

LC 13 - Détermination de constantes d'équilibre

Pré-requis

Niveau CPGE

Message Le constante d'équilibre $K(T)$ ne dépend que de T

- Thermochimie
 - ★ Premier et second principe
 - ★ Potentiel chimique
 - ★ Piles
- Réactions d'oxydoréduction
- Réactions acido-basiques

Références

- [CH07] D. Cachau-Hereillat. *Des expériences de la famille Réd-Ox.* de Boeck, 2007.
- [Fos15] Lahitète Fosset, Baudin. *Chimie : tout-en-un : PCSI.* Dunod, Malakoff, 2015.
- [Mes2] J. Mesplède. *100 manipulations de chimie générale et analytique.* Bréal, 2.
- [Min06] B. Fosset ; C. Lefrou ; A. Masson ; C. Mingotaud. *Chimie physique expérimentale.* Hermann, 2006.
- [NL04] J.-F. LeMARÉCHAL ; B. NOWAK-LECLERCQ. *La chimie expérimentale. Chimie générale.* Dunod, 2004.
- [Rib14] Tristan Ribeyre. *Chimie tout-en-un.* De Boeck, 2014.
- [Val14] Schott ; Valentin. *Chimie : tout-en-un.* De Boeck, 2014.

Point programme :

En MPSI, on voit les constante d'acidité, solubilité et les oxydoréduction. Il doivent être capable de déterminer ses constantes. Mais pas de thermo, c'est en MP/PSI.

Extrait du programme de PSI. A la suite du cours de thermo sur le deuxième principe (et donc du premier aussi)

- **Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff. Relation entre $\Delta_r G$, K° et Q_r :** Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction.
Prévoir le sens de réaction à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de K° et Q_r .
Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff.
Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.
Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions.
- **État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale :** Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.
Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.

Introduction

Les constantes d'équilibres sont essentielles pour pouvoir déterminer la composition d'un système à l'équilibre. Elle permettent aussi de discuter de la faisabilité ou non d'une réaction. On la retrouve en thermodynamique mais aussi en chimie des solutions par exemple.

C'est donc une grandeur essentielle en chimie. Il apparait 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

- Hypothèse : on se place à T et P constant
- On a donc $\Delta G = \Delta_r G d\xi$

- A l'équilibre, on a donc $\Delta_r G = 0$
- On peut exprimer $\Delta_r G$ à partir des potentiels chimiques :
 - * $\Delta_r G d\xi = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$
 - * or d'après l'expression des potentiels chimique vu en cours : $\Delta_r G = \sum_i \mu_i^\circ \nu_i + RT \ln(a_i^{\nu_i})$
 - * les μ_i° ne dépendent que de T! (car il sont standard)
 - * on pose $\Delta_r G^\circ = \sum_i \mu_i^\circ$
 - * $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$ où $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$ est le quotient de réaction.
 - * Ainsi à l'équilibre, on a $Q_{r,eq} = K(T)$ et $\Delta_r G = 0$
- On obtient ainsi (Peut être donné un exemple de K pour une réaction simple, comme la dissolution de la manip qui va suivre) :

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

$$K = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i} = Q_{r,eq} \quad \text{Loi de Guldberg et Waage ou action de masse}$$

- Première remarque, les μ_i° ne dépendent que de T, donc $\Delta_r G$ et K ne dépend que de T!
- On a donc deux façon possible de déterminer $K(T)$, soit on détermine $Q_{r,eq}$ avec les activités à l'équilibre, soit on détermine $\Delta_r G^\circ$.

Transition :

On va commencer par $\Delta_r G^\circ$ dont de la thermochimie.

2 Détermination de l'enthalpie libre standard de réaction

- On va déterminer K par $\Delta_r G^\circ$
- On étudie la pile Daniel

Slide :

Slide de la pile Daniel

- On explique le schéma et les demi réactions
- Montrer l'importance du pont salin pour permettre l'échange de charge (par migration des ions, en général c'est un gel pour éviter l'écoulement mais permettre la migration, en général c'est K^+ , NO_3^- [Rib14]p266).
- On suppose que Cu^{2+} est l'oxydant le plus fort. Si ce n'est pas bon, on aura juste un signe moins. Si on prends les valerru tabulées, on a directement $\Delta_r G^\circ$, ce qui redn caduque... *Les potentiels standard, nous montre que l'oxydant le plus fort est le Cu^{2+} , c'est donc lui qui va venir réduire le zinc.*
- On en déduit l'expression de la pile. Faire le schéma de la pile en dessous. On en déduit aussi le sens de parcours des électrons. Le Cu^{2+} capte les électrons, ils partent donc de l'électrode de zinc vers celle de cuivre. Le courant va donc Du cuivre au zinc.
- On peut exprimer la tension à vide : $\Delta_r G = -nFe = -nF(E_+ - E_-) = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r)$
- Si on choisit les concentration égale, alors on a $Q_r = 1$ et donc $e = e^\circ = RT \ln K$. On a juste à mesurer la tension!
- On mesure et on compare avec la valeur théorique : $\Delta_r G^\circ = 205 \text{ kJ mol}^{-1}$.

[Val14] p218

Expérience :

On fais l'expérience de la pile. Attention à bien mettre les mêmes concentrations! [Mes2]p145.

Remarque :

Regarder le rendement faradique pour les questions.

En générale, on détermine juste les potentiels standard grace à une électrode de référence. C'est plus rapide. L'électrode de ref est censé être une ESH, mais ce n'est pas possible car il faudrait un coeff d'activité de 1 pour une concentration de 1mol.L en H^+ , ce qui est impossible. De plus il faudrait que le H_2 soit un gaz parfait. On utilise donc l'ENH, qui ne vérifie pas les deux conditions là. On peut aussi utilise une ECS, dont le potentiel standard est bien tabulé. On compare à partir de ce dernier.

Transition :

Il existe des méthodes plus directes pour mesurer les constantes d'équilibre.

3 Détermination de K par dosage

Remarque :

Pour la petite histoire, Guldberg et Waage étaient beaux-frères et Norvégiens. La loi date de 1864.

Il existe deux types de dosages : destructifs (titrage, repose sur une réaction chimique) et non destructifs (repose sur un étalonnage)

3.1 Méthodes destructrices

- **Rappels :** une réaction de titrage doit être : rapide, totale et unique. L'équivalence est le point du titrage pour lequel les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques.
- On effectue le dosage grâce à une réaction chimique.
- On mesure ici la constante de solubilité de l'acide benzoïque.
- On écrit la réaction de dosage. $K = [PhCOOH_{aq}]$
- Cette réaction est destructive.

Expérience :

On fait un titrage. [Min06]p106.

- On fait le dosage par colorimétrie. ($pK_a=4.2$, on prend donc du BBT pour le dosage : zone de virage 6-8)
- Cette mesure servira dans la dernière partie. Il faut la réaliser en préparation à différentes températures.
- Quand on est à forte température, attention à bien récupérer les cristaux qui ont resolidifié dans la pipette avec de l'eau.
- la solubilité à 25° est d'environ 4 g L^{-1}
- il faut faire en préparation, une mesure par pH-métrie à température ambiante.
- ainsi que 2-3 mesures à $0, 50, 35^\circ\text{C}$.

Remarque :

On pourrait utiliser de la phénolphthaleïne, mais il est classé comme cancérogène probable depuis quelques temps, donc à ne pas utiliser en classe et en TP.

La solubilité de l'acide benzoïque est plus élevée pour des solvants organiques (éthanol ou acétone.)

- On peut aussi faire un suivi par pH-métrie, mesure nous permet en plus de déterminer le pK_a de l'acide benzoïque.
- On écrit la constante d'acidité
- On montre la courbe obtenue en préparation.
- La relation d'Anderson donne : $pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$
- A la demi équivalence, on a $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH]$, donc $pH = pK_a$
- On doit trouver environ 4.2
- cette méthode n'est valable que pour des acides faibles (sinon le pK_a n'est pas défini) à fortes concentrations (sinon on ne repère pas l'équivalence)

Transition :

Il existe aussi des méthodes non destructrices basées sur l'étalonnage d'instrument.

3.2 Méthodes non-destructrices

- Si les espèces sont chargées, alors on peut utiliser la conductimétrie grâce à la loi de Kohlrausch qui donne la conductivité : $\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$ où λ_i est la conductivité molaire ionique
- Le conductimètre donne la conductance $G = \frac{\sigma S}{L}$.
- On peut faire cette mesure pour la dissolution de l'iodure de plomb (PbI_2).
- Ecrire la réaction et $K_s = 4s^2$
- On peut déterminer s par la loi de Kohlrausch : $\sigma = s(\lambda_{Pb} + 2\lambda_I)$
- Il faut étalonner d'abord le conductimètre car on mesure la conductance $G = \alpha \sum_i \lambda_i C_i$, il nous faut α .
- On doit trouver $K_s = 4.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à 20°C .

Expérience :

On mesure la constante de solubilité de l'iodure de plomb. [CH07]p250
bien calibrer le conductimètre avant.

Transition :

Il existe d'autres méthodes comme la spectrophotométrie ou la chromatographie phase gaz (physicochimique, on peut mesurer les concentrations par intégration du signal).

On a vu que la constante d'équilibre dépend uniquement de la température (cela peut expliquer les différences avec les valeurs tabulées du K_s ...). On va étudier ça.

4 Variation de la température

Expérience :

On fait l'expérience de la pluie d'or. [NL04]p229

On peut passer l'expérience si on est à la bouffe. Si on chauffe trop, elle peut prendre du temps à redescendre, on peut faire une trempe avec de l'eau glacé pour aider !

- On voit donc bien que la solubilité dépend de la température.
- La dépendance de $K(T)$ peut s'étudier avec la loi de van't Hoff (valable dans l'approximation d'Hellmuth : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de T (vrai sur une certaine plage de T)) :

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

- Pour l'iodure de plomb, la réaction de dissolution est endothermique. La solubilité augmente avec T , donc $\Delta_r H^\circ > 0$ (63 kJ mol^{-1}).
- On peut remonter à $\Delta_r H^\circ$ par mesure de la pente de $\ln K$ en fonction de T dans le cas de l'acide benzoïque.
- On montre la courbe et on ajoute le point pris avant. On en déduit $\Delta_r H^\circ$.

Expérience :

cf [Min06]p106

Remarque :

Lire le [Fos15] p751 et plus pour avoir des trucs sur les titrages.

Conclusion

On a donc tout un panel de méthode 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 avec le Dean stark).

Il faut aussi prendre en compte la cinétique de la réaction ! (Trouver un exemple de réaction très lente)

5 Question

- Dihydrogène gazeux ne réagit pas avec O₂ ?

Autre chose à prendre en compte que la thermodynamique, également la cinétique, mais vous parlez de température, regard critique sur vos expériences menées ici ?

Comment faites - vous pour traiter ce problème de dépendance en température ?

Si on suit la température au cours du dosage ça aide vraiment à complètement déterminer la constante ?

Comment faites - vous pour garantir le caractère adiabatique de votre réaction ?

Qu'a - t - on comme thermostat ici ?

La température de la salle est - elle constante ?

A - t - elle augmenté ?

Cela explique - t - il la différence constatée pour le BBT ?

Vous avez trouvé 89 ± 2 , vous attendiez 66, problème dans les calculs d'incertitudes ?

Autre chose ?

Comment avez - vous obtenu ces incertitudes ?

Quelle verrerie est ici la moins précise ?

D'où peut venir l'erreur de l'expérimentateur au cours d'un titrage (l'erreur classique) ? A votre avis vous avez sous - estimé le volume à l'équivalence ou surestimé ?

Pouvez - vous le vérifier ?

Parlons couleur : Pourquoi ça change de couleur dans le cyclohexane et dans l'eau ?

On regarde les couleurs de quel type d'entité ?

Quel type d'espèce a - t - on ?

C' est vraiment Cu²⁺ ?

Quand on rajoute du tiodène ?

Tiodène = ampois d'amidon ?

On aurait obtenu la même chose, même couleur avec ampois ?

Autre expérience colorée : remontrez les spectres : Pourquoi vous placez à 450nm ?

Aurait - on pu choisir n'importe quel la longueur d'onde ?

Parlez moi de ce point particulier (point où les trois courbes se croisent). Comment le nomme - t - on ?

Une autre longueur d'onde n'aurait pas été plus simple ?

Par exemple autour de 610 nm ?

Absorbance très faible pour la forme acide (jaune), cela pose - t - il vraiment un problème ?

Est - ce que ça pose un problème d'être à 450 nm (max pour la forme acide) ?

La loi de Beer - Lambert est - elle toujours valable ?

A partir de quand peut - on dire que ce n'est plus transparent ?

Il y a un seuil d'absorbance ?