

LC20 – DÉTERMINATION DE CONSTANTES D'ÉQUILIBRE

4 juin 2021

Examinateur
M. NOIR

Abel Feuvrier & Nicolas Barros

Niveau : CPGE - MP

Commentaires du correcteur

La leçon telle quelle est trop ambitieuse, il faudrait mettre une partie de la première section en pré-requis pour moins avoir à foncer. Suggestion de plan alternatif : se baser sur la problématique "à quoi sert la constante d'équilibre K° ?" 1 - à prédire le sens d'évolution, 2 - à prédire l'état final, 3 - à donner des domaines d'existence/prédominance.

Bibliographie

- *J'intègre MP/PT*, **B. Fosset et al.** → Elements théoriques Chapitre 4
- *Chimie physique expérimentale*, **B. Fosset et al.** → Enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque p106
- *Montages de chimie inorganique et générale*, **BRENON-AUDAT** → Données sur la conductivité molaire ioniques des ions sulfates et calcium p110
- *Des expériences de la famille Acide-base*, **D. Cachau-Herreillat** → Détermination du pKa du couple acide acétique / ion acétate p137
- *BOs MP* → Comme d'hab

Prérequis

- Chimie des solutions : réactions acide base et précipitation
- Thermodynamique Chimique : Application du second principe à la transformation chimique

Expériences

- ☞ Ks du Sulfate de Calcium
- ☞ Détermination du pKa de l'acide acétique
- ☞ Enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque

Table des matières

1	Thermodynamique et constante d'équilibre	2
1.1	Enthalpie libre et constante d'équilibre	2
1.2	Influence de la température sur la constante d'équilibre	3
1.3	Combinaison linéaire d'équations	3
2	Méthodes par mesure multiple	4
2.1	Mesure non destructive : détermination du K_s de sulfate de calcium	4
2.2	Détermination du pK _A de l'acide acétique	4
3	Mesure de constante d'équilibre à différentes températures	5
3.1	Constante de dissolution de l'acide benzoïque	5

Mettre tout le monde à l'équilibre dès le début de la préparation : diode, et l'acide benzoïque en excès dans l'eau à différentes températures.



FIGURE 1 – Silence, ça tourne!

Introduction

Changements et idées pour une prochaine leçon

Vous avez étudié en première année la notion d'équilibre chimique via la relation de Guldberd et Waage, ainsi que la notion de quotient de réaction et d'activité qui permettent de prédire le sens d'une réaction chimique à l'aide de la composition du système. cette année, nous avons introduit l'application du premier et du second principe dans l'étude du système chimique, et le but de cette leçon sera de faire le lien entre les deux, et de présenter des méthodes expérimentales de détermination de constantes d'équilibre.

Un peu plus de contextualisation serait le bienvenu

1 Thermodynamique et constante d'équilibre

On a vu dans les chapitres précédents que pour un système évoluant à température et pression fixées, le système chimique évolue avec la décroissance de la fonction enthalpie libre G .

1.1 Enthalpie libre et constante d'équilibre

Quelles que soient les contraintes extérieures fixées, si la seule source d'irréversibilité est la réaction chimique, le critère d'évolution de l'ensemble des systèmes est :

$$\Delta_r G d\xi < 0 \quad (1)$$

Le signe de l'enthalpie libre de réaction permet de prévoir le sens d'évolution du système. La condition d'équilibre chimique : $\Delta_r G = 0$: On dit qu'un système est à l'équilibre chimique lorsque sa composition n'évolue plus. Macroscopiquement, il ne se passe rien, mais il est plus juste de se dire que les réactions directes et indirectes continuent d'avoir lieu en se compensant.

Nous avons également étudié la notion de potentiel chimique : dans tous les cas observés, l'expression du potentiel chimique d'un participant à une réaction est de la forme :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i) \quad (2)$$

Avec $\mu_i^0(T)$ le potentiel chimique standard ($P = P^0 = 1\text{bar}$) qui ne dépend que de la température, et a_i l'activité du composant i que vous connaissez depuis la première année via la loi de Guldberd et Waage.

L'expression de la différentielle de G par rapport à n permet de montrer la relation (non demontree ici) :

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i \quad (3)$$

Plus qu'à utiliser l'expression générale des potentiels chimiques, et on définit $\Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0$

Deux termes : on introduit le quotient de réaction. On finalise en prenant la condition d'équilibre (écrite tout en haut du tableau), un peu de blabla et on a enfin une vraie définition de K :

$$\Delta_r G^0 = RT \ln K^0(T) \quad (4)$$

Écrire la réaction en faisant intervenir Q. Suffit de comparer Q à K pour trouver le sens de la réaction via la condition d'évolution du système, on comprend pourquoi. La valeur de K^0 n'a aucune implication sur le fait de prévoir le sens d'évolution de la réaction. Déterminer expérimentalement Q à l'équilibre est une première façon de calculer une constante d'équilibre.

Prendre plus de temps pour expliquer ce qui se passe vraiment : c'est la constitution du système qui vient s'arranger pour aller vers une certaine constitution dictée par K, qui ne dépend que de la température !

1.2 Influence de la température sur la constante d'équilibre

On va admettre la relation de Gibbs-Helmholtz (qui n'est pas au programme). Démonstration, puis on obtient la relation de van't Hoff -qui elle est très au programme- :

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (5)$$

L'effet de la température sur la constante d'équilibre est donc lié au signe de l'enthalpie standard de réaction. Ne nous arrêtons pas en si bon chemin : on exprime K^0 en fonction de $\Delta_r G^0$, et on obtient :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2} \quad (6)$$

De plus si vous vous souvenez de la dépendance du potentiel chimique avec la température (obtenue en écrivant la différentielle de G) : $-Sm^0 = \frac{\partial \mu^0}{\partial T}$. On réutilise notre définition de $\Delta_r G^0$:

$$\Delta_r S^0 = -\frac{d\Delta_r G^0}{dT} \quad (7)$$

bim bam boum, on réinjecte dans l'équation précédente, et voilà :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T) \quad (8)$$

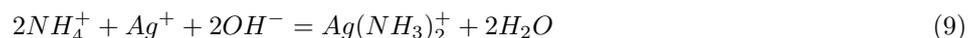
Grâce à l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0$, idem pour H. On en déduit que la connaissance de l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction suffisent pour déterminer l'enthalpie libre standard de réaction, et donc la constante d'équilibre à toute température ! On va très vite le réutiliser.

Sous-partie trop longue, et trop théorique, à intégrer dans le I.1. Proposition : ne pas démontrer Van't Hoff, la donner puis l'intégrer entre deux températures T1 et T2. Cela donne une façon analytique de déterminer une constante d'équilibre à une température T2 en connaissant celle à une température T1 - Sous approximation d'Ellingham

1.3 Combinaison linéaire d'équations

On a fait beaucoup de théorie. revenons au titre de la leçon : détermination de constante d'équilibre. On va présenter une méthode analytique très simple pour trouver la constante d'équilibre d'une réaction : par combinaison de linéaires d'équations de constante d'équilibre connue ! On va procéder à l'aide d'un exemple :

On veut connaître la constante d'équilibre K_r^0 de la réaction R suivante :



Mais on ne connaît que les équations suivantes, avec leur constantes d'équilibre -et donc leur enthalpie standard de réaction :

$$\begin{cases} Ag(NH_3)_2^+ = Ag^+ + 2NH_3 & (1), \Delta_r G_1^0(T), K_d \\ H_2O + NH_4^+ = NH_3 + H_3O^+ & (2), \Delta_r G_2^0(T), K_a \\ H_2O = H_3O^+ + HO^- & (3), \Delta_r G_3^0(T), K_e \end{cases}$$

On utilise le fait que $\Delta_r G$ soit une grandeur additive ! On remarque que $R = 2(2) - 2(3) - (1)$. L'additivité nous donne : $\Delta_r G_r = 2\Delta_r G_2 - 2\Delta_r G_3 - \Delta_r G_1$. On utilise (4), on fait tomber les RT, et c'est gagné : $K_r = \frac{K_a^2}{K_d K_e}$.

Toutes les valeurs qu'on rencontre dans les exercices sont des valeurs tabulées. Il n'existe pas de détermination théorique d'une constante d'équilibre

2 Méthodes par mesure multiple

2.1 Mesure non destructive : détermination du K_s de sulfate de calcium

Brénon-Audat p110 pour les valeurs de conductivité, et comment les trouver. Sinon la notice du conductimètre est indispensable.

On considère la réaction



En supposant la solution bien saturée, on a $K_s = \frac{[Ca^{2+}][SO_4]}{C_s^2} = \frac{C^2}{C_s^2}$. Un coup de Kohlrausch et c'est réglé! La conductivité dépend de la température, regarder la doc pour savoir la température qui nous intéresse. Par exemple à 20°C :

$$\begin{cases} \lambda^\circ(Ca^{2+}) = 106,45 \cdot 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \\ \lambda^\circ(SO_4^{2-}) = 143,96 \cdot 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \end{cases}$$

Attention aux conversions! Les conductivités molaires ioniques sont données en $S \cdot m^2$, la conductivité lue en mS/cm . De mémoire de l'ordre de 1,2 mS/cm d'ailleurs.

Penser à étalonner le conductimètre, et dire qu'on l'a fait.

On attend aux alentours de $pK_s = 4.6$ (avec des pincettes).

Ce n'est pas très simple d'estimer l'incertitude rapidement au tableau par propagation quadratique. Il n'est pas non plus très recommandable de balancer "4.2" au tableau en se rendant compte de ce détail en direct. Le mieux serait de prévoir le coup avec une feuille de calcul GUM, qui peut faire du Monte-Carlo niveau prépa.

2.2 Détermination du pK_A de l'acide acétique

Cachau p.137

Titration pH-métrique de l'acide acétique ($V_a = 10mL$, Ca environ 0.1 mol/L) par la soude (0.1mol/L). On trace ensuite le pH en fonction de $\log\left(\frac{[base]}{[acide]}\right)$, le pK_A du couple est l'ordonnée à l'origine, selon la formule :

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[base]}{[acide]}\right) \quad (11)$$

On a vu plus exotique comme expérience. Attention cependant, il y a quelques subtilités ici :

- Ne pas trop diluer l'acide! Sinon il se comporte comme un acide fort et notre traitement ne marche plus.
- C'est la demi-équivalence qui nous intéresse, il faut donc resserrer les points autour de la demi-équivalence. Il faut donc bien connaître la concentration de l'acide acétique.
- Mais si on ne la connaît pas, pas de problème, on peut la déterminer en live, avec l'équivalence. Il faut alors resserrer les points autour de l'équivalence aussi.
- Bien étalonner le pH-mètre dans tous les cas! Si une forme de vie semble se développer dans la solution tampon, n'hésitez pas à la changer.
- L'expérience marche pas mal du tout, comme on peut le constater sur le screen 2.

En fait mieux vaut se faire un titrage propre en préparation pour déterminer précisément Ca , qui est très important pour avoir $[base]$ et $[acide]$. un petit indicateur coloré ne fait pas de mal.

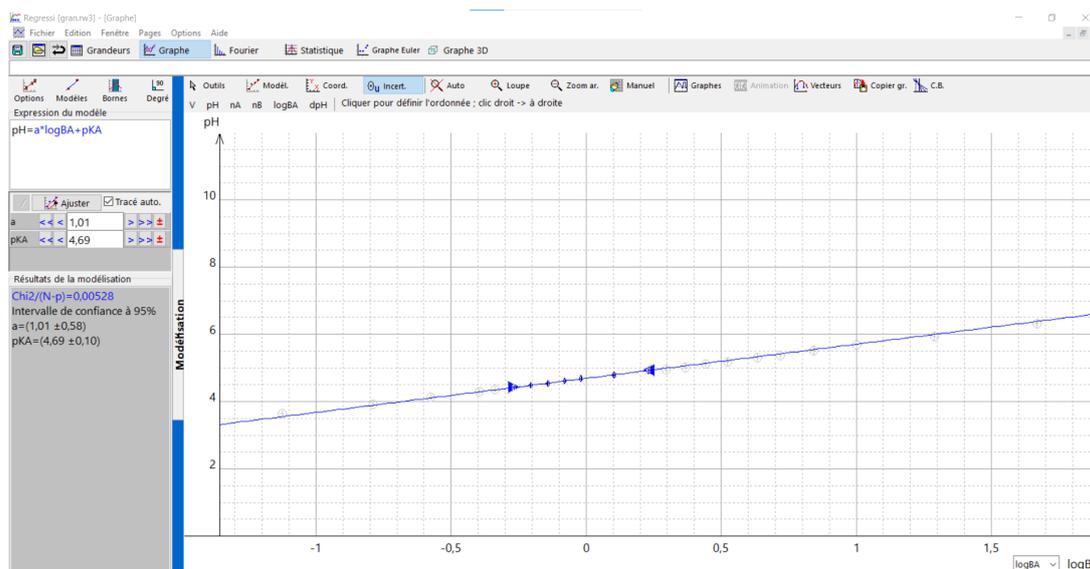


FIGURE 2 – Résultat du suivi pH-métrique du titrage de l'acide acétique par la soude

3 Mesure de constante d'équilibre à différentes températures

3.1 Constante de dissolution de l'acide benzoïque

Fosset p.106

Dans trois béchers différents à trois températures différentes (typiquement 50°C, 0°C et la température ambiante), mettre une grosse spatule d'acide benzoïque dans environ 50 mL d'eau. Agiter avec une tige en verre pour plonger le solide qui surnage dans l'eau (l'agitateur magnétique ne peut pas le faire à notre place). L'objectif est d'atteindre l'équilibre soluté-solide, à ce qu'il paraît ça prend une petite heure.

Une fois l'équilibre atteint, prélever un volume connu de solution saturée et titrer à la soude. On en tire K^0 , et on trace $RT \ln(K^0)$ en fonction de T pour trouver $\Delta_r H^0$ (ordonnée à l'origine) et $\Delta_r S^0$ (coef directeur), selon la relation :

$$RT \ln(K^0) = \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad (12)$$

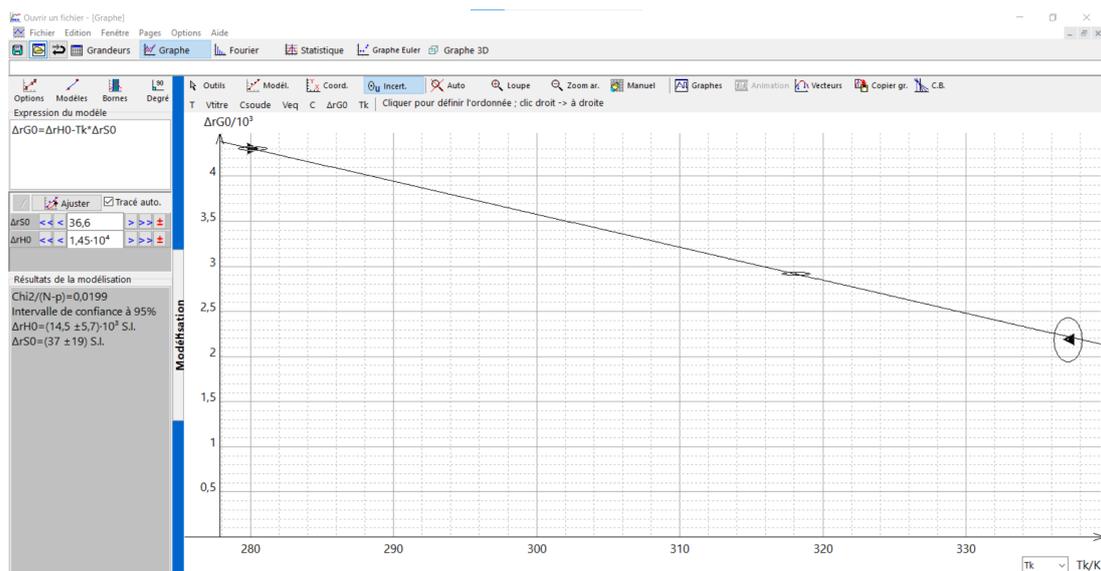
- | | T (°C) | V(titré) | Concentration soude titrante |
|--|--------|----------|------------------------------|
| | 0 | 10 | 0.01 |
| | 20 | 10 | 0.1 |
| | 50 | 20 | 0.1 |
- Ordres de grandeur (la solubilité varie d'un bon facteur 10) :
 - Principale difficulté : pipeter la solution saturée sans prendre de cristaux. Utiliser un bout de caoutchouc et du coton au bout de la pipette comme sur la photo 3. C'est plus long, mais ça marche.
 - Si y a le temps, faire plus de points en préparation. On a rien contre les droites à trois points (bien au contraire). Exemple : 0°C, 30°C, 45°C et un point à température ambiante autour de 20°C !
 - Rester en dessous de 50°C ; au-delà, trop de solide précipite dans la pipette et c'est vraiment galère de le sortir.
 - Dans le Fosset : $\Delta_r H^0 = 22,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^0 = 47,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - On avait eu un facteur 2-1.5 à peu près sur chaque grandeur et de grosses incertitudes mais c'est déjà pas mal pour de la thermochimie.

Conclusion

Pas de méthodes générales, on fait ce qui est le plus adapté. On verra dans la suite du cours que l'étude thermodynamique de l'oxydo-réduction nous donnera de nouveaux outils.



FIGURE 3 – Dispositif pour pipeter sans prendre de solide en suspension

FIGURE 4 – Résultat de la détermination de $RT \ln(K^\ominus)$ en fonction de T

Questions

- Quand est-ce que la notion de constante d'équilibre est abordée dans la scolarité des élèves ?
- Quel est le nom "officiel" de $\Delta_r G^\circ$? Quelle différence entre elle et ΔG ? Tracer G en fonction de l'avancement pour une réaction quelconque, pour une réaction quasi-totale. Qu'est-ce qui se passe à un instant donné si $\Delta_r G^\circ$ est très négatif ?
- L'équilibre chimique est-il un équilibre statique ou dynamique ? Que veut dire "équilibre chimique" du point de vue cinétique ? Que répondre à un élève qui dit qu'au final, une réaction équilibrée c'est une réaction qui se fait dans les deux sens ?
- Quelle est la différence entre transformation chimique et réaction chimique ? La dissolution du sulfate de calcium est-elle une réaction physique ou chimique ?
- Quelle différence y a-t-il entre flèche simple, flèche double, signe = ?
- Quelles hypothèses fait-on sur la solubilité du sulfate de calcium pour écrire $K^\circ = C$? Cette hypothèse est-elle vérifiable a posteriori ? Si on voulait corriger cette hypothèse, quelles interactions faudrait-il prendre en compte ? Quelle correction quantitative amèneraient-elles ? A-t-on fait d'autres hypothèses (température) ?

Question Valeurs de la République

Est-il envisageable/souhaitable d'utiliser les réseaux sociaux pour communiquer avec les élèves ? Un enseignant peut-il récupérer la liste des mails de ses élèves ?