

LC20 -DÉTERMINATION DE CONSTANTES D'ÉQUILIBRE

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : MP

Bibliographie

📖 *Chimie Tout-en-un MPSI*, Fosset

→ Base principale

Prérequis

➤ Dérivées

Expériences

☞ Mesures de pH diverses

☞ Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

Table des matières

1	Expression de la constante d'équilibre (trouver meilleur titre)	2
2	Par détermination de $\Delta_r G^\circ$	3
2.1	Rappels d'électrochimie	3
2.2	Réalisation expérimentale	3
3	Par détermination de Q	4
3.1	Par mesure direct d'une concentration	4
3.2	Par mesure d'une grandeur intermédiaire	5
4	Evolution avec la température	5
4.1	Théorie	5
4.2	Vérification expérimentale	6
5	Conclusion	7

Remarques sur les leçons précédentes

Cette leçon est basiquement un montage on va pas se mentir. Bon les approches choisies sont assez diverses... Moi perso je pense qu'un grand 1 que théorique alors que la leçon s'appelle "Détermination de constantes d'équilibre" c'est bof. Il faut du pré-requis et de l'intro ou à la limite une mini partie de début (juste de quoi rappeler $K = Q$ et $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ parce qu'on va s'en servir) mais on va pas apprendre à calculer une constante d'équilibre ici... On a déjà une leçon sur le second principe et évolution, je pense pas que le jury mette des leçons en voulant des recouvrements entre elles. Pas de remarques du jury on dirait. Perso je trouverais ça stylé de remonter à la constante de l'équilibre de mutarotation du glucose par mesure de polarimétrie c'est un peu original (oui normal c HP). Le plan mesure unique/mesure multiple je le trouve un peu trop centré sur l'expérience pour le coup, on peut quasiment toujours passer d'un point unique à plusieurs mesures. Séparer le plan suivant la nature des réactions (solubilité, acide-base, partage, ...) me semble trop spécifique et catalogue aussi. Méthode de Job dans un programme sans la chimie de coordination je suis pas trop ok non plus. L'idée mesure par définition thermo puis par quotient réactionnel puis influence de la température est bien mais le plan de Francis et Gauthier (pris sur hroussille on dirait) est un peu fouilli comme ils l'ont laissé. Je propose ça moient : **Bon avec ma loi de Biot petit ange partie trop tot, ça devient juste un mix entre Francis/Gauthier et Hroussille** https://arah.fr/hroussille/agregation/Plans/plans_lecon_chimie.pdf <http://perso.ens-lyon.fr/francis.pagaud/LC/20%20-%20D%C3%A9termination%20de%20constantes%20d'%C3%A9quilibre/LC20.pdf>

C'est bcp des expériences mais on rédige quand même leur exploitation et leur description à la main parce que c'est l'intérêt de la leçon

Introduction

Oui blabla les constantes d'équilibre c'est important, ils le savent ils arrêtent pas de les utiliser en exercice. Pb elles sont tabulées ok mais comment on les détermine ?

1 Expression de la constante d'équilibre (trouver meilleur titre)

Lorsqu'on étudie l'évolution d'un système chimique à (T, P) constants, l'enthalpie libre $G = U - TS + PV$ joue le rôle de potentiel chimique, c'est à dire que sans travail autre que les forces de pression l'évolution spontanée du système vérifie $dG < 0$ et son équilibre est caractérisé par $dG = 0$. Or par construction G ne dépend que de (T, P, n_i) donc à pression et température constante sa différentielle peut se réécrire

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

avec $\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P}$ le potentiel chimique du corps i . Dans le cas d'une seule réaction chimique $0 = \sum_i \nu_i A_i$ les variations quantités de matières sont reliées par la stoechiométrie de la réaction. On peut alors écrire

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = \Delta_r G d\xi$$

On appelle $\Delta_r G$ l'enthalpie libre de réaction.

L'état d'équilibre comme nous venons de l'étudier sera déterminé par $dG = 0$ soit dans le cas de notre système $\Delta_r G = 0$. Pour trouver cet état d'équilibre il nous faut donc exprimer les potentiels chimiques. L'expression du potentiel chimique d'un constituant participant à une réaction chimique est de la forme $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$ où a_i est l'activité du constituant en question et $\mu_i^\circ(T)$ son potentiel chimique standard du corps.

En réinjectant dans l'expression de $\Delta_r G$ il vient

$$\Delta_r G(T, P, a_i) = \sum_i \nu_i \mu_i(T, P, a_i) = \underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T, P^\circ)}_{\Delta_r G^\circ(T)} + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

On voit apparaître un terme indépendant des activités des constituants ou de leurs quantités de matière mais dépendant uniquement de la température : c'est l'enthalpie libre standard de réaction. On retrouve également le quotient réactionnel que vous connaissez déjà. Si on définit la constante de réaction $K^\circ = \exp -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$ qui ne dépend que de T , alors on retrouve la loi de Guldberg et Waage qui caractérise l'équilibre d'un système vis à vis d'une réaction chimique :

$$\Delta_r G = 0 \Leftrightarrow Q_r = K^\circ$$

On retrouve donc la loi de Guldberg et Waage. Si le système est à l'équilibre chimique, on peut déduire sa constante d'équilibre de sa composition.

On peut établir la dépendance de K° avec la température en l'exprimant à partir d'autres grandeurs standard : par définition de G on peut la réécrire comme $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$. On se placera dans l'approximation d'Ellingham où les enthalpie et entropie standard de réaction sont indépendantes de la température (en dehors des changements d'état). Pour connaître l'équilibre à la température T il nous faut donc connaître ces deux valeurs.

Ok donc on voit plusieurs manières de la déterminer à **température constante**, soit avec la déf thermo, soit avec Q

2 Par détermination de $\Delta_r G^\circ$

2.1 Rappels d'électrochimie

Dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction $\text{Ox}_D + \text{Red}_G = \text{Red}_D + \text{Ox}_G$, l'existence d'un transfert d'électrons nous permet d'exprimer le travail fourni à l'extérieur par la pile associée :

$$\delta W = F e d q$$

Il faut rajouter ce terme de travail à la différentielle de G établie précédemment. Si on suppose en plus le fonctionnement de la pile réversible, on obtient $dG = -\delta W = -F e d q = -n F e d \xi$

La formule de Nernst appliquée à chaque demi-pile permet d'exprimer e en fonction des compositions des demi-piles :

$$e = E_D - E_G = E_D^\circ - E_G^\circ - \frac{RT}{nF} \ln 10 \log Q_r$$

En identifiant les deux expressions : $\Delta_r G^\circ(T) = e^\circ(T)$. On peut donc déterminer $e^\circ(T)$ en mesurant e et en utilisant les compositions des demi-piles, constantes si on mesure la fem à vide (le courant qui passe dans le voltmètre est négligeable).

2.2 Réalisation expérimentale

☞ Cachau p217



Pile Daniell

☞ TP d'électrochimie



- plaque de Cu et plaque de Zn
- Solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc à 0,1 M
- Voltmètre
- Pont salin

Je suis pour faire la mesure en un point, ça va être long expérimentalement cette leçon (4-5 exp quantitatives) mais bon c'est le principe!

↓ On a pas souvent accès à G aussi facilement

3 Par détermination de Q

Une autre manière de définir la constante $K^o(T)$ est à travers l'équilibre. En effet, comme on l'a montré on a l'équilibre $K^o(T) = Q$. Ainsi, en se positionnant à l'équilibre, on peut remonter à $K^o(T)$ en déterminant Q.

3.1 Par mesure direct d'une concentration

⚡ Fosset Chimie physique exp p106

Une première méthode consiste à mesurer directement les activités des espèces intervenant dans l'équilibre. On se limitera ici à des activités de solutés rapportées à leur concentration. Prenons l'exemple de l'équilibre de dissolution de l'acide benzoïque :



Le quotient réactionnel associé est directement :

$$Q = [\text{PhCOOH}_{(aq)}] \quad (2)$$

Pour déterminer le quotient réactionnel, il nous suffit donc de doser l'acide dissous à l'équilibre, ce dernier étant atteint lorsque que la solution est saturée.

C'est ce que nous allons donc faire ici par un titrage acido-basique par la soude en présence d'un indicateur coloré : la phénolphthaléine. L'équation de réaction est la suivante :



On dose ici un acide faible par une base forte, à l'équivalence on a donc une augmentation brusque de pH qui se traduit par la coloration violette de la solution grâce à la phénolphthaléine. En notant V_{eq} le volume équivalent, V_0 le volume de solution d'acide prélevée et c_0 la concentration de la solution titrante de soude on a :

$$K = Q = [\text{PhCOOH}_{(aq)}] = c_0 \frac{V_{\text{eq}}}{V_0} \quad (4)$$



Produit de solubilité acide benzoïque

⚡ Fosset p106



Rien de compliqué, on ne filtre même pas la solution.

- Solution titrante : 0,2 g d'hydroxyde de sodium dans 100 mL d'eau
- Solution titrée : prélever 20 mL d'une solution saturée à température ambiante

La propagation des incertitudes est donnée par addition quadratique :

$$\frac{\Delta K}{K} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c_0}{c_0}\right)^2} \quad (5)$$

Théoriquement on a $s = 2,37 \text{ mol/L}$ à 20 degrés, on attend un volume équivalent de l'ordre de 10 mL.

↓ C'est une mesure en un point ici, il est possible de faire plus précis



3.2 Par mesure d'une grandeur intermédiaire

Une autre manière de remonter à $K^o(T)$ à partir de Q n'est pas de déterminer directement les concentrations des espèces en solution mais plutôt de mesurer des propriétés en lien direct avec ces concentrations. Une de ces propriétés est le pH et c'est ce que nous allons mettre en oeuvre ici pour déterminer la constante d'acidité de l'acide acétique. Le quotient de réaction associé est :

$$Q = \frac{[H^+][AcO^-]}{[AcOH]} \quad (6)$$

On va appliquer la méthode de Gram en titrant à nouveau un volume V_0 à la concentration c_0 de cet acide par de la soude à la concentration c . Le tableau d'avancement associé à la réaction acido-basique est le suivant :

	$AcOH + HO^-$	$AcO^- + H_2O$	
$V = 0$	$c_0 V_0$	0	≈ 0
$V < V_{eq}$	$c_0 V_0 - cV$	0	cV
			excès

Avant l'équivalence on a :

$$[AcOH] = \frac{c}{V_{tot}}(V_{eq} - V) \quad [AcO^-] = cV \quad [H^+] = 10^{-pH} \quad (7)$$

donc finalement :

$$Q = \frac{10^{-pH}V}{V_{eq} - V} \quad (8)$$

En supposant l'équilibre établi à tout instant du titrage, on a alors :

$$V \cdot 10^{-pH} = K_A(V_{eq} - V) \quad (9)$$



Acide acétique et méthode de Gram

⚡ Pas de référence



On dose 20 mL d'acide acétique à 0,05 M par de la soude à 0,1 M (pratique elle a été préparée juste avant)

Montrer que les incertitudes sont moins importantes (inch, on verra le verdict en prépa).

↓ *Ok mais comme on l'a dit tout ce qu'on a fait c'est valable qu'à une certaine température, qu'est-ce que ça change si je ne suis plus à la même température ?*

4 Evolution avec la température

4.1 Théorie

Cherchons une expression permettant d'obtenir l'évolution de la constante d'équilibre en fonction de la température. Par définition de l'enthalpie libre on a :

$$G = H - TS \quad (10)$$

Donc à température constante, par linéarité on a :

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) - T \Delta_r S(T) \quad (11)$$

et donc dans les conditions standards :

$$\Delta_r G^o(T) = \Delta_r H^o(T) - T \Delta_r S^o(T) \quad (12)$$

Si on se place alors dans l'approximation d'Ellingham on a alors simplement :

$$\Delta_r G^o(T) = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o \quad (13)$$

et donc finalement :

$$\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2} \quad (14)$$

c'est la loi de Van't Hoff, elle donne les variations avec la température de la constante d'équilibre en fonction de la température et de l'enthalpie standard de réaction. La constante d'équilibre augmente avec la température si la réaction est endothermique et inversement. (pas besoin de parler de déplacement d'équilibre ici).

Plus simplement, si on reprend l'équation précédente on a directement dans l'approximation d'Ellingham, à toute température :

$$K^o(T) = \exp \frac{\Delta_r S^o - \frac{\Delta_r H^o}{T}}{R} \quad (15)$$

4.2 Vérification expérimentale

On propose de vérifier expérimentalement cette loi et de déterminer la constante d'équilibre pour différentes température avec l'exemple de la dissolution du chlorure d'argent. **Décrire le montage**



Thermodynamique de la dissolution du chlorure d'argent

🔗 PDB p75
☹

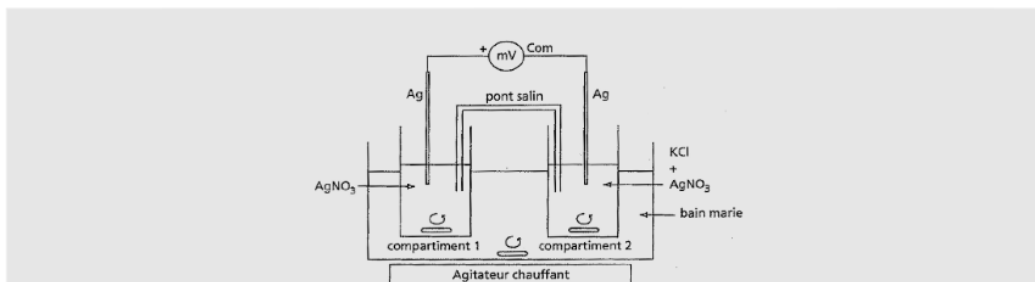
A. Produits et matériels

↔ solution de chlorure de potassium à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ↔ solution de nitrate d'argent à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ↔ 1 multimètre ; ↔ 2 électrodes d'argent ; ↔ 2 thermomètres ;	↔ 1 bain thermostaté ; ↔ 1 pont salin saturé au nitrate de potassium ; ↔ 2 agitateurs magnétiques avec barreau aimanté ; ↔ 2 béchers thermostatés de 100 mL.
--	---

FIGURE 1 – Matériel

B. Mode opératoire

Mettre en place le montage potentiométrique ci-après en introduisant environ 50 mL de nitrate d'argent à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le compartiment 1 et environ 50 mL de chlorure de potassium à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ainsi que quelques gouttes de nitrate d'argent dans le compartiment 2.



Placer un thermomètre dans chaque bécher. Mettre le chauffage et l'agitation en route. Au fur et à mesure de l'élévation de température, relever simultanément la différence de potentiel entre les deux électrodes d'argent et la température dans les compartiments 1 et 2 (en vérifiant qu'elle est à peu près la même dans les deux compartiments et en notant la valeur moyenne). Prendre des valeurs jusqu'à 60°C environ.

FIGURE 2 – Protocole

La différence de potentiel mesurée est :

$$\Delta E(T) = E_1 - E_2 = E^o(T) + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+]_1 - E^o(T) - \frac{RT}{F} \ln [Ag^+]_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ag^+]_1}{[Ag^+]_2} \quad (16)$$

Dans le compartiment 2, la concentration en ion argent est fixé par l'équilibre de solubilité du chlorure d'argent donc on a finalement :

$$\ln K_s = \ln [Ag^+]_1 [Cl^-]_2 - \frac{F \Delta E(T)}{RT} \quad (17)$$

On trouve H et S et on compare les K_s au handbook. Hmm la variation n'est quand même pas négligeable ! Connaître la température est donc important.

5 Conclusion

Ouvrir sur la pollution thermique.