**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.

1. **Expression de la constante d’équilibre**

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

- La constante d’équilibre ne dépend que de la température.

- Avec et , on obtient :

- A l’équilibre donc . 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 , soit on a accès aux concentrations à l’équilibre, et on les utilise pour mesurer .

Transition : Commençons par la thermochimie pure, mesurons .

1. **Détermination de l’enthalpie standard libre de réaction**

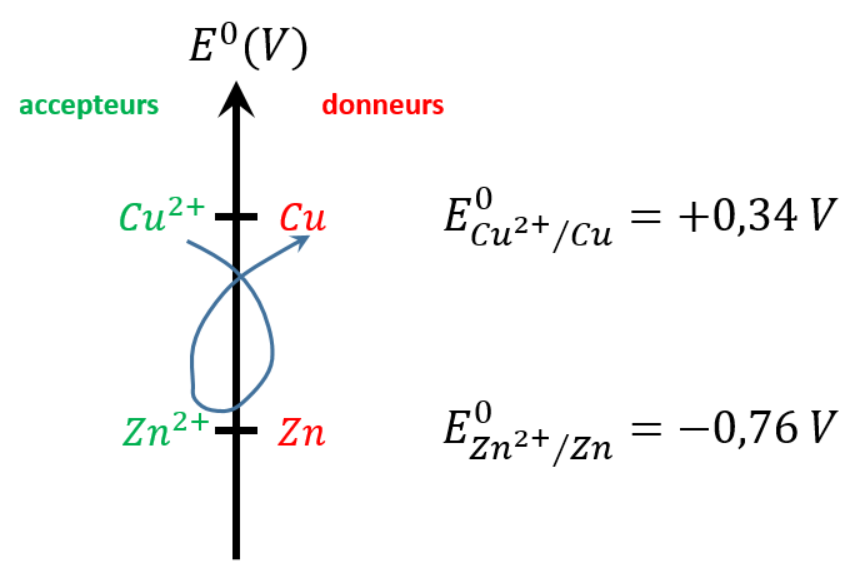
- Dans cette partie nous allons déterminer la constante d’équilibre de la réaction d’oxydoréduction ayant lieu dans la **pile Daniell** en mesurant l’enthalpie libre standard de réaction .

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 (), par exemple à la concentration .
* D’une électrode de cuivre trempant dans une solution de sulfate de cuivre (), par exemple à la concentration .
* Un pont salin (soit nitrate de potassium ou chlorure de potassium).
* Cette pile notée conventionnellement .

- Quelle réaction se produirait si les deux cellules ne faisaient d’une ? Pour le savoir on regarde les valeurs des potentiels standards des couples et :



- 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 :

- 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

avec , la constante de Faraday égale à

- Ainsi, comme de plus .

- Or pour la pile Daniell, on a au début du fonctionnement, (et ) donc .

- 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 : (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 ce qui est très proche, on en déduit (on s’attendait à , on est plutôt proches). Avec une erreur sur la différence de potentiel de cela donne une erreur sur la constante d’équilibre de , peut être que la résistance interne a joué…

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

1. **Détermination par dosage**
2. **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 () dans l’eau () :

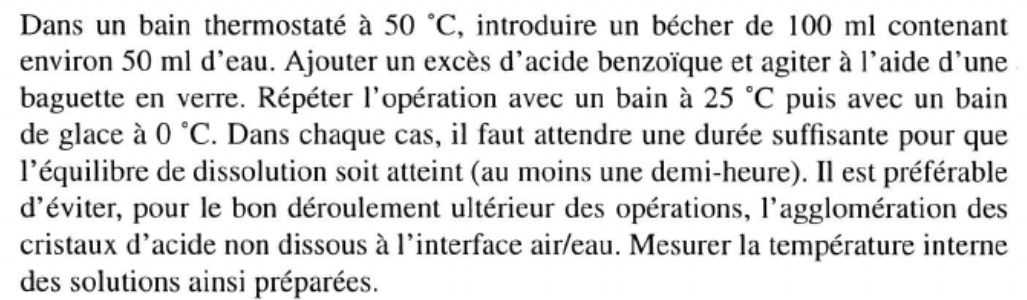
|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| **Etat initial** |  |
| **Equilibre** |  |

- 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 .

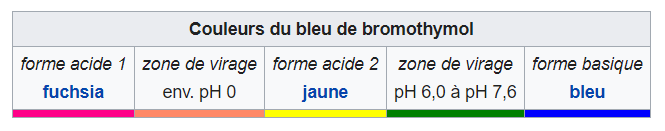
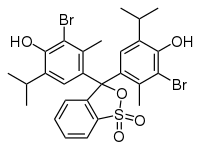
Montrer slide 3

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



- On dispose également d’une solution de soude à .

- On titre une volume de la solution saturée d’acide benzoïque à (**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 . 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 colorimètrique. Pour repérer l’équivalence (on s’attend à une équivalence autour de pH=7, on utilise un indicateur coloré : le bleu de bromothymol (BBT, ) qui devient bleu après l’équivalence, en milieu basique.

- Ainsi à l’équivalence, comme la solution était saturée, on a . On peut ainsi par des méthodes de titrage déterminer expérimentalement la solubilité et le produit de solubilité (puisqu’on a vu sur quelques exemples qu’ils pouvaient être un différents).

|  |
| --- |
| Explication manip : (Détermination du de l’acide benzoïque Image illustrative de l’article 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.

1. **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.

1. **Variation avec la température**

- On dispose de deux solutions :

* Une solution saturée de d’iodure de potassium()
* Une solution saturée de nitrate de plomb ()

- On mélange deux petits volumes de ces solutions à température ambiante, il se forment alors un précipité d’iodure de plomb . 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=hfRzrtnxBWs>

|  |
| --- |
| 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 :

- Ce que nous dit cette relation c’est que si la réaction est endothermique () 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 . 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.  **- Ainsi en traçant comme dans le fichier excel :**  **- On obtient une droite de pente -. Ainsi on trouve expérimentalement ce qui est très proche des 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**.

