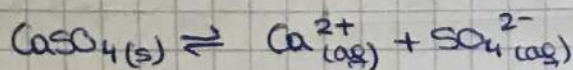


LC 20. Constantes d'équilibre

Mesure de K_s par conductimétrie

$K_s(\text{CaSO}_4)$ sulfate de calcium p160 manuel : chimie générale.



EI excès 0 0

EF excès S S

$$K_s = S^2$$

Conductimétrie: Loi de Kohlrausch $\sigma = \lambda_{\text{Ca}^{2+}}^\circ [\text{Ca}^{2+}] + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ [\text{SO}_4^{2-}] + \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$
↳ eau distillée

IMPORTANT

Conductance G dépend $\left\{ \begin{array}{l} \text{nature de la solution} \\ \text{géométrie de la cellule} \\ \text{type d'ions et autres contenus dans la solution} \end{array} \right.$

$$G = \frac{\sigma \cdot S}{l}$$

G : Siemens (S)

S : en m^2

l : en m.

σ : en S/m

$$G = \frac{1}{R}$$

La conductivité σ dépend $\left\{ \begin{array}{l} \text{de la concentration en ions} \\ \text{de la nature de la solution (origine)} \\ \text{de la température de la solution.} \end{array} \right.$

$$R = \frac{l}{S} \quad (\text{constante de cellule})$$

en (m).

$$\sigma = \frac{G}{R}$$

⚠ selon les constructeurs, R peut aussi s'exprimer comme l/S . Il est donc impératif de se renseigner.

λ° : conductivité molaire ionique ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

0.101 dans l'eq de Kohlrausch: $\sigma = \sum \lambda_i^\circ [X_i]$

$\text{S/m} \quad \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \boxed{\text{mol/m}^3}$

- Mettre les concentrations en mol/m^3 .
- Parfois on nous donne λ° en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ changer l'unité à $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (multiplier par 10^{-3}).

À l'équilibre: $\sigma - \sigma_{H_2O} = (\lambda_{Ca^{2+}}^0 + \lambda_{SO_4^{2-}}^0) \cdot s$

$$s = \frac{\sigma - \sigma_{H_2O}}{\lambda_{Ca^{2+}}^0 + \lambda_{SO_4^{2-}}^0}$$

$$\lambda_{Ca^{2+}}^0 = 11,9 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{SO_4^{2-}}^0 = 16 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

Établir le conductimètre \rightarrow par k .

mettre σ en S.m^{-1} dans l'équation de s . on trouve s en mol/m^3
on le convertit en $\text{mol/L} \rightarrow$ on divise par 10^3

$$\text{et on trouve } K_S = \frac{s^2}{c^2} = \dots$$

$$\begin{cases} 1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L} \\ 1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L} \end{cases}$$

Valeur tabulée: $K_S(295 \text{ K}) = 2,4 \times 10^{-5}$

\rightarrow regarder compte rendu de Pédrito

Partie coeff activité:

$$K_S = \gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \cdot c^2$$

\rightarrow activité (pas de dimension).
car $\alpha = \frac{\gamma \cdot c}{c^0}$

$$\text{Force ionique: } I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

\rightarrow charge sous notre cas c'est +2 et -2.

$$\log \gamma = -0,509 z_i^2 \sqrt{I} \quad \text{on trouve } \gamma_i \approx 0,5$$

$$\text{Donc } K_S = 0,25 c^2$$

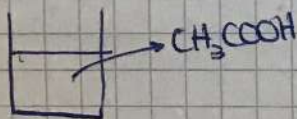
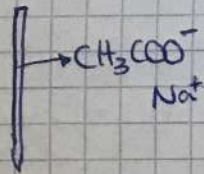
$$\text{Donc } c^2 = 4 K_S \rightarrow \text{regarder Pédrito!}$$

mesure du pKa de l'acide éthanóïque par pH-métrie

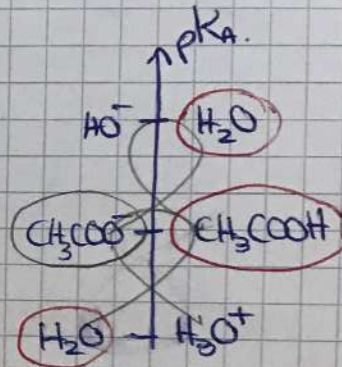
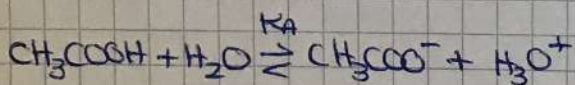
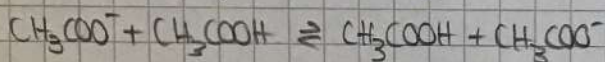
on va mettre 25 mL d'acide éthanóïque dans un bêcher et on va verser de l'éthanóate de sodium.

Les deux à la même $c = 0,1 \text{ mol/L}$.

Après on fait l'invers.



réactions qui peuvent se passer:



Hypothèse: Acide et base faibles K_a et $K_b \ll 1$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 + x_{\text{eq}} \approx [\text{CH}_3\text{COOH}]_0$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 + x_{\text{eq}} \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} \rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} \right)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0} \right) = \text{p}K_a + \log \left(\frac{V_{A^-}}{V_{AH}} \right) \text{ car } C_{AH} = C_{A^-}$$

$$\hookrightarrow \frac{\frac{n_{O A^-}}{V_{\text{tot}}}}{\frac{n_{O AH}}{V_{\text{tot}}}} = \frac{C_{A^-} \cdot V_{A^-}}{C_{AH} \cdot V_{AH}}$$

- Pour $V_{AH} = V_{A^-} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a$

Vérification de la loi d'action des masses.

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{V_{A^-}}{V_{AH}}\right)$$

on représente sur regressi. et on vérifie: $pH = f\left(\log\left(\frac{V_{A^-}}{V_{AH}}\right)\right)$

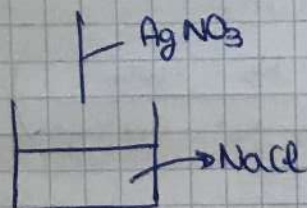
pK_a obtenue à l'origine. Expérimentalement on trouve $pK_a \approx 4,5$
et la valeur tabulée à $T=25^\circ C$ est de $pK_a(T) = 4,76$.

Il faut remettre en cause le modèle et prendre en compte les coeff. d'activités.

mesure de $K_s(\text{AgCl})$ par potentiométrie

Brenon Audat
pag 259.

regarder mon compte rendu du TP.



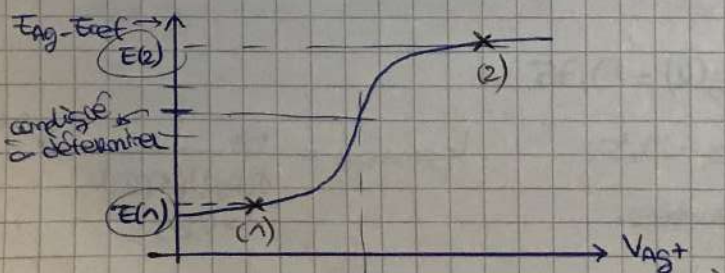
Électrode d'Argent plus ECS.

Avant équivalence: gîte d'ions Ag^+ faible, le potentiel varie très peu. Au point équivalent, se sature en AgCl .



	$C_{\text{Ag}^+} (\text{mol/L})$	$C_{\text{Cl}^-} (\text{mol/L})$
$t=0$	0	
$V < V_{\text{eq}}$	$\frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} \approx 0$	$\frac{[\text{Cl}^-] \cdot V_{\text{Cl}^-} - [\text{Ag}^+] \cdot V_{\text{Ag}^+}}{V_{\text{TOT}}}$
$V = V_{\text{eq}}$	$\sqrt{K_s}$	
$V > V_{\text{eq}}$	$\frac{C_{\text{Ag}^+} \cdot V_{\text{Ag}^+} - C_{\text{Cl}^-} \cdot V_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{TOT}}}$	$\frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} \approx 0$

On déduit:



$V_{\text{eq}} \approx 16,35 \text{ mL}$
eq.

Par mesure K_s : car électrode en Argent??

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

on utilise un point avant et un point après car sinon la plage de ΔE est trop grande à l'équivalence

→ Avant l'équivalence: (1) $[Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]}$

$$E(1) = E_{Ag^+/Ag}^\circ - E_{ref} + 0,06 \cdot \log\left(\frac{K_s}{[Cl^-]}\right)$$

$$= E_{Ag^+/Ag}^\circ - E_{ref} + 0,06 \cdot \log\left(\frac{K_s \cdot V_{TOT1}}{C_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-} - C_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+}}\right) = x_1$$

→ Après l'équivalence: (2)

$$E(2) = E_{Ag^+/Ag}^\circ - E_{ref} + 0,06 \cdot \log\left(\frac{C_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+} - C_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-}}{V_{TOT2}}\right) = x_2$$

$C_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-} = C_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+}$

On fait la différence des deux expressions:

$$E(2) - E(1) = 0,059 \cdot \log\left(\frac{C_{Ag^+} \cdot (V' - V_{eq}) \times (C_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-} - C_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+})}{V_{TOT1} \cdot V_{TOT2}}\right)$$

$$= 0,059 \cdot \log\left(\frac{x_1 \cdot x_2}{K_s \cdot V_{TOT1} \cdot V_{TOT2}}\right)$$

On connaît V_{TOT1} , V_{TOT2} et x_1 et x_2 → On trouve K_s .

$$pK_s = \frac{E_2 - E_1}{0,06} - \log\left(\frac{x_1 \cdot x_2}{V_{TOT1} \cdot V_{TOT2}}\right)$$

BONUS:

Valeur tabulée: $pK_s (AgCl) = 9,75$.

Exp. on trouve $pK_s = 9,5$.

Il faut prendre les activités

$$K_{s \text{ mesurée}} = \frac{K_s}{\alpha(Ag^+) \cdot \alpha(Cl^-)} = 10^{-9,6}$$

$\hookrightarrow 0,25$

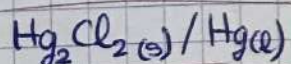
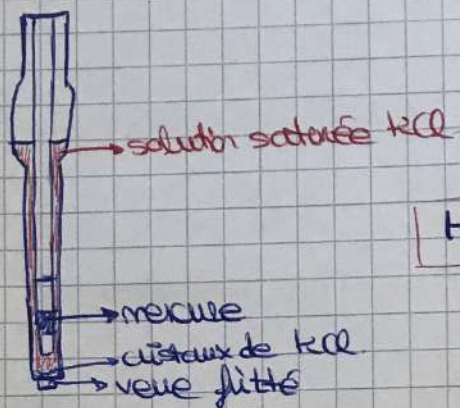
Ne pas jeter le nitrate d'argent par le robinet!

sur mes notes c'est plus clair

À savoir :

- Fonctionnement conductimétrie
- Fonctionnement pH-mètre
- Demo loi d'action de masse.
- Electrode ECS.

ECS



$$E_{\text{ref}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{Hg(l)}) + 0,03 \cdot \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$E_{\text{ref}} = 0,27 - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$$

c'est pour cette raison qu'il faut toujours veiller à ce que la solution de KCl soit saturée (cristaux de KCl au fond de l'électrode) pour avoir une concentration de Cl^- cte et donc E_{ref} .