

LC13 : Déterminat° de cste d'équilibre

Niv : CPGE

Réquis = Thermochimie
Acide/Base
Redox
spectroscopie
UV-visible

Biblio : Le maréchal Chimie générale 1
site remigereau

Ph. Suet

Des expériences de la famille Redox (2007)

TP1, TP2

Dumas Arnold 2019 Des exp. de chimie
Le maréchal

Intro

On a vu en classe que la cste d'équilibre d'une réaction, souvent notée K , traduit à quel pt une réaction est déplacée vers la droite, et nous permet de calculer l'état final d'un syst. si on connaît les propert° initiales de réactifs. Il est donc très utile de connaître ces constantes pour pouvoir caractériser notre syst. à l'équilibre. Il ne faut bien sûr pas oublier que ces dernières dépendent de la T° . Les mesures que l'on fera permettront donc de déterminer le K° à la T° de la cste, normalement proche de 300K. Après quelques rappels sur les cste d'éq., nous verrons ≠ méthodes pour déterminer ces dernières, au travers de ≠ types de react° (redox, acide-base, dissolut°)

⚠ Rappel à faire au début!

I) Rappel sur la cste d'équilibre

1) En fct^o des concentrat^o = quotient réactionnel

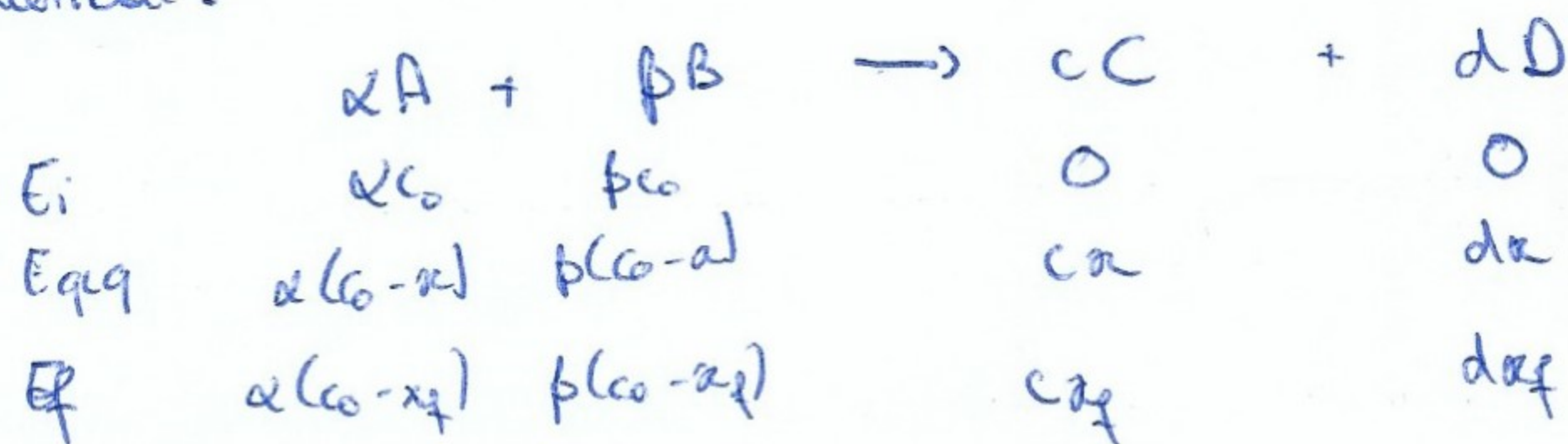
↳ On s'oppose au des mol^o mes en une année

Faire un tableau d'avancement très générale pour une react^o en solut^o

↳ Dans la leçon on étudiera que des react^o à l'état liquide

On se place dans les condit^o stœchiométrique pour simplifier les futurs calculs

En concentrat^o:



quotient de react^o pour l'état quelconque $Q = \frac{a(C)^c + a(D)^d}{a(A)^\alpha + a(B)^\beta}$

$$a(C) = \frac{[C]}{c_0} = [C]_{\text{m}}, \text{ solut^o suffisamment dilués}$$

$c_0 = 1 \text{ mol/L}$

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

À l'équilibre, les concentrat^o ne varient plus $\rightarrow Q_e = K^o$, la cste qui nous intéresse.

Armeri en ayant accès au concentrat^o à l'éq on peut déterminer K^o

$$K^o_{(T)} = \frac{[C]_{\text{eq}}^c [D]_{\text{eq}}^d}{[A]_{\text{eq}}^\alpha [B]_{\text{eq}}^\beta} \quad \text{en raisi} \quad K^o \times \frac{c^c \times c^d}{c_0^c \times c_0^d}$$

Avec accès à une seule des concentrat^o nous donne x_f , qui est la seule inconnue dans notre expression

2) En fct^o des grandeurs thermo

Def thermochimie de la cste d'équilibre =

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

$$\Delta G^o = -RT \ln(K^o) \quad \Delta G = \Delta G^o + RT \ln(Q_r)$$

$$= RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^o}\right)$$

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G^o}{RT}\right)$$

K est fct^o de T^o

si on détermine expérimentalem^t $\Delta G^o \rightarrow$ on a K^o

On sait de plus que $\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T \Delta S^\circ(T)$

les valeurs de $\Delta H^\circ(298K)$ et $\Delta S^\circ(298K)$ sont connues et tabulées

Si on ne considère pas de chgt d'état et que l'on reste relativement proche de 298K, on peut se placer dans l'approximato d'Ellingham qui dit que ΔH° et ΔS° sont indépendants de la T° \rightarrow on peut remonter facilement à $\Delta G^\circ(T)$ donc à K°

Il y a donc 2 manières \neq de déterminer K°

II) Déterminat° par mesure de concentrat°

Dans cette partie on se base sur le fait que le K° correspond au quotient de react° à l'éq. Les mesures st donc des mesures de concentrat° (ou grandeurs associées), qui permettent ensuite de calculer la cste d'éq. Il est plus simple pour les calculs d'introduire initialement les reactifs en qts stœchiométriques.

1) Mesure directe des concentrat° par titrage

Le titrage est une méthode bien connue pour mesurer une concentrat°

△ Namip = Déterminat° du coeff de partage de l'iode

△ $I_{2(aq)} \rightleftharpoons I_{2(org)}$ La cste K_1 de cette réaction s'appelle la cste de partage

$$K_1 = \frac{[I_{2(org)}]_{\text{éq}}}{[I_{2(aq)}]_{\text{éq}}} = \frac{n(I_{2(org)})}{n(I_{2(aq)})}$$

Protocole voir TP 1 \rightarrow avoir déjà fait la décoloration \rightarrow faire le dosage en I₂

On connaît $n_i(I_2)$ en solut° aqueux, on doit pour trouver $n(I_2)$ après l'échange et

on en déduit $n(I_{2(org)}) = n_i(I_2) - n(I_2)$

on peut calculer le coeff de partage

↳ sur internet valeurs : 70

I_2 peut soluble dans l'eau mais bcp dans le cyclohexane

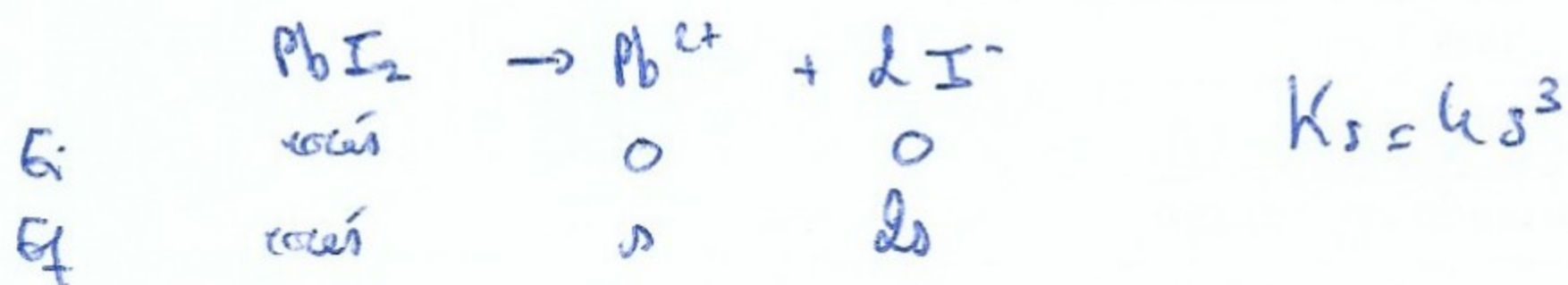
Les titrages ont l'inconvénient d'être destructifs, ce qui peut parfois poser problème si l'on ne veut pas "gaspiller" de solut°. On va voir d'autres méthodes qui ne le sont pas.

2) Mesure indirecte via des grandeurs physiques

a) Conductimétrie

Cette méthode ne fonctionne que dans le cas d'une soluté avec des ions. On va ici étudier la cste de solubilité de l'iodure de plomb (II) PbI_2

La react° mise en jeu est:



Il faut donc connaître s pour avoir $K_s \rightarrow$ conductimétrie

⚠ Remarque Des esp de la famille Red-Ox, l'acétate (deat) p 250

Établir la conductimétrie

Mesure la conductivité

Noter en excès du PbI_2

Au tableau écrire l'équilibre $\rightarrow K_s = 4s^3$

Par la loi de Kohlrausch on a : $\sigma = \sum_i d_i \times c_i$

On va négliger la contribut° des ions H^+ et OH^- , car en milieu concentrat° 10^{-7} mol/L

Dans le cas d'une solut° diluée, on peut considérer que $\lambda \approx \lambda^\circ$ la conductivité molaire limite.

Dans ce cas $\rightarrow \sigma = 2s (\lambda^\circ(\frac{1}{2}Pb^{2+}) + \lambda^\circ(I^-))$

valeurs tabulées $\lambda^\circ(\frac{1}{2}Pb^{2+}) = 76 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s} / \text{mol}$ $\lambda^\circ(I^-) = 76,8 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s} / \text{mol}$

on remonte à $s \rightarrow K_s$

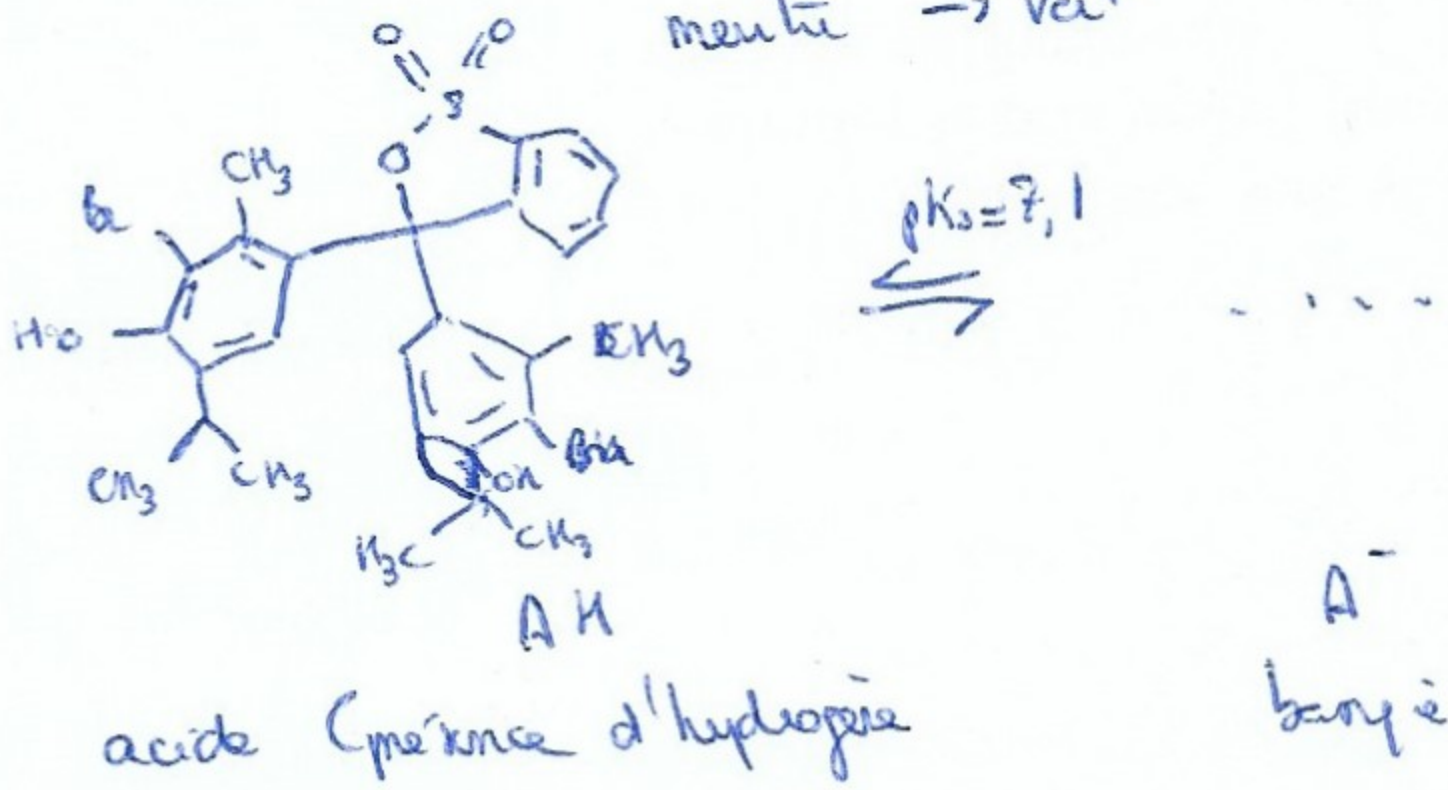
D'après le met $s = 0,7 \text{ g/L}$ à $25^\circ\text{C} \rightarrow K_s = 1,4 \times 10^{-8}$
 $= 1,52 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Sur le m^e principe, une mesure de pH peut nous faire remonter à un K_a
Nous nous allons mesurer un K_a d'une autre manière (pKa à l'équilibre)

b) Spectroscopie UV-visible

Un autre moyen de déterminer une concentration est d'utiliser la spectroscopie UV-visible. Dans cette partie, on va s'intéresser à une réaction acide-base. On va s'intéresser au bleu de bromothymol qui existe en forme acide et basique. On va chercher à mesurer le K_a (qui correspond directement au pK_a).

BBT = indicateur coloré
 acide \rightarrow jaune ($pH < 7$)
 basique \rightarrow bleu
 neutre \rightarrow vert



pour acide faible $\rightarrow pH = pK_a + \lg \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$

⚠ Manipuler avec soin et d'une manière précise. Déterminer le pK_a du BBT par spectre

- Faire les 3 solutions à même concentration de BBT

objectif est d'utiliser la formule pH/pK_a dans le cas de S_1

- Realiser spectra UV-visible de chacune des 3 solutions. On note λ correspondant des maximaux, on note dans chaque cas l'absorbance

	S_1	S_2	S_3	
$\lambda_1 = 420 \text{ nm}$	$A_1 = 0,625$	0,906	0,281	faire la même en lecture
$\lambda_2 = 615 \text{ nm}$	$A_1' = 0,525$	0,022	1,74	

On utilise ensuite la loi de Beer Lambert dans chacune des solutions, sachant que les λ sont de prédominance. Dans tous les cas on pose $C = [AH] + [A^-]$, et vu les données de prédominance, dans la solution 1 on ne considère que $[AH]$ et dans la solution 3 on ne considère que $[A^-]$.

$$A_1 = E_{\text{ox}} P [\text{AH}]_1 + E_{\text{r}} P [\text{A}^-]_1$$

$$A_2 = E_{\text{ox}} P C_0$$

$$A_3 = E_{\text{r}} P C_0$$

$$A_1 = E_{\text{ox}} P [\text{AH}]_1 + E_{\text{r}} P (C_0 - [\text{AH}]_1)$$

$$A_1 = (E_{\text{ox}} - E_{\text{r}}) P [\text{AH}]_1 + A_3$$

$$\Leftrightarrow A_1 - A_3 = (A_2 - A_3) \frac{[\text{AH}]_1}{C_0}$$

On trouve $\frac{[\text{AH}]_1}{C_0} = \frac{A_1 - A_3}{A_2 - A_3}$ de m $\frac{[\text{A}^-]_1}{C_0} = \frac{A_1' - A_2'}{A_3' - A_2'}$

finalem^{ent}

$$pK_a = pK_1 - \log \left(\frac{A_1' - A_2'}{A_3' - A_2'} \times \frac{A_2 - A_3}{A_1 - A_3} \right) = 7 - \log(\quad) = 7,4$$

valeur tabulée : 7,3

III) Déterminat^{ion} par mesure de ΔG°

Dans cette partie, on va avoir une mesure qui nous permet de calculer ΔG° et donc de remonter ensuite à K° . On va pour cela utiliser une pile Daniell et mesurer sa fem

⚠ TP p191 Roussel 1 Exp de la famille redox

Aurac Durand p 334

préparer avec concentrat^{ion} à prendre 1mol/L

Présentat^{ion} de la pile et l'écran

couple $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu(s)}$

$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn(s)}$

sans utiliser les électrodes (pour pas consommer les réactifs)
qlq goutte d'acide sulfurique pour éviter la format^{ion} d'hydroxyde
oxydant le + fort $\text{Cu}^{2+} \rightarrow$ il va se réduire



On va chercher à mesurer K° de cette réaction.

On a déjà vu que pour ce genre de réact^{ion} $\Delta G = -nF\mathcal{E}$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(Q_r) = -nF\mathcal{E} + RT \ln(Q_r)$$

On les chois de concentrat^{ion} des électrolytes dans la pile Daniell donnent $Q_r = 1$
au début du fonctionnement de la pile (cas courant nulle, résistance infinie)

On a donc $e = e^{\circ} = RT \frac{\ln(K^{\circ})}{zF}$ le cas de e^{-} échange

Une mesure de potentiel entre les 2 électrodes doit nous ramener à une mesure de K° !

⚠ On fait le dernier pt ! Faire les points avant

On est approximativement $e^{\circ} = 1,1 V$ dans les conditions standard soit $K^{\circ} = 1,6 \times 10^{37}$

→ On a mesuré une cte d'éq pour react° quasi-totale, ce qui n'est pas possible avec les mesures sur les concentrat° (puisque tout a réagi)

II Influence de la T°

Si on a le temps

ça permet de justifier de l'evol° de l'éq en fct° de la T°

⚠ Manip p 229 le manuel 1 chimie générale

Dans un pipet → 2 ml nitrate de plomb 0,2 M + 3 gouttes iodure de potassium 0,1 M

→ précipité jaune à forme → formé iodure de plomb

Chauffer le tube à essai → le précipité se dissout

Mettre le tube dans un bain de glace → précipitat° de iodure de plomb tel une plume d'écaille

⚠ Pendant la manip → pointer l'extrémité du tube vers le fond de la boîte

On note aussi le fait que $K_s(T) \nearrow$ qd $T^{\circ} \nearrow$

→ loi de Van't Hoff

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

Donc même cas, du produit du PbI_2 présente un $\Delta_r H^{\circ} = 53,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ → cohérent

Conclusion :

On a vu diverses méthodes de détermination de K , pour \neq types de réaction.
(partage entre solvants, redox, acide-base, complexation...)

On verra les facteurs qui peuvent influencer sur l'équilibre parmi lesquels la T°

On a pas parlé de cinétique : connaître la vitesse de réaction peut s'avérer tout aussi important.

Les grandeurs mesurées dépendent que de la T° !

Il est essentiel lors des exp de la bien de mesurer précisément la T° à laquelle on ~~est~~ détermine K

questions \rightarrow voir site remigereau.