à l'aide d'une pipette jaugée, 20 ml de celle-ci, les introduire dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter avec de l'eau. La solution ainsi préparée est de concentration $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ en hydroxyde de sodium. Remplir deux burettes graduées de 25 ml avec les deux solutions d'hydroxyde de sodium ainsi préparées.

Pour chacune des 3 températures, prélever à l'aide d'une pipette jaugée 20 ml de la solution saturée, en prenant garde à opérer rapidement et sans aspirer des

cristaux d'acide en suspension (une bonne méthode consiste à équiper le bout de la pipette d'un caoutchouc souple dont une extrémité est connectée à la pipette et l'autre extrémité, remplie de coton tassé, est plongée dans la solution). Dans le cas du bécher à 50 °C, si l'acide précipite à l'intérieur de la pipette jaugée, rincer celle-ci avec un peu d'eau. Ajouter quelques gouttes d'une solution de phénol-phtaléine et doser avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ pour les béchers à 25 °C et 50 °C et $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ pour le bécher à 0 °C.

RÉSULTATS

Les dosages acido-basiques permettent de déterminer la concentration de la solution saturée en acide benzoïque à trois températures différentes et donc la valeur de la constante K de l'équilibre de dissolution pour ces mêmes températures :



Si v_{eq} est le volume versé à l'équivalence de la solution d'hydroxyde de sodium de concentration c_0 exprimée en mol l^{-1} et v_0 le volume de la solution en acide benzoïque (exprimé en ml, ici $v_0 = 20 \text{ ml}$), on a, en supposant que la dissociation de l'acide est négligeable et que le coefficient d'activité de celui-ci est proche de 1 (molécule neutre),

$$K = [\text{PhCOOH}_{\text{aq}}] = c_0 \frac{v_{\text{eq}}}{v_0}.$$

En supposant que l'enthalpie et l'entropie de dissolution standard de l'acide benzoïque sont indépendantes de la température (approximation d'Ellingham), la courbe $-RT \ln K = f(T)$ permet de déterminer ces grandeurs : on obtient en effet une courbe assimilable à une droite de pente $-\Delta S^\circ$ et d'ordonnée à l'origine ΔH° ($\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$).

Une expérience a donné

$$\Delta H^\circ = +22,8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta S^\circ = +47,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Sachant que, pour l'acide benzoïque, $T_{\text{sub}} = 395 \text{ K}$ et $\Delta H_{\text{sub}}^\circ = 89,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, on en déduit l'entropie standard de sublimation ($\Delta S_{\text{sub}}^\circ = \Delta H_{\text{sub}}^\circ / T_{\text{sub}} = 226,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) et les grandeurs de solvation dans l'eau de l'acide benzoïque, correspondant à l'équilibre :



$$\Delta H_{\text{solv}}^\circ = \Delta H^\circ - \Delta H_{\text{sub}}^\circ = -66,7 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$\Delta S_{\text{solv}}^\circ = \Delta S^\circ - \Delta S_{\text{sub}}^\circ = -179,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

DISCUSSION

1. L'acide benzoïque est peu soluble dans l'eau : ceci est dû à l'importante partie organique (le cycle aromatique) de la molécule.

2. La précision des mesures peut être perturbée par deux phénomènes : d'une part, l'aspiration lors du prélèvement de la solution de quelques cristaux d'acide benzoïque se traduit par une surestimation de la solubilité ; d'autre part, la précipitation de la solution saturée à 50 °C dans la pipette (initialement à température ambiante) se traduit par une sous-estimation de la solubilité si ces cristaux ne sont pas récupérés et inclus dans l'acide à doser.

3. L'exploitation des données de solubilité en fonction de la température pourrait être compliquée par la superposition de deux autres équilibres : d'une part, la dissociation de l'acide qui peut être notable si l'acide est trop peu soluble et d'autre part, l'éventuelle dimérisation de l'acide carboxylique.

Ici, compte tenu de la force de l'acide benzoïque ($pK_a = 4,2$), même la plus faible concentration ($1,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, obtenue à 0 °C) correspond à une faible dissociation de l'acide. Par ailleurs, l'eau solvant forme avec les groupements acide carboxylique de fortes liaisons hydrogène qui évitent la dimérisation par liaison hydrogène (cf. § 7.2.4).

4. Les enthalpies de solvation correspondent à des processus exothermiques : cela traduit les interactions stabilisantes entre le soluté et les molécules de solvant. Dans le cas d'un composé moléculaire comme l'acide benzoïque, les enthalpies de solvation sont faiblement positives (quelques dizaines de kJ mol^{-1}) : elles sont dues à des liaisons hydrogène, des interactions entre dipôles (permanents ou induits). Dans le cas des ions, les enthalpies de solvation sont très supérieures (plusieurs centaines à plusieurs milliers de kJ mol^{-1}) : elles mettent en jeu des interactions entre les ions et les dipôles des molécules du solvant.

Les entropies de solvation sont difficiles à interpréter qualitativement car le phénomène de solvation met en jeu de profondes réorganisations du solvant autour du soluté.

