

préquis : thermochimie, R' ac/baz, thermodynamique de l'électrochimie

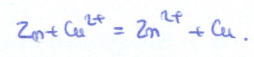
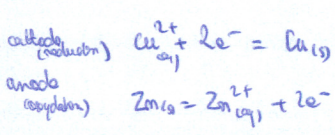
Intro : 2 méthodes pour

Constante d'éq: $K^0 = Q_{i,q} = \prod a_{i,q}^{v_i}$ loi de Guldberg et Waage ou loi d'action des masses
 $\Delta G^0 = -RT \ln K^0(T)$ déf thermodynamique → grandeur thermodynamique.
 → 2 méthodes.
 déterminée précédemment avec la déf.

I - Mesure de ΔG^0

Electrochimie

Pile Daniell: R' aux électrodes, R' global



On a mg: $\Delta G = -2F e = -2F e^0 + RT \ln Q_a$

pile Daniell (à au début), $Q_a = 1 \Rightarrow e = e^0 = \frac{RT \ln K^0}{2F}$

→ mes pte Daniell
 (qq gouttes d'acide sulfurique ds la composition pour éviter formation de l'hydroxyde ?)
 ~ 1,1 V (pH-mètre en volt-mètre ?)
 Boite impédance.

II - Mesure de quotients réactionnels.

mesure de ~~ces~~ concentrations : - méthode destructive : titrage.

- non - : application des lois de Beer-Lambert, Kohlrausch... loi de Nernst pas au programme

1) Mesure par titrage.

→ K_s de l'acide benzoïque (~~titrage~~ sol saturé gélifié, équilibre solide avec auto titrage, BBT, pH-mètre en préparation)
 $PhCOOH_{(s)} = PhCOO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} \quad K_s = S^2$

2) Mesure de grandeurs reliées aux concentrations.

• mesure du pH = $-\lg\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$ → acide benzoïque / non benzoïque : $pH = pK_a + \lg\left(\frac{[PhCOO^-]}{[PhCOOH]}\right)$ ($K_a = K_s$?)
 → de 1/2 équivalents : $pH = pK_a$. (dépôt une équivalence).

→ pH-mètre préparation, pH = 4,2 à l'équivalence.

• mesure de la conductivité : loi de Kohlrausch. $\sigma = \sum C_i \lambda_i^0$ conductivité molaire molaire à dilution ∞ .
 esp chargés en sol, concentration relative à σ

→ pHS de PbI_2 (obtenus conductimétrie en préparation, mesure σ avec incertitude)



→ on pourrait aussi faire de la spectrophotométrie (esp colorés)

III - Variation avec la température.

loi de Van't Hoff: $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$

Pense d'or et/ou solubilité de l'acide benzoïque ?
 qualitatif. $\ln K_s = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$ approx d'équilibre
 $\Delta K_s = 8(1/T)$ ($\Delta H^0 \approx -27,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

c) : constate deuil de toutes les (soudées l'ens)
à d'englober, adde tasque, dissolution

ne dp que de T !

il manque informations : en cb de l'ens ou atteint l'eq
quels paramètres cinétiques?