Sép

LC 20

**Détermination de constante d’équilibre**

*Niveau : CPGE*

**Bibliographie :**

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

[2] Jean-François LE MARECHAL. *La chimie expérimentale : chimie générale.* Dunod, 1999

[3] Florence Porteu de Buchères. *Épreuve orale de chimie*.

[4] Danielle CACHAU-HEREILLAT.DesexpériencesdelafamilleAcide-Base.deboeck,2005.

**Expériences :**

* Pile Daniell
* pKs de l’iodure de plomb
* Détermination du pKa du BBT [3]p.135
* Pluie d’or [1]p.229
* Acide acétique [4]p.259 ou [2]p.19

**Prérequis :**

* Réaction acido-basique
* Réaction d’oxydo-réduction
* Réaction de précipitation
* Spectroscopie UV-Visible
* Thermochimie : état standard

Attention à bien utiliser le « standard » et pas « zéro ».

Ne pas oublier les équilibres dans l’expression de et ne pas oublier la dépendance en température.

Réfléchir à baser peut-être toute la leçon sur l’acide benzoïque : conservateur alimentaire

**Introduction :**

La détermination de constantes d’équilibre est importante en chimie pour connaitre la composition du système étudié à l’équilibre.

Au cours de cette leçon, nous allons voir comment déterminer expérimentalement la constante d’équilibre associée à une réaction.

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

Considérons l’expression de la différentielle de l’enthalpie libre :

Néanmoins, en considérant l’enthalpie libre comme une fonction des variables T,P et ξ,

Ainsi, et d’après l’expression de la variable de de Donder[[1]](#footnote-1), , on trouve

De plus, on admet (hors programme CPGE – voir chapitre thermochimie sur les potentiels chimiques diapo 11/31 pour l’établissement dans le cas des gaz parfaits) que le potentiel chimique est donné par

Ainsi,

Ainsi, et à l’équilibre (Loi de Guldberg et Waage[[2]](#footnote-2))

**Transition : Commençons par appliquer le plus simplement la formulation thermochimie permettant de remonter à la constante d’équilibre.**

1. **Application de la définition thermodynamique**

Dans cette partie, on va mesurer et en déduire .

Nous allons illustrer cette détermination de la constante d’équilibre sur un exemple d’oxydoréduction : la pile Daniell. (Diapo)

On obtient la réaction bilan à partir de la règle du Gamma :

*La plaque de zinc est l’anode (oxydation) alors que celle de cuivre est la cathode (réduction)*

Pour une réaction d’oxydoréduction, pour une réaction isotherme et isobare et réversible où n est le nombre d’électron échangé au cours de la réaction.

*Par application du premier principe de la thermodynamique,*

*Ainsi,*

*Donc,*

*Donc, à température et pression constantes,*

*Dans le cas réversible,*

On a donc . Or, ici, car les concentrations sont identiques.

Donc, . Cette grandeur dépend uniquement de la température.

Force électromotrice de la pile Daniell

<https://youtu.be/dFdxfeuXPQ8?t=138>

Il peut être intéressant de monter la pile Daniell

Placer un thermomètre dans les solutions.

Avant l’explication théorique, relever la force électromotrice de la pile

*Chauffer de 10°C (ajouter quelques gouttes d’acide sulfurique pour éviter la formation d’hydroxyde)*

Observation attendue : fem d’environ 1,1 V.

**Transition : La mesure directe de constante d’équilibre est souvent compliquée. On préfère donc remonter à la constante en mesurant le coefficient de réaction.**

1. **Détermination de constantes d’équilibre par mesure de quotients réactionnels**

*Dans cette partie, on utilise la relation de Henderson considérée comme connue dans les prérequis qui stipule que pour :*

*Ainsi,*

1. **Détermination de constantes d’équilibre par mesure de grandeurs liées aux concentrations**

Dans cette partie, nous allons chercher à déterminer la constante d’acidité d’un indicateur coloré : le bleu de bromothymol par utilisation de la spectroscopie UV-Visible.

(Diapo) Les deux formes du BBT

On étudie la réaction pour pH = 7 c’est-à-dire :

Les solutions étant colorées, on peut remonter aux concentrations des différentes espèces par spectroscopie UV-Visible en utilisant la loi de Beer-Lambert.

Détermination de la constante d’acidité du bleu de bromothymol par méthode spectroscopique : [3]p.135 (Diapo + Excel)

Préparation de trois fioles de 50 mL contenant :

1 mL de BBT à 0,04% (pipette jaugée), 10 mL de HCl (0,1 M)

1 mL de BBT à 0,04% (pipette jaugée), 10 mL de NaOH (01,M)

1 mL de BBT à 0,04% (pipette jaugée), 10 mL de solution tampon pH = 7

Ajuster au trait de jauge avec de l’eau

Vérifier le pH de la solution 2 à l’aide d’un pH-mètre étalonné.

Tracé les trois spectres d’absorption pour les trois solutions.

Mesure de l’absorbance pour les trois solutions et pour . Le choix de cette longueur doit se faire ailleurs qu’au niveau du point isobestique et proche d’un maximum d’absorption pour toutes les solutions.

Sur le tableur les incertitudes n’apparaissent pas car elles sont négligeables, il faut penser à le mentionner.

1. **Détermination d’une constante d’équilibre par titrage.**

Réaction permettant de remonter à la constante d’acidité :

On étudie la réaction support de titrage : (Diapo)

Détermination du pKa de l’acide éthanoïque dans le vinaigre avec remplacement de la phénolphtaléine (suivi pH-métrique)

Préparation : pH-métrique (si pas le temps, on peut utiliser dozzaqueux mais ça serait dommage : mettre une concentration en acide éthanoïque à 0,06 mol/L).

Jury : colorimétrique : remplacement phénolphtaléine par rouge de phénol

Détermination du pKa avec incertitudes, valeur attendue autour de 4,8 (à la demi-équivalence : voir diapo)

**Transition : L’état standard est défini à une pression donnée, la pression standard P° = 1 bar. Cependant, cette constante dépend de la température à laquelle la réaction est étudiée. Nous allons chercher à étudier la variation de cette constante en fonction de la température.**

1. **Constante d’équilibre : variation avec la température**

Nous allons étudier une réaction de précipitation de l’iodure de plomb (pluie d’or).

Pluie d’or : [1]p.229

L’iodure de plomb est cancérogène, irritant et écotoxique.

Porter l’extrémité du tube vers le fond de la hotte (en cas de projections)

<https://www.youtube.com/watch?v=AO67MnZaAvQ> : ajuster le moment à montrer

À l’aide de cette réaction, on constate une modification de la solubilité (quantité maximale de solide que l’on peut dissoudre dans un litre de solution (ici eau), elle s’exprime en g.L-1 ou mol.L-1) du solide d’iodure de plomb.

La réaction étudiée est la suivante : .

Dressons un tableau d’avancement :

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |
| Etat initial | Excès |  | 0 | 0 |
| Etat final (équilibre) | Excès |  | s | 2s |

Ainsi, la constante d’équilibre associée est :

Comment déterminer les concentrations à l’équilibre ?

Pour ce faire, nous allons utiliser la loi de Kohlrausch qui donne à l’équilibre :

Ainsi, la mesure de la conductivité une fois l’équilibre atteint nous permet de remonter à la valeur de la solubilité et donc à la constante d’équilibre :

On peut donc chercher à déterminer la différence de dans un bain de glace et à température ambiante.

En préparation, il faut étalonner le conductimètre

On mesure la conductivité de la solution pour différente température.

*Essayer de montrer pour différente température la relation de van’t Hoff.*

De façon générale, on peut montrer que :

Ce résultat est appelé relation de van’t Hoff (approximation d’Ellingham nécessaire).

*Pour la manipulation précédente, on attend .*

*Démonstration :*

*Relation de Gibbs-Helmholtz :*

*Donc,*

*Ainsi, en réinjectant l’expression de on retrouve la relation de van’t Hoff.*

*Attention, il ne faut pas confondre cette relation avec la loi de van’t Hoff (cinétique) : pour un acte élémentaire, les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques.*

**Conclusion : Au cours de cette leçon, nous avons vu que les constantes d’équilibre varient en fonction de la température en suivant la relation de van’t Hoff.**

**Celle-ci permet de voir l’impact de la température sur un éventuel déplacement d’équilibre.**

**De plus, dans cette leçon, nous avons donné les outils pour déterminer la composition à l’équilibre d’un système mais nous n’avons pas discuté de la vitesse à laquelle cet équilibre serait atteint.**

*Exemples de constante d’équilibre récompensée par des prix Nobels. Celle du procédé du Haber-Bosch pour la synthèse de l’ammoniac (voir LC 4).*

1. Mathématicien, physicien et chimiste belge né 1872 et mort en 1957 [↑](#footnote-ref-1)
2. Guldberg : chimiste-math norvégien (1836-1902) et Waage : chimiste-phys norvégien (1833-1900) [↑](#footnote-ref-2)