

LC21 - DÉTERMINATION DE CONSTANTES D'ÉQUILIBRE

2018/2019

citation

Hugo Remise-Charlot & Camille Normand

Niveau : CPGE

Commentaires du jury

Bibliographie

- ↗ *J'intègre PCSI-PC, Dunod, Fosset* → Les bails de cours
- ↗ https://fr.wikipedia.org/wiki/Activit%C3%A9_chimique → Page wiki de l'activité chimique très bien faite
- ↗ *Correction LC20 2018, Pia Sanchez* → Le plan
- ↗ , →

Prérequis

- Constante d'acidité
- Interactions de Van der Waals

Expériences

- ☞ Détermination d'un pKa
- ☞ Constante de partage du diiode

Table des matières

1	Les constantes thermodynamiques d'équilibre	2
1.1	Notion d'équilibre	2
1.1.1	Avancement volumique à l'équilibre	2
1.2	Expression des constantes thermodynamiques d'équilibre	2
1.2.1	Propriétés de K^0	3
1.2.2	Expression d'une K à partir d'autres K	3
1.2.3	Valeurs critiques de K	3
1.3	Stratégies de détermination de K	3
2	Détermination expérimentale de K	3
2.1	Détermination de pKa	3
2.2	Détermination d'une constante de partage K_p	4

Introduction

↳ <https://fr.wikipedia.org/wiki/Natron> rubrique "Histoire de la chimie"

En 1803 Claude-Louis Berthollet découvre qu'il est possible d'avoir des réactions chimiques réversibles dans des lacs de natron. Jusqu'alors l'avancement de la connaissance en chimie était que toute réaction était totale et donc contrainte par un réactif limitant qui viendrait à manquer. La réaction qui se produit aux lacs de natron pouvant aller dans les deux sens, direct et indirect, cela signifie qu'un état d'équilibre doit exister où la réaction directe et l'indirecte se compensent.

Nous allons donc chercher à quantifier cet état d'équilibre.

1 Les constantes thermodynamiques d'équilibre

1.1 Notion d'équilibre

Définir l'équilibre comme l'état physico-chimique du système tel que la composition du système n'évolue plus. C'est quelque chose de général, on donnera l'exemple avec l'estérification et avec acide faible dans l'eau

Insister sur le fait que dans toutes les expériences que l'on présentera il faudra s'assurer qu'on est à l'équilibre. Pour cela, on mesurera par exemple une grandeur physique qui rend compte de la composition du système, et on vérifiera qu'elle n'évolue plus. Bien distinguer équilibre thermodynamique et vitesse pour atteindre l'équilibre (thermo vs cinétique)

On peut donner l'exemple de la réaction d'estérification de Fischer, qui mène toujours aux mêmes proportions en espèces chimiques à l'état d'équilibre que l'on parte des réactifs (alcool + acide carboxylique) ou des produits (ester + eau), à T donnée

Insister sur le fait qu'il est important de connaître un état d'équilibre (au labo, en industrie, en médecine...) ,de pouvoir le prévoir, et donc de construire des tables thermo en K ; ce qu'on va modestement essayer de faire ici

La composition d'un système à l'équilibre peut être caractérisée par une unique variable : l'avancement volumique à l'équilibre

1.1.1 Avancement volumique à l'équilibre

À partir d'un bilan de matière, on détermine la composition du système, à partir de cette seule variable, l'avancement volumique à l'équilibre : Donner un exemple de construction de tableau d'avancement, sur l'exemple de l'estérification par exemple, ou sur la dilution d'un acide faible dans l'eau

Q : Question diverses sur les catalyseurs, qui changent la vitesse, mais pas l'état d'équilibre. Ils facilitent les réactions dans le sens direct et indirect

NB : on pourra rappeler ici la définition des réactifs et des produits, et expliquer que par la suite, les équations bilans seront écrites dans le sens direct de leur évolution, c'est à dire « réactif à gauche du égal et produit à droite »



1.2 Expression des constantes thermodynamiques d'équilibre

Énoncer la loi, définir les activités et donner 2 ou 3 exemples (sur l'estérification, acide faible (on retrouve le K_a), et ajouter un exemple avec des gaz (synthèse industrielle de l'ammoniac ?)) avec des espèces chimiques dans différents états physiques. Insister sur le caractère adimensionnel

Dans les notations, ne pas oublier « éq » en indice, et de préciser à T cste!

Q : expression des activités dans le cas de mélanges non idéaux

1.2.1 Propriétés de K^0

: indépendantes des conditions initiales associé à l'équation bilan d'une réaction donnée ne dépend que de T

1.2.2 Expression d'une K à partir d'autres K

Beaucoup de K sont tabulées On peut obtenir un K d'une réaction étudiées à partir de la valeur d'autres K', si la réaction étudiée est combinaison linéaires des autres réactions de constante K'. Faire démo sur un cas simple.

Choisir des exemples variés!

1.2.3 Valeurs critiques de K

Réactions quantitatives, limitées, peu avancées On peut discuter de l'intérêt de connaître la valeur de K, même qualitativement, pour savoir si la réaction sera quantitative $K^0 > 10^3$ (on trouve d'autres critères), ou limitée $K^0 < 10^3$, voire même peu avancée $K^0 < 10^{-3}$.



1.3 Stratégies de détermination de K

Donc pour mesurer K pour une réaction d'équation bilan donnée il suffit :

- de se placer à T cste
- de s'assurer que la réaction est à l'équilibre
- mesurer une concentrations à l'équilibre (par conservation de la masse, on en déduit les concentration des autres)

Pour cela, on a une boîte à outil bien fournie : spectrophotométrie, polarimétrie, titrage, volumétrie... Bien insister sur le fait que le choix de l'une ou l'autre des techniques dépend des propriétés de l'espèce : colorée, chirale, acide, gazeuse...

A partir d'ici il faudrait présenter différentes méthodes, de sorte à montrer aux étudiants le champ des possibles et que ce choix est lié à l'exigence dans la précision souhaitée, du temps dont on dispose, des appareils disponibles, du caractère destructif ou non de la méthode....

Il faudra bien insister, pour chaque expérience ci dessous, sur le fait qu'on est bien à l'équilibre et que T=cste.



Et bien c'est parti!

2 Détermination expérimentale de K

Mesurer la température.

L'idée est de mettre en œuvre la stratégie proposé, et de donner des outils pour rendre l'étudiant-e autonome

2.1 Détermination de pKa

On va déterminer le pKa de l'acide acétique, par deux méthodes : conductimétrie = une seule mesure ; pH-métrie = plusieurs mesures.



Mesure du pKa de l'acide acétique par conductimétrie

☛ Cachau-Hereillat AB p141



La conductimétrie donne des informations sur les concentrations des espèces, donc on peut en particulier déterminer les concentrations à l'équilibre.

Mesure du pKa par pH-métrie

☛ Cachau-Hereillat AB p137

⊖

$$pH = pKa + \log \left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \right)$$

Ici, il faut bien préciser qu'on doit supposer la réaction de dosage totale ($K^0 > 10^3$), ce qui n'est pas forcément évident puisque c'est ce que l'on veut mesurer.

2.2 Détermination d'une constante de partage K_p

On a ici une transformation physique (les composés chimiques restent inchangés).
Équation de partage entre 2 solvants, on définit la constante de partage K_p .

L'équilibre est atteint ssi on a bien agité! Il faudrait idéalement faire le dosage proposé ci après plusieurs fois, en agitant de nouveau entre chaque dosage, pour être sûr que les concentration n'évoluent plus

Mesure de la constante de partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane

☛ Florilège de chimie pratique (49 expériences, pas 100), p125

⊖

Conclusion

Commentaires/Questions