

LC20 : Détermination de constantes d'équilibre

Prérequis :

—
—
—
—

Niveau : CPGE

Bibliographie :

-  *Chimie PC - Hprepa*, A. Durupthy [1]
-  Conductivité molaire ionique Wikipédia [2]
-  *Chimie générale expérimentale*, J. Piard [3]

[1] Chapitre 4 pour la leçon p99, [3] pour des rappels sur la conductivité.

Rapports de jury :

2017 : *Extrait rapports*

Table des matières

1	Constante d'équilibre	2
1.1	Loi de Guldberg et Waage	2
1.2	Sens d'évolution d'une réaction	2
2	Détermination expérimentale de $K^\circ(T)$	3
2.1	Mesure de $\Delta_r G^\circ(T)$	3
2.2	Mesure de quotient réactionnel	3
3	Idées de manipulations :	5
3.1	Pile Daniell	5
3.2	Quotient réaction de l'acide éthanoïque	5
4	Remarques et questions	6
5	Compléments et programme	7

Introduction

La mesure de constantes d'équilibre est importante pour savoir quelles réactions peuvent avoir lieu dans un système donné, et la composition du système à l'équilibre.

Proposition de plan :

1 Constante d'équilibre

1.1 Loi de Guldberg et Waage

Prérequis : Thermochimie

Nous savons grâce au cours de thermochimie que :

$$\star \Delta_r G(T, P) = \sum_i \nu_i \mu_i(T, P) \text{ et } \mu_i(P, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

avec ν_i le nombre stoechiométrique algébrique.

$$\star \text{ En utilisant ces deux équations on trouve : } \Delta_r G(T, P) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r)$$

Vous savez grâce au deuxième principe de la thermodynamique que à l'équilibre $\Delta_r G(T, P) = 0$, on trouve alors :

$$\star \boxed{Q_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = K^\circ(T)} \text{ Loi de Guldberg et Waage}$$

Cette équation traduit le fait qu'à l'équilibre, le quotient réactionnel (qu'on note Q_{eq}) tend vers une constante thermodynamique, $K^\circ(T)$, qui s'appelle **constante d'équilibre standard** et qui ne dépend que de la température. Il s'agit de la **Loi de Guldberg et Waage**.

La composition du système dépend uniquement de cette **constante d'équilibre standard**, donc en connaissant cette dernière on peut remonter à la composition du système à l'équilibre.

1.2 Sens d'évolution d'une réaction

On peut donc réécrire l'expression de l'enthalpie libre :

$$\star \Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ(T)}\right)$$

Et que, toujours en utilisant le deuxième principe de la thermodynamique, on a le sens d'évolution spontané d'un système :

$$\star \Delta_r G d\xi \leq 0$$

Diapo : Montrer le sens d'évolution en fonction du signe de $\Delta_r G$ sur une slide, sur l'autre fait le lien avec Q et K

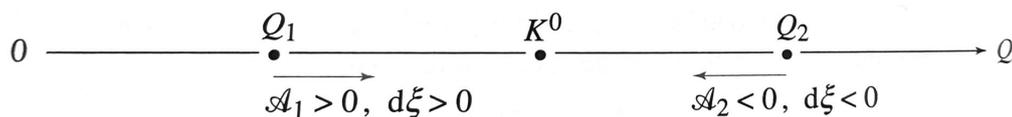


FIGURE 1 – Ce que j’aimerais montrer sur le diapo

Nous pouvons donc en déduire que si on connaît $K^\circ(T)$ il est possible de prédire dans quel sens évolue le système.

Transition : En s’appuyant sur la loi de Guldberg et Waage, conclure que pour connaître $K^\circ(T)$ on a deux moyens :

Avoir accès aux concentrations à l’équilibre et donc à Q_{eq} ou bien mesurer $\Delta_r G^\circ(T)$.

2 Détermination expérimentale de $K^\circ(T)$

2.1 Mesure de $\Delta_r G^\circ(T)$

Prérequis : Pile Daniell

Revenons sur une pile que vous connaissez bien, la pile Daniell.

Diapo : Montrer une pile Daniell avec la réaction aux électrodes

☆ Pour une réaction rédox : $\Delta_r G = -nFe$ et $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r) = -nFe^\circ + RT \ln(Q_r)$

☆ $Q_r = 1$ dans notre cas car on a mis les mêmes concentrations dans les b chers.

Au début du fonctionnement, on a donc $e = e^\circ = \frac{RT \ln(K^\circ(T))}{2F}$ (ou bien exprimer K plus logique)

Manip : Mesure de la fem d’une pile Daniell, on s’attend à 1.1V, faire le calcul ensuite.

Si on ne trouve pas  a, on inverse les b chers

Transition : Cependant c’est compliqué de mesurer comme cela des constantes d’équilibres : on pr f rera étudier directement l’état d’équilibre en mesurant Q_r .

2.2 Mesure de quotient réactionnel

Prérequis : Réactions acido basiques

Prérequis : Loi de Kolrausch

☆ $K_A^\circ(T) = \frac{[H_3O^+]_{eq}[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}C^\circ} = \frac{x^2}{(c_i - x)C^\circ}$

☆ Loi de Kolrausch : $\sigma = (\lambda_{H_3O^+}^\circ + \lambda_{CH_3COO^-}^\circ) x$

	$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
$A t=0$	c_i	<i>excès</i>	0	0
$A t_{�q}$	$c_i - x$	<i>excès</i>	x	x

FIGURE 2 – Tableau d’avancement de la dissociation de l’acide  thano ique dans l’eau

Les valeurs de conductivité molaire ioniques sont données dans [2].

$$\lambda_{H_3O^+}^\circ = 34,965 \text{ mS.m}^2/\text{mol} \text{ et } \lambda_{CH_3COO^-}^\circ = 4.1 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$$

Finalement, on obtient :

$$\star \left(\frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+}^\circ + \lambda_{CH_3COO^-}^\circ} \right)^2 = \left(c_i - \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+}^\circ + \lambda_{CH_3COO^-}^\circ} \right) C^\circ K_A^\circ(T) \text{ et si on trace le membre de gauche en fonction du membre de droite, on obtient une droite justement de coefficient directeur } K_A^\circ(T).$$

Manip : On réalise une solution d’une certaine concentration, et on mesure sa conductim trie.

Conclusion :

Message important : les grandeurs mesurées ne dépendent que de la température et on n’a pas parlé de cinétique : vitesse d’évolution vers l’équilibre.

3 Idées de manipulations :

3.1 Pile Daniell

Objectif : Montrer le fonctionnement de la pile Daniell et mesure de sa fem.

produits	matériel
Solution de sulfate de cuivre à 0,1mol/L	2 lames de zinc
Solution de sulfate de zinc à 0,1mol/L	2 lames de cuivre
	2 ponts salins
	une LED
	2 multimètres

En préparation :

- ✓ Verser 50mL de sulfate de cuivre dans deux béchers.
- ✓ Verser 50mL de sulfate de zinc dans deux béchers.
- ✓ Plonger une lame de zinc dans chaque bécher contenant du sulfate de zinc et une lame de cuivre dans chaque bécher contenant du sulfate de cuivre
- ✓ Penser à tout fixer avec des potences, des petites pinces et des noix
- ✓ Brancher les piles en série + sur - de chaque pile et laisser deux fils libres au extrémités pour brancher la LED
- ✓ Souvent la LED ne permet de laisser passer le courant que dans un sens donc si l'un ne marche pas essayer l'autre
- ✓ Mettre un fil aussi entre les deux piles pour faire la mesure de la fem, en y mettant un voltmètre.
- ✓ En préparation on a trouvé 1,07V ce qui n'est pas si loin de 1,1V attendu

En direct :

- ✓ Brancher la LED et montrer que ca fait de la lumière
- ✓ Débrancher la LED et mesurer avec un voltmètre la fem d'une pile

3.2 Quotient réaction de l'acide éthanique

Objectif : Montrer que le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre à l'équilibre.

Produits	Matériel
acide acétique 1 mol/L	bécher thermostaté

En préparation :

- ✓ On met 20mL d'eau distillée dans le bécher thermostaté à 25°C.
- ✓ On remplit une burette d'acide acétique.
- ✓ On verse le contenu de la burette mL par mL et on mesure la conductivité.

En direct :

- ✓ On mesure la conductivité d'une des solutions.
- ✓ On prépare une solution dans une fiole jaugée ?

4 Remarques et questions

Remarques :

Questions :

Préparation pour les questions

:



5 Compléments et programme

7. Application du second principe à une transformation chimique	des alliages métalliques.
<p>Enthalpie libre de réaction. Enthalpie libre standard de réaction. Relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r ; évolution d'un système chimique. Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$.</p>	<p>Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à P et T fixées.</p> <p>Prévoir le sens d'évolution à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.</p> <p>Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques.</p> <p>Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction.</p> <p>Interpréter ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.</p>
<p>Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff. Relation entre $\Delta_r G$, K° et Q_r.</p>	<p>Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction.</p> <p>Prévoir le sens de réaction à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de K° et Q_r.</p> <p>Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff.</p> <p>Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.</p> <p>Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques</p>

© Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, 2013

36

<http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr>

FIGURE 3 – Programme de PSI

<p>État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.</p>	<p>d'autres réactions.</p> <p>Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</p> <p>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.</p>
<p>Caractérisation de l'état intensif d'un système en équilibre physico-chimique : variance, nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre.</p> <p>Optimisation d'un procédé chimique : - par modification de la valeur de K°; - par modification de la valeur du quotient réactionnel.</p>	<p>Reconnaître si une variable intensive est ou non un paramètre d'influence d'un équilibre chimique.</p> <p>Recenser les variables intensives pertinentes de description du système à l'équilibre pour en déduire le nombre de degrés de liberté de celui-ci.</p> <p>Identifier les paramètres d'influence et leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels, aspects environnementaux inclus.</p>

FIGURE 4 – Programme de PSI