

# LC20 : Détermination de constante d'équilibre

Louis Heitz et Vincent Brémaud

# Sommaire

<b>Extrait du bulletin officiel</b>	<b>3</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>3</b>
<b>Introduction</b>	<b>4</b>
<b>I Détermination à l'aide de tables</b>	<b>4</b>
I.1 Rappels de thermochimie . . . . .	4
I.2 Utilisation des tables . . . . .	4
<b>II Détermination expérimentale</b>	<b>5</b>
II.1 Par conductimétrie . . . . .	5
II.2 Par suivi pH-métrique . . . . .	5
<b>Conclusion</b>	<b>5</b>
<b>A Commentaires et questions</b>	<b>5</b>
<b>B Liste matériel</b>	<b>6</b>

Le code couleur utilisé dans ce document est le suivant :

- → Pour des éléments de correction / des questions posées par le correcteur
- Pour les renvois vers la bibliographie
- *Pour des remarques diverses des auteurs*
- ⚠ Pour des points particulièrement délicats, des erreurs à ne pas commettre
- Pour des liens cliquables
- ✂ Pour les manipulations

Extrait du bulletin officiel

Bibliographie

## Introduction

Niveau : CPGE

PR :

On vient de voir dans une leçon précédente les conditions d'équilibre en chimie. Grâce à ce formalisme on a pu exprimer les constantes d'équilibres à partir de grandeurs tabulées. En pratique comment fait-on ? Comment utilise-t-on ces grandeurs tabulées, et comment sont-elles tabulées ?

## I Détermination à l'aide de tables

### I.1 Rappels de thermochimie

△ **Diapo condition d'équilibre, loi de Hess**,  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

Grâce à la (généralisation) loi de Hess, il suffit de tabuler des grandeurs associées à quelques réactions pour avoir les grandeurs de toutes les réactions. Voyons comment on fait en pratique.

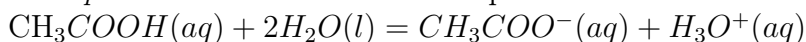
**Transition :** Pour une réaction donnée, comment déterminer  $\Delta_r G^\circ$  ?

### I.2 Utilisation des tables

On peut déjà utiliser la loi de Hess directement : si une réaction est combinaison linéaire d'autres réactions, l'enthalpie libre standard de cette réaction est combinaison linéaire des enthalpies libres standard de ces réactions.

A l'aide des enthalpies libres standard de réaction.

*Exemple:* Réaction de l'acide acétique avec l'eau :



On cherche  $\Delta_r G^\circ$  à  $T = 298\text{K}$ .

Par la loi de Hess, on a que  $\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-(aq)) + \Delta_f G^\circ(\text{H}_3\text{O}^+(aq)) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) - \Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}(aq))$

△ **Tables sur diapo**

On trouve alors :  $\Delta_r G^\circ = 27.15 \text{ kJ/mol}$ . Et  $K^\circ = 1.74 \times 10^{-5}$ . On a également :  $pK_a = 4.76 = -\log(K^\circ)$

Approximation d'Ellingham :

Pour une gamme de température restreinte,  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont indépendants de la température.

Considérons la réaction de formation de  $Al(OH)_{3(s)}$ .

Mais on peut également utiliser l'expression suivante :  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$  : en connaissant  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  on peut remonter à  $\Delta_r G^\circ$ .

On utilise à nouveau la loi de Hess, on fait des combinaisons linéaires de  $H$  et  $S$ .

△ **Exemple sur diaporama pour  $Al(OH)_3$**

On en déduit :

$$\Delta_r G^\circ = 189.4 \text{ kJ /mol}$$

**Transition :** On les a déterminé à partir de tables. Mais en pratique, si on a une nouvelle réaction qui n'est pas tabulée. Comment fait-on ?

## II Détermination expérimentale

### II.1 Par conductimétrie

On va utiliser la relation de Gulberg et Waage. On va déterminer  $Q_{r,eq}$  pour en déduire la constante d'équilibre. Considérons l'exemple de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau, tentons de retrouver la valeur tabulée. On dispose d'une solution d'acide éthanóïque, on mesure sa conductivité, qui renseigne sur l'avancement et donc sur la valeur de la constante d'équilibre en utilisant que  $Q_{r,eq} = K^\circ$

### II.2 Par suivi pH-métrique

Prenons l'exemple des ions  $Al^{3+}$ . Deux réactions ont lieu successivement : d'une part la formation de  $Al(OH)_3(s)$  puis ceux-ci réagissent avec  $OH^-$  pour donner  $Al(OH)_4^-$ . Il y a donc deux constantes d'équilibre à déterminer. Un  $K_s$  et un  $\beta_4$ .

A l'apparition du premier grain on a un point anguleux : la soude rajoutée sert à former du solide. Puis on a courbe typique d'un titrage acido-basique. Il y a disparition du dernier grain

## Conclusion

Ici on a déterminer expérimentalement  $\Delta_r G^\circ$ . Dans les tables on a  $\Delta_r H^\circ$  et  $S^\circ$ . Comment remonter à eux, qui sont plus adaptés car donnent la dépendance de  $\Delta_r G^\circ$  avec la température et la chaleur libérée/consommée pour la réaction. → Calorimétrie.

Pour la détermination expérimentale de S, voir PC/PC\* Dunod, page 110.

## A Commentaires et questions

→ Courbe pour déterminer beta 4 ? Début de la rupture de pente, donc il vaut mieux prendre 10.2 (et pas 11). On a un écart de 10% par rapport à la valeur tabulée.

- Qu'est ce que l'on peut déterminer avec de la calorimétrie ? On peut déterminer l'enthalpie libre standard de réaction à l'aide de l'élévation de température.
- Comment on fait alors pour déterminer  $\Delta_r S$  standard ? A l'aide des capacités thermiques standards.
- Quelle précaution pour Ellingham ? Pas de changement de température.
- Si on veut corriger la valeur à une autre température de  $\Delta_r H$  ? On peut utiliser la capacité calorifique. Les lois de Kirchhoff...
- $p_q$  à 25 °C ? Car c'est tabulé à cette température et ça évite les variations. → Distribution des points ? Activités ?  $\lambda_{\text{dai}}$  qui varient ? Electrolyte faible la concentration joue sinon elle ne joue pas.
- Incertitude de  $K_a$  ? Ecart type qui tient compte des barres d'erreurs de chaque point.
- Vous avez une proposition pour améliorer le pH de précipitation ? On pourrait dériver et tracer en fonction du volume versé. Appareil qui permet d'étudier la turbidité d'une solution ? Comme pour  $\text{SF}_6$ .
- Est ce qu'avec un point on peut remonter au  $K_s$  (n'importe lequel ?) Avant un point avant non, après oui en connaissant les  $\text{Al}^{3+}$  (une fois que l'équilibre est atteint).
- Une sorte de méthode de Gramm est possible ? On gagnerait en précision car on aurait N points.
- $p_q$  dans la deuxième méthode le faire que à 25 °C ? A une autre température qu'est ce qu'on pourrait dire ? A une autre valeur de  $K$ , on pourrait commenter l'évolution de  $K$  avec  $\Delta_r H$ .

C'est pas mal, la deuxième méthode on peut le faire à une autre température. Deux exemples fils. DLS.

## B Liste matériel

✂ Manips :