

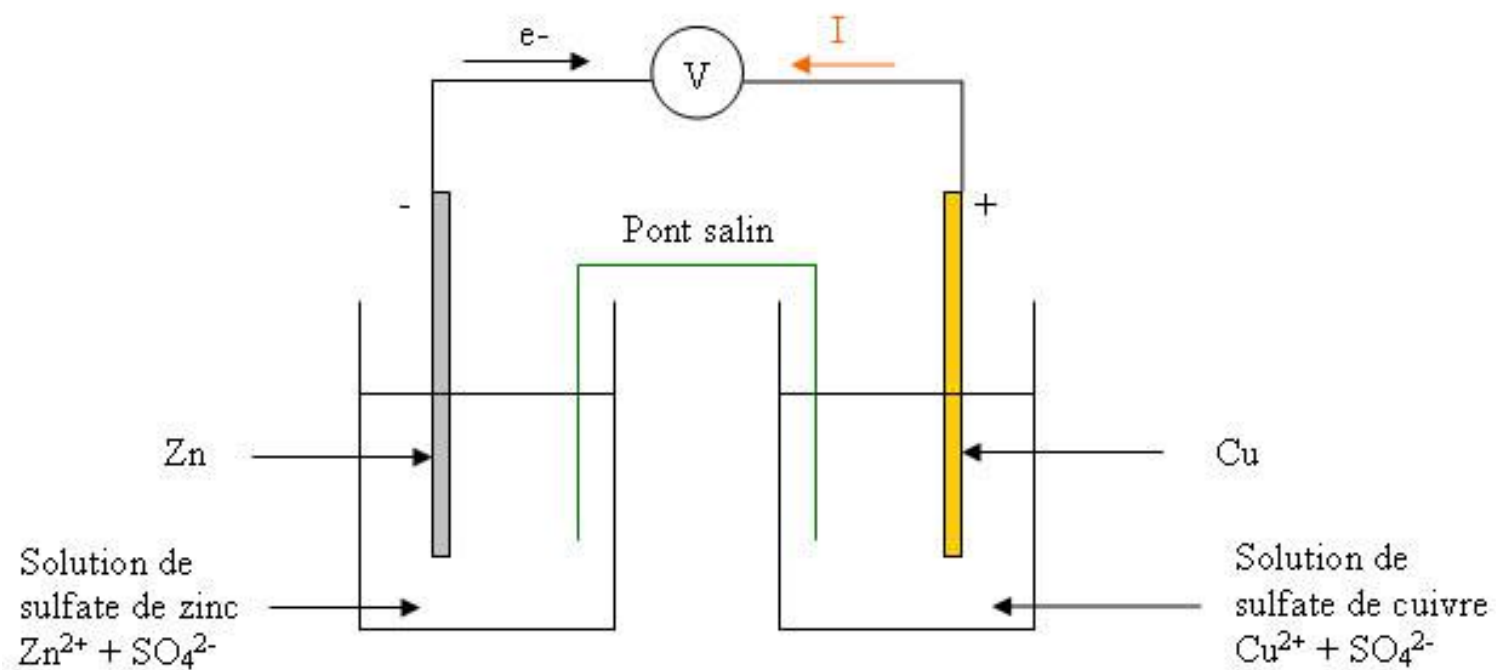
LC20 : Détermination de constantes d'équilibre

Mathieu Markovitch

Mesure ou calcul ?

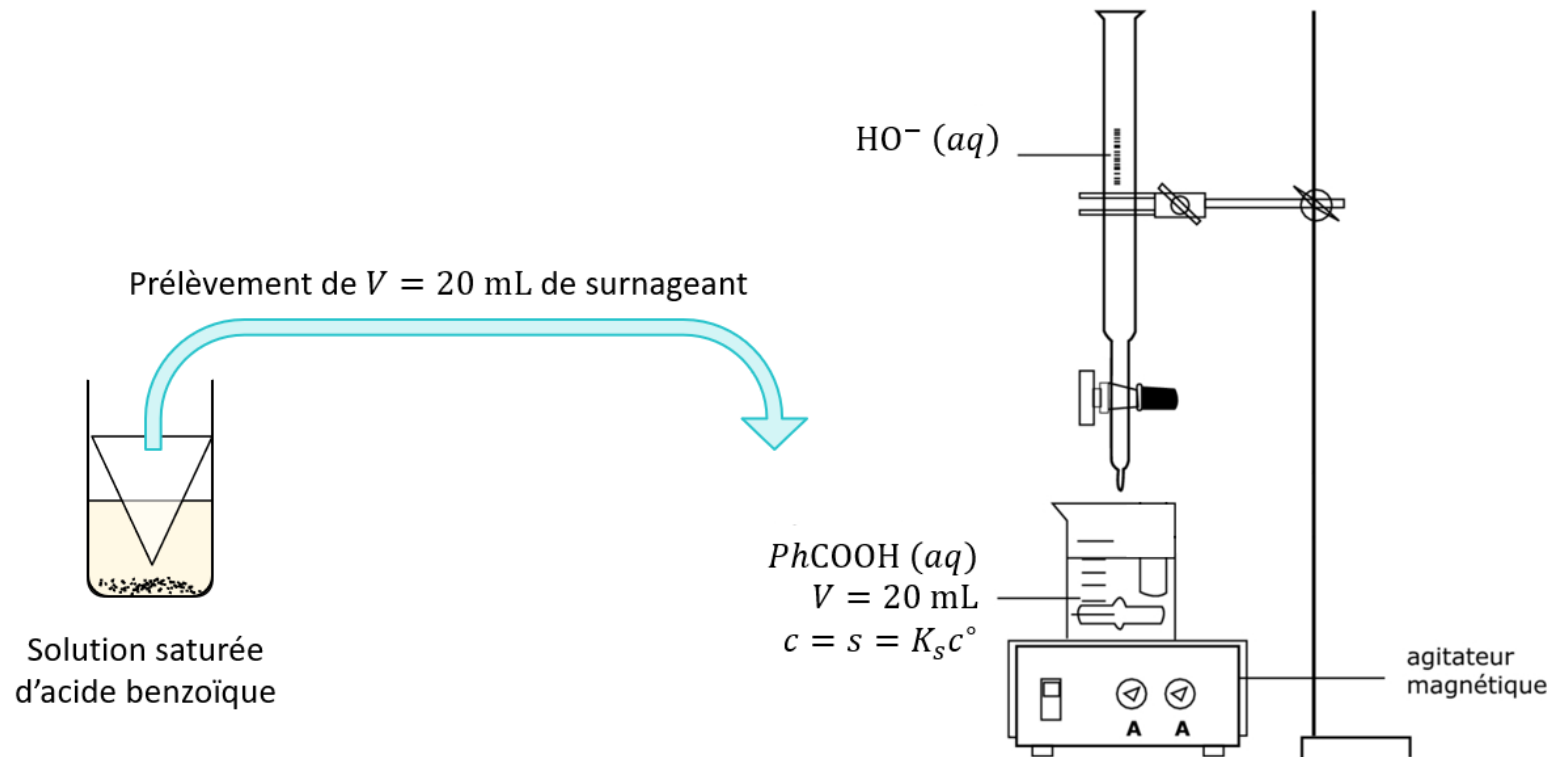
- $K^\circ = Q_{r,eq} = \prod_i a_{i,eq}^{v_i}$ (loi de Guldberg et Waage)
- $K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$ (équilibre en thermochimie)

Pile Daniell

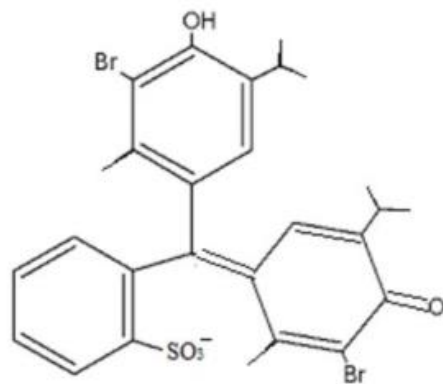


www.lachimie.fr

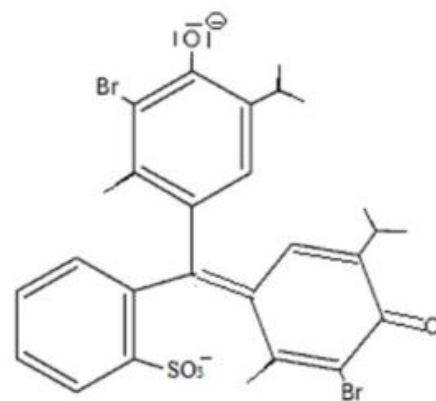
Produit de solubilité de l'acide benzoïque



pKa du BBT



« HBBT⁻ », jaune, milieu acide



« BBT²⁻ », bleu, milieu basique



BBT + HCl



BBT + Solution
tampon pH₂=7



BBT + soude

C = concentration de BBT introduite (identique pour les 3 solutions)

Dans 1: $[BBTH]_1 \approx C$ ($[BBT^-] \ll [BBTH]$)

$$A_1 = \epsilon_{BBTH, \lambda} \cdot l \cdot C$$

Dans 2: $[BBT^-]_2 + [BBTH]_2 = C$

$$A_2 = \epsilon_{BBT^-, \lambda} \cdot l \cdot [BBT^-]_2 + \epsilon_{BBTH, \lambda} \cdot l \cdot [BBTH]_2$$

Dans 3: $[BBT^-]_3 \approx C$ ($[BBTH] \ll [BBT^-]$)

$$A_3 = \epsilon_{BBT^-, \lambda} \cdot l \cdot C$$

$$pKa = pH_2 - \log \frac{[BBT^-]_2}{[BBTH]_2} = pH_2 - \log \frac{A_3 - A_2}{A_1 - A_3}$$