

Niveau : PCSI

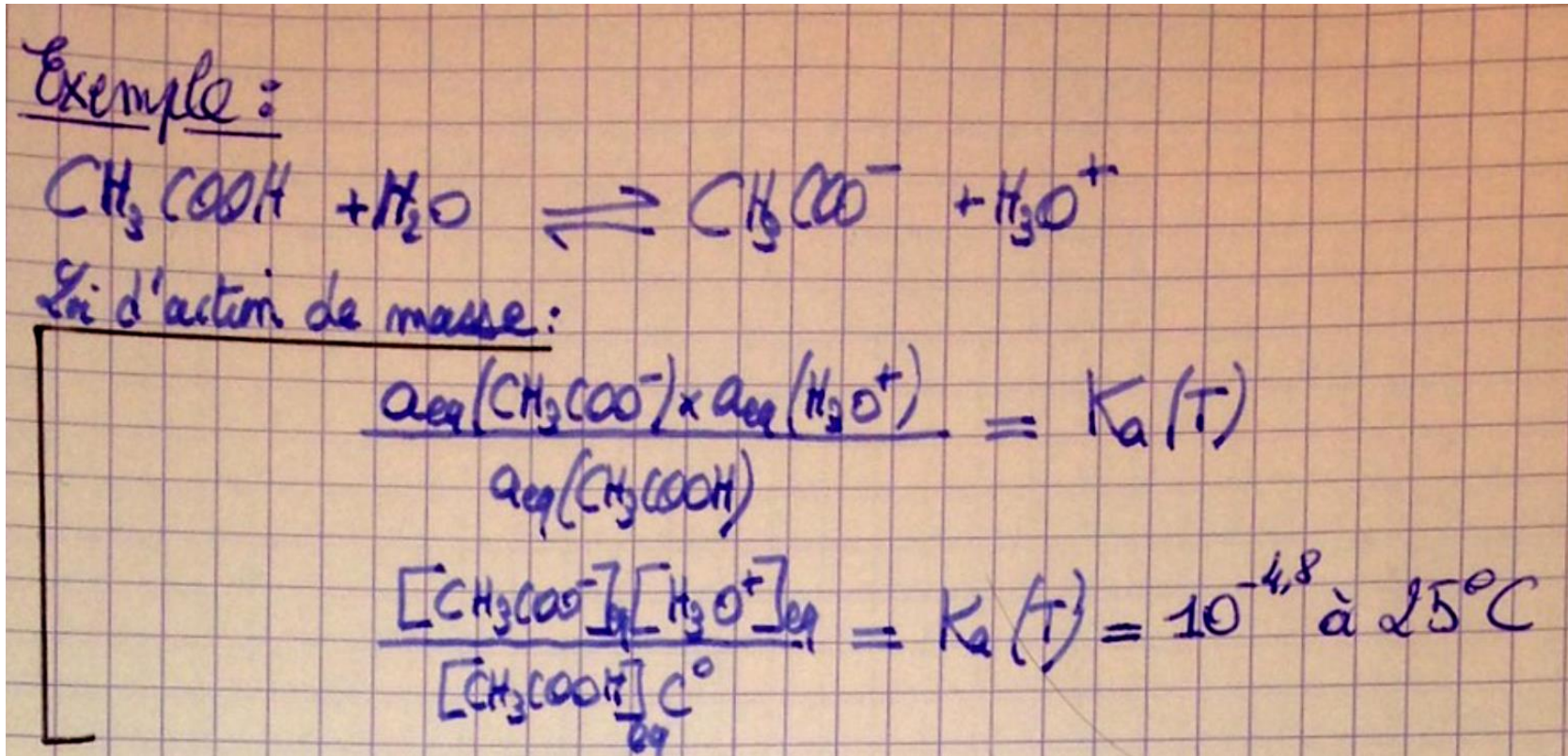
Prérequis :

- Notion d'équilibre chimique, constante d'équilibre $K(T)$, Quotient de réaction Q_r
- Critère d'évolution spontanée
- Equilibre acido-basique, précipitation, oxydoréduction
- Conductimétrie (loi de Kohlrausch), Potentiométrie (loi de Nernst), Ph-métrie.

Références :

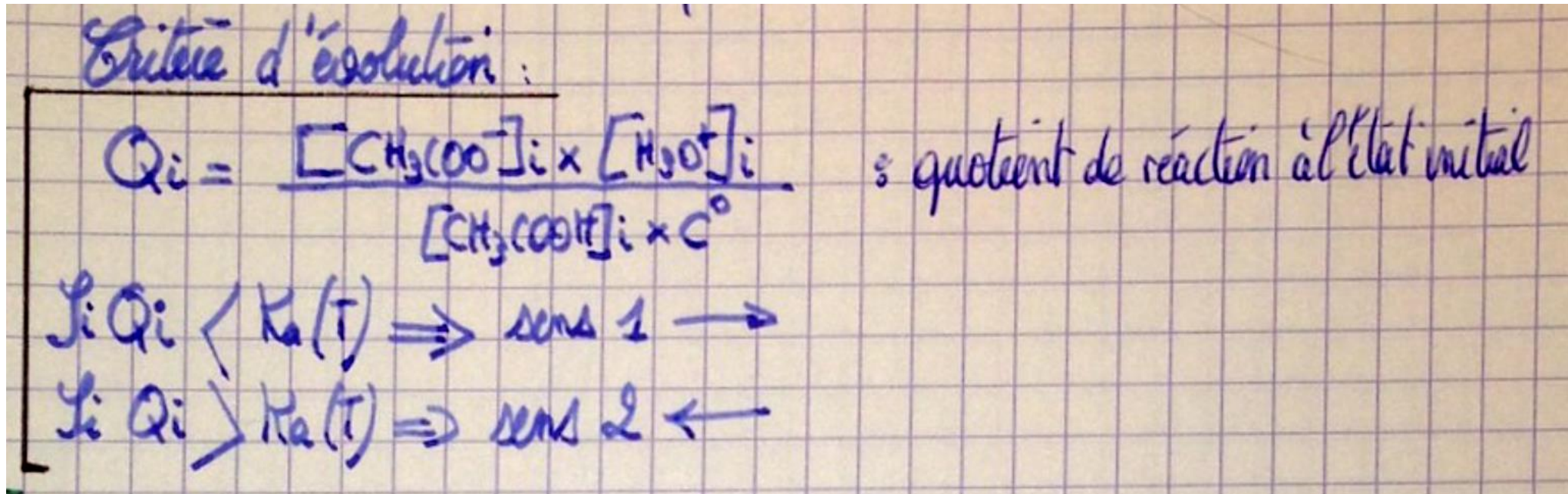
- Pour $K_s(\text{CaSO}_4)$ Lemaréchal p 160
- Pour $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$, Term S Bordas p329
- Pour $K_s(\text{AgCl})$, Brénon Audat p259

Importance des constantes d'équilibre



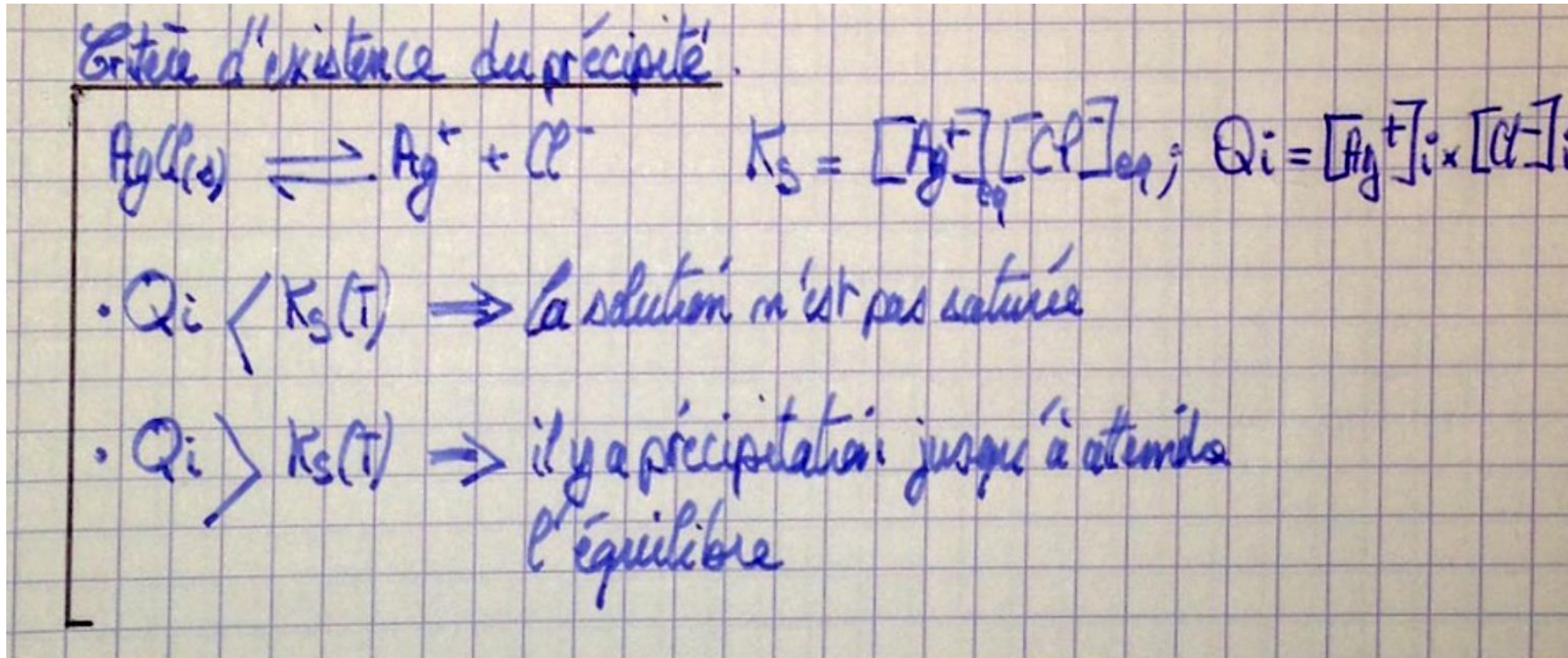
➔ Permet de calculer l'**avancement** de la réaction à l'**équilibre** et donc de connaître les **concentrations de chaque espèce** à l'**équilibre**

Importance des constantes d'équilibre



➔ Permet de connaître le **sens d'évolution** du système

Importance des constantes d'équilibre



➔ Permet de savoir si la réaction de précipitation a lieu
(ie. si le précipité est présent ou non)

Comment déterminer les
constantes d'équilibre ?

Plan

- I-
 - II-
 - III-
- } 3 méthodes de détermination différentes

Conclusion : Point commun de ces 3 méthodes et limites du modèle adopté

I- Mesure de $K_s(\text{CaSO}_4)$ par conductimétrie

Pourquoi surestime-t-on $K_s(\text{CaSO}_4)$?

En **assimilant activité et concentration** des solutés
(sans prendre en compte les **interactions** entre ions)

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{eq} [\text{SO}_4^{2-}]_{eq}$$

Mais les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} possèdent 2 charges.
L'interaction électrostatique ne peut être négligée.

En prenant en compte les **interactions** entre ions

$$K'_s = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{Ca}^{2+}]_{eq} [\text{SO}_4^{2-}]_{eq}$$

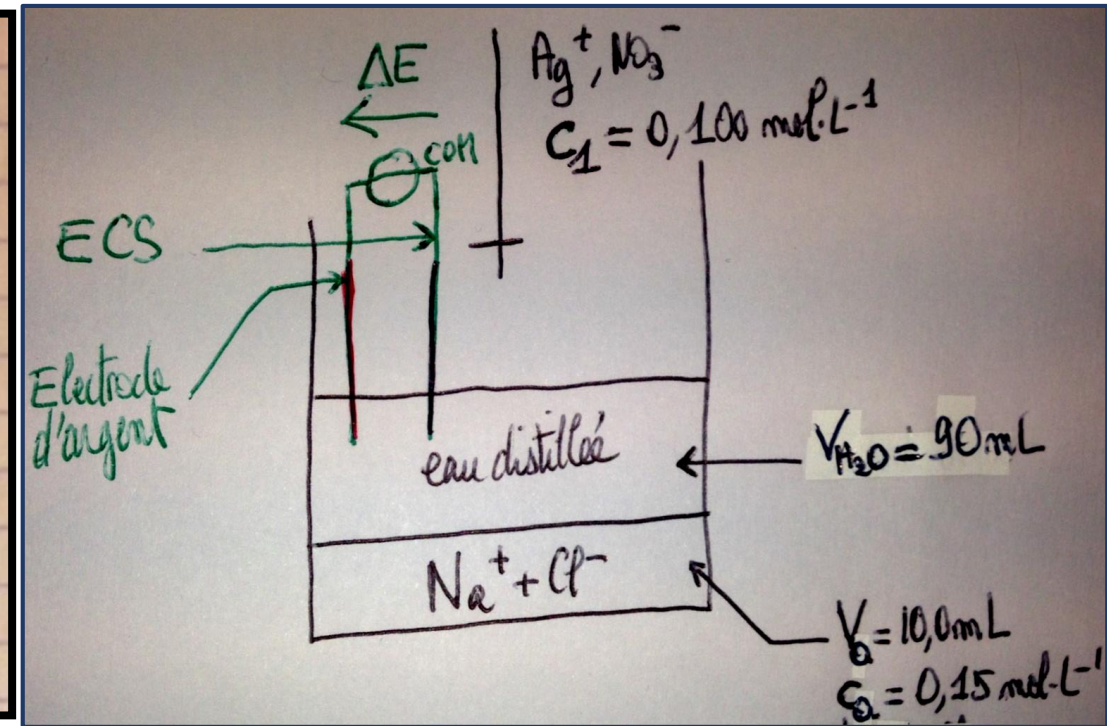
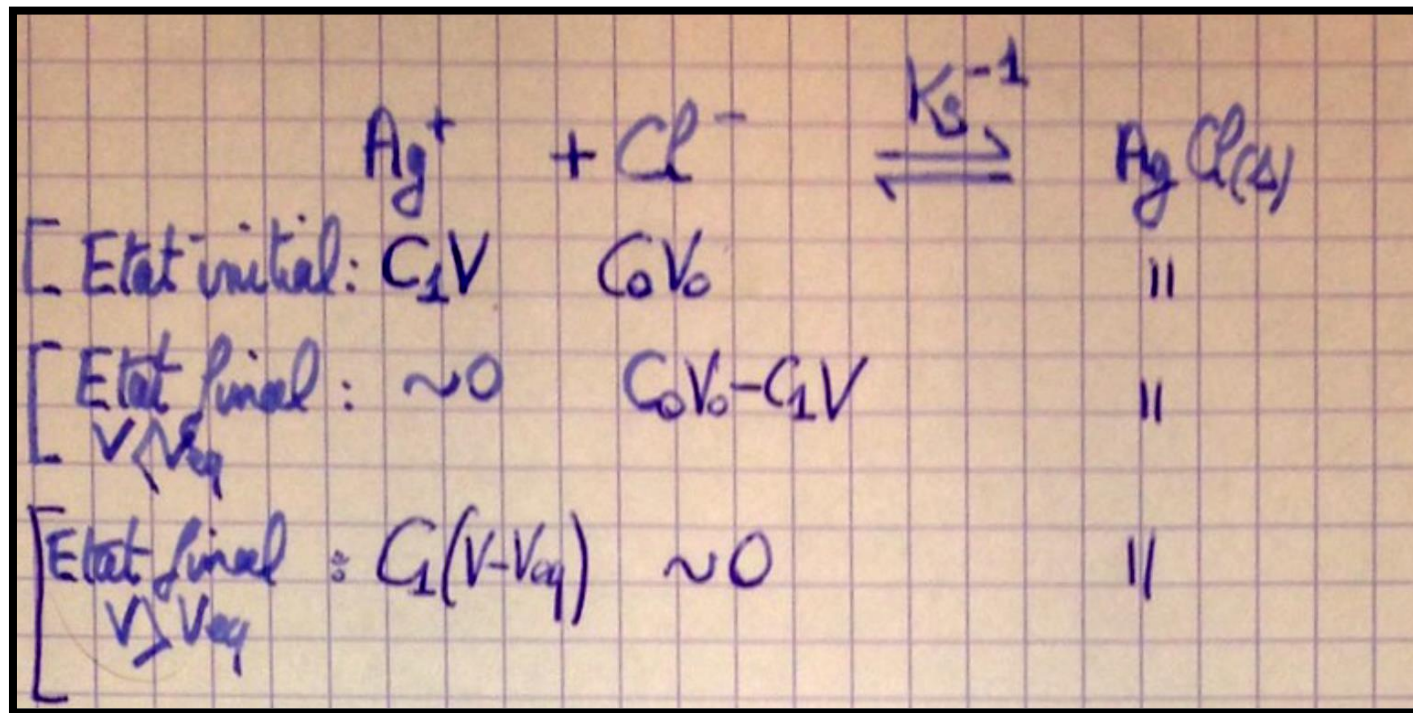
Pour des concentrations

$$[\text{Ca}^{2+}]_{eq} = [\text{SO}_4^{2-}]_{eq} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,5$$

$$K'_s = \frac{1}{4} [\text{Ca}^{2+}]_{eq} [\text{SO}_4^{2-}]_{eq}$$

III- Mesure de $K_s(\text{AgCl})$ par dosage potentiométrique



Loi de Nernst :

$$\Delta E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{ref}}$$

$$\Delta E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \log([\text{Ag}^+]) - E_{\text{ref}}$$

Loi d'action de masse:

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{eq} [\text{Cl}^-]_{eq}$$

$$[\text{Ag}^+]_{eq} = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]_{eq}}$$

Avant l'équivalence :

$$\Delta E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} \right) - E_{\text{ref}}$$

$$\Delta E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{K_s}{\frac{C_0 V_0 - C_1 V}{V_{\text{TOT}}}} \right) - E_{\text{ref}}$$

Après l'équivalence :

$$\Delta E' = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{C_1 (V' - V_{\text{eq}})}{V_{\text{TOT}}'} \right) - E_{\text{ref}}$$

$$\Delta E' - \Delta E = 0,06 pK_s + 0,06 \lg \left(\frac{C_1(V' - V_{eq})}{V_{TOT}'} \times \frac{C_0 V_0 - C_1 V}{V_{TOT}} \right)$$

$$pK_s = \frac{\Delta E' - \Delta E}{0,06} - \lg \left(\frac{C_1(V' - V_{eq})}{V_{TOT}'} \times \frac{C_0 V_0 - C_1 V}{V_{TOT}} \right)$$

Conclusion :

1- Nécessité d'un **capteur électrochimique** :

- **Ph-mètre** : Réaction acide base
- **Conductimètre** : mesure d'une concentration (loi de Kohlrausch)
- **Potentiomètre** : Mesure d'une concentration (électrode de 1^{ère} espèce)

2- Différentes **méthodes de quantification** ont été mises en œuvre :

- Mesure **unique** (cf.I)
- **Régression linéaire** (cf II- $\text{pH} = \text{pK}_a + \log(V_a/V_{ah})$)
- **Dosage** (cf.III) Si la réaction est *rapide, unique et quantitative* !

3- Prendre en compte **les interactions électrostatiques entre espèces ioniques** est nécessaire dans certains cas :

- Prise en compte des **coefficients d'activité** dans la loi d'action de masse

Dans chaque expérience nous avons admis la loi d'action de masse. Cette loi sera démontrée en deuxième année à partir du **second principe de la thermodynamique**.