**Détermination de constantes d’équilibre**

**Niveau :**  CPGE

**Prérequis :**  Thermochimie, Réaction acidobasique, réactions d’oxydoréduction, titrage

**[1]** Danielle CACHAU-HEREILLAT. Des expériences de la famille Réd-Ox. de Boeck, 2007.

**[2]** Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PCSI. Dunod, 2016.

**[3]** Bruno FOSSET et al. Chimie physique expérimentale. Hermann, 2006.

**[4]** Jean-François Le MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. La chimie expérimentale. Chimie générale. Dunod, 2004.

**[5]** Tristan RIBEYRE. Chimie PC/PC\* .de Boeck, 2014.

**[6]** John RUMBLE, David LIDE, Thomas BRUNO et al. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2019.

1. **Expression de la constante d’équilibre**
2. **Application de la définition thermodynamique**
3. **Détermination par mesure de quotients réactionnels**
4. **Variation avec la température**

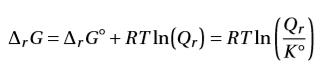
**Intro :** La mesure de constantes d’équilibre est importante pour savoir quelles réactions peuvent avoir lieu dans un système donné , et quelle sera la composition du système à l’équilibre .

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

**Définition thermochimique de la constante d’équilibre K° : ΔrG° = -RTln(K°)**

K° ne dépend que de la température.

Sachant que : **ΔrG = et μi = μi°(T) + RTln(ai)**, ai l’activité du constituant i , on obtient :



De plus, l’**équilibre** est caractérisé par **ΔrG = 0 donc**

**[5]p192**

**Loi de Guldberg et Waage :**

**K° = Qr,eq =**

Cela trace la voie de cette leçon :

* Soit on a accès directement à ΔrG°, on le mesure et on décuit K°
* Soit on a accès aux activités à l’équilibre (donc dans le cadre de la chimie des solutions, aux concentrations), et on les utilise pour mesurer Qr,eq

*Transition : commençons par déterminer K° via ΔrG°*

1. **Application de la définition thermodynamique**

Dans cette partie on détermine K° par la mesure de ΔrG°.

Pour cela on considère un système électrochimique à travers la pile de Daniell :

Diapo : Schéma de la pile

La pile de Daniell est constituée de deux demi-pile dont les électrodes sont reliées par un circuit électrique contenant un voltmètre et les solutions aqueuses par un pont salin.

¤ La demi-pile de gauche a pour couple Red-Ox (Zn(s)/Zn2+), elle est constituée d’une solution aqueuse de sulfate de zinc (Zn2+, SO42-) dans laquelle plonge une électrode de zinc.

¤ La demi-pile de droite a pour couple Red-Ox (Cu(s)/Cu2+), elle est constituée d’une solution aqueuse de sulfate de cuivre (Cu2+, SO42-) dans laquelle plonge une électrode de cuivre.

Expérience 1 : Force électromotrice de la pile de Daniell

**[1]p217**

* En préparation mettre quelques gouttes d’acide sulfurique dans chaque compartiment pour éviter la formation d’hydroxyde
* Devant le jury : Montage sur la paillasse, les électrodes en sont pas reliées

La réaction globale est l’association des deux demi-réactions :

**Zn(s)+Cu2+(aq) = Zn2+(aq) + Cu(s)**

On a montré en thermodynamique que pour une réaction d’oxydoréduction :

**ΔrG = - n F e**

où e est la force électromotrice au borne de la pile **( e = E( Zn/Zn2+) – E(Cu/Cu2+) )** et n le nb d’e- échangé lors de la réaction = 2 ici.

**Ainsi ΔrG = ΔrG° + RTln (Qr) = -2 F e° + RTln(Qr)**

Or pour la pile de Daniell on a Qr=1 au début du fonctionnement, donc **e = e° = RT**

Expérience 1 : Force électromotrice de la pile de Daniell

**[1]p217**

* Devant le jury : Brancher les électrodes et mesurer la fém., on s’attend à 1,1V
* Devant le jury : Déterminer K°

*Transition : L’autre méthode, et la plus accessible au fond, consiste à mesurer Qr,eq*

1. **Détermination par mesure de quotients réactionnels**

Comment mesurer des concentrations ?

* **Méthodes destructives : titrage**
* **Méthode non destructive : application des lois de Beer-Lambert, Kohlrausch …**

1. **Mesure de concentration par titrage**

**[2]p106**

🡪On va ici voir cette méthode à travers la détermination du produit de solubilité de l’acide benzoïque Ks . **PhCOOH(s)🡪PhCOOH(aq)**

🡪Pour cela nous avons une solution aqueuse saturée en acide benzoïque, c’est-à-dire qu’il reste de l’acide benzoïque solide qui ne peut plus se dissoudre. On est donc à l’équilibre, et déterminer la concentration en acide benzoïque de cette solution donnera accès à **Qr,eq= K°**

🡪En solution aqueuse, l’acide benzoïque appartenant au couple (PhCOOH/PhCOO-) va réagir sous la réaction : **PhCOOH(aq) 🡪 PhCOO-(aq) + H+.**

Diapo : montage

🡪Pour déterminer la concentration en solution de l’acide benzoïque, on va titrer les ions H+ formé par une solution de soude. [H+]t = [PhCOOH(aq)]eq  et on déduit :

**K° = Qr, eq = [PhCOOH(aq)]eq / C° = [H+]t/C°**

Expérience 2 : Détermination du Ks de l’acide benzoïque

**[3]p106**

* Pour prélever la solution saturée, mettre un papier filtre plissé au bout de la pipette jaugée.
* En préparation : Titrer au moins une fois la solution de soude pour être sûr de sa concentration 🡪 noter la température
* En préparation : titrage de la solution saturée avec suivi pH-métrique 🡪 noter la température
* Devant le jury : Titrage colorimétrique avec BBT.

Déterminer la concentration à l’équilibre et donc de K°.

1. **Mesure de grandeurs reliées aux concentrations**

On connait plusieurs grandeurs reliées à des concentrations et donc plusieurs méthodes pour les déterminer qui sont non destructives:

* **Le pH**relié à la concentration en H3O+ par**: pH=log ([H3O+]/C°)**  et pour un couple

acide/base comme PhCOOH/PhCOO- :



Lors d’un titrage pH-métrique**, à la demi-équivalence pH=pKa.** ([PhCOOH]1/2=[PhCOO-]1/2)

On peut donc déterminer la constante d’acidité d’un couple, grâce à un titrage acidobasique :

Expérience 2 bis : Détermination du pKa de l’acide benzoïque

**[3]p106**

* Avec la courbe de pH-métrie établie en préparation, repérer le pH à la demi-équivalence
* Valeur attendue 4.2
* Pour que cette méthode fonctionne, il faut qu’il y ai plus d’acide que d’ions H3O+ : cela n’est valide que pour des acides faibles à grande concentration.
* Si il y a apparition ou disparition **d’espèces colorées** lors de la réaction, on peut faire

un suivi **spectrophotométrie** où comme on le sait l’absorbance est relié à la concentration des espèces colorées en solution via la **loi de Beer-Lambert**

* S’il y **des espèces chargées** en solution, leur concentration est reliée à la **conductivité**

**via la loi de Kohlrausch.**

Via cette loi on peut donc également déterminer des constantes d’équilibre, comme le produit de solubilité de l’iodure de plomb :

**[1]p250**

Expérience 3 : Détermination de Ks de PbI2

* En préparation : étalonner le conductimètre
* Devant le jury : mesurer la conductivité
* Si problème avec l’exp , on peut fair Ks du sulfate de plomb ([1]p104)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | **PbI2(s) 🡪**  **Pb2+(aq) + 2 I- (aq)** | | |
| Initialement | n0 |  |  |
| A l’état final | n0-S | S | 2S |

**Où S est la solubilité : la quantité de matière maximal de PbI2(s) dissoute. En notant s=S/V le volume d’eau dans lequel le solide est dissous :**

**Qr,eq= = = Ks** où C° = 1mol/L

De plus la loi de Kohlrausch donne que lorsque la solution est saturée :

**σ = 2\*[ Pb2+]eq .+ [I-]eq. = 2s ( + )**

On a donc **: Ks = 4s3 = 3**

*Transition : On a dit au début de la leçon que la constante d’équilibre ne dépendait que de la température. Illustrons cette dépendance en température à l’aide du système que l’on vient de voir.*

1. **Variation avec la température**

On peut se demander quelle est la dépendance de la constante d’équilibre vis-à-vis de la température.

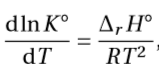
Expérience 4 : Pluie d’or

**[4]p229**

* Peut-être diminuer un peu les concentrations : s’il y a trop de PbI2, la précipitation est un peu brutale lors du refroidissement
* Préchauffer le tube afin que l’utilisation du décapeur ne soit pas trop longue ?
* Devant le jury : pendant la manip : extrémité ouverte du tube vers le fond de la hotte.

Cette expérience met bien en évidence le fait que Ks(T) augmente avec la température.

De façon général , on a la loi de **Van’t Hoff :**



**[6]**

L’évolution de K° avec la température dépend donc du signe de ΔrH°.

Dans le cas de la dissolution de PbI2, **ΔrH° = 63,4 kJ.mol-1 > 0** Ce qui est cohérent avec l’expérience précédente. (ΔrH° = −1,7−2×55,2+175,5 = 63,4 kJ.mol-1)

Grâce à la loi de Van’t Hoff, on peut donc, connaissant K° pour différentes températures, déterminer la valeur de l’enthalpie standard de réaction et savoir si la réaction est endo ou exothermique et qu’elle est l’énergie consommée ou dissipée.

C’est ce qu’on va faire pour la dissolution de l’acide benzoïque :

Diapo : solubilité de l’acide benzoïque pour différente température

**[3]p106**

Expérience 2 ter : solubilité de l’acide benzoïque en fonction de la température

* En préparation : déterminer Ks pour différente températures, *penser à rincer la pipette de prélèvement si le solide précipite à l’intérieur, et ajouter de l’eau pour que tout soit bien dissous. 🡪* dosage colorimétrique BBT

Dans l’approximation d’Ellingham :



* Devant le jury : Prendre un point à basse température avec titrage colorimétrique au BBT
* Devant le jury : On trace donc ln(Ks) = f(1/T) , en utilisant le point à Tamb et en ajoutant un point à faible température
* Déterminer ΔrH° , valeur expérimentale du livre ΔrH° = 22,8 kJ.mol-1

**Conclusion :** Au cours de cette leçon on a déterminé de nombreuses constantes d’équilibre (toutes celle au programme en gros) : et elles ne dépendent que de la température !

Si ces grandeurs thermodynamiques renseignent dur l’état d’équilibre atteint, comment celui-ci est-il atteint ? En combien de temps ? Cette étude relève de la cinétique chimique.