LC 21 - Détermination de constantes d’équilibre

Niveau : CPGE

Prérequis : Titrage, A/B, Ox/Red, Thermo

Biblio :

[1] Dunod, tout en un PCSI, 4ème édition

[2] Dunod, tout en un PC PC\*

[3] Des expériences de la famille redox, Cachau-Herreillat

[4] Florilège de chimie pratique, 2ème édition, Hermann

**Intro** :

En chimie on rencontre des constantes d’équilibre dans différents domaines : acides/Base, thermo, oxy/réd… Donnée qui permet de prévoir le sens de la réaction. C’est utile pour la chimie en laboratoire mais aussi en industrie, pour connaitre l’évolution des équilibres, les conditions d’équilibre. Comment sont-elles déterminées ? 🡪 Expérimentalement ! On utilise une grandeur physique ou chimique et une loi reliant la constante d’équilibre à cette grandeur.

1. Détermination par équilibre chimique
2. Définitions

**[1] p.33** Rappel de la définition d’équilibre chimique = équilibre dynamique (les réactions direct et inverse continuent à se produire mais les produits se forment par réaction directe aussi vite qu’ils sont consommés par réaction inverse) 🡪 définition d’une constante d’équilibre avec les activités. La loi d’action de masse précise que la composition d’un mélange réactionnel à l’équilibre peut être exprimée par une cste d’équilibre. La connaissance de la relation d’équilibre standard permet de prévoir l’évolution thermo d’un système pour des CI données. Comparaison du quotient (à définir **[1] p.37**) de réaction à la constante d’équilibre pour prévoir le sens de la réaction. (3 cas)

Message de cette partie : On doit déterminer des concentrations

1. Détermination d’un produit de solubilité : Ks

**[1] p 872** Définition du produit de solubilité pour l’iodure de Plomb. Et du produit de solubilité.

Mesure du produit de solubilité de l’iodure de plomb par conductimétrie :

PWP

Afin de déterminer la concentration de I- restant une fois que la solution est saturée 🡪 conductimétrie.

Exp : **[3] p.251 (e25)** mesure de la conductivité 🡪 remonter à la concentration d’I-.

Concentration de I- permet de remonter à la valeur de Ks à l’aide du tableau d’avancement, puis à pKs.

On voit ici que Ks est une donnée importante : elle permet de déterminer quand une solution est saturée ou non

Transition : en utilisant le même composé, l’iode, il est possible de déterminer une autre constante 🡪 le coefficient de partage du diiode. Cette constante est utile lors d’une réaction en laboratoire pour connaitre le choix des solvants (on prendra celui pour lequel on a un meilleur Kp) : ex : extraction liquide-liquide.

1. Détermination d’une constante de partage

PWP Soit I2 soluble dans 2 solvants différents : l’eau et le cyclohexane. Un mélange d’eau et de cyclohexane se présente initialement sous un mélange de 2 phases. Lorsqu’on ajoute le I2 il se partage entre les 2 phases. L’équilibre hétérogène est réalisé. . La constante de cette réaction K appelée constante de partage dépend de la température et de l’état d’association moléculaire de I2. (État d’association moléculaire ?). **[4] p. 127**

Exp : Mélange ampoule à décanté + séparation PWP

K est déterminé expérimentalement par la mesure des concentrations de l’espèce concernée dans chacune des phases à l’équilibre titrage. **PWP**

Exp : Dosage d’une des phases (éventuellement déjà la moitié du dosage fait)

Détermination des concentrations 🡪 Constante de partage. Comparer à la valeur dans le florilège. Faire des incertitudes. PWP

Transition : Mesure de K par mesure de concentration à l’équilibre. Possible en déterminant directement.

1. Utilisation de la thermochimie
2. enthalpie libre

**[2] p.89** Autre façon de définir la constante thermo : avec enthalpie libre standard de réaction .

Faire la démo à partir de

Pour trouver la constante d’équilibre, on peut donc mesurer l’enthalpie libre standard de la réaction. On va s’intéresser ici au cas de l’oxydoreduction : pour une réaction redox on a , avec n le nombre d’électrons échangés, F la constante de Faraday et e°, la fem standard de la pile.

(Puis à une expérience physique de mesure d e température)

Message de la partie : on doit déterminer

1. Détermination d’une constante en utilisant une FEM d’une pile.

**[1] p.952** Couple oxydant et réducteur sont séparés, l’échange d’électron a lieu par circulation d’électrons à travers le circuit extérieur : écrire les 2 équations de la réaction à l’anode et à la cathode. La différence de potentiel constatée lorsque la pile ne débite pas = la force électromotrice e°= E+ - E- . **PWP**

Formule qui relie la force électromotrice standard de la pile et de l’enthalpie libre standard de la réaction de la pile :

**Exp** : mesure de la fem de la pile **[3] p. 218 + 223 (de la 2ème edition) (e9)**

Remonter à la valeur de la constante avec la loi d’action de masse.

Si on a du temps on peut rajouter une partie sur l’obtention de constante à partir de la température.

1. Détermination d’une constante en utilisant une loi thermodynamique

Conclusion : Influence de certains paramètres sur la constante d’équilibre : influence de la température : Loi de Van’t Hoff **[2] p 90**, influence de la pression 🡪 possibilité de modifier la constante d’équilibre afin de favoriser un sens de réaction 🡪 optimisation des procédés chimiques.

Commentaires :

* la définition de la constante d’équilibre vient de la thermochimie, du coup on peut peut-être échanger les deux parties ? et donner la comparaison K, Q avec la thermo, mais du coup manip de coefficient de partage à la fin
* Réaction totale : ne dépend pas que de la valeur de K°, aussi de la concentration en espèces.
* Pour les concentrations usuelles, K>10^3/4
* **K(T)**
* pKa apparent si autres adjuvants dans l’eau.