

**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.

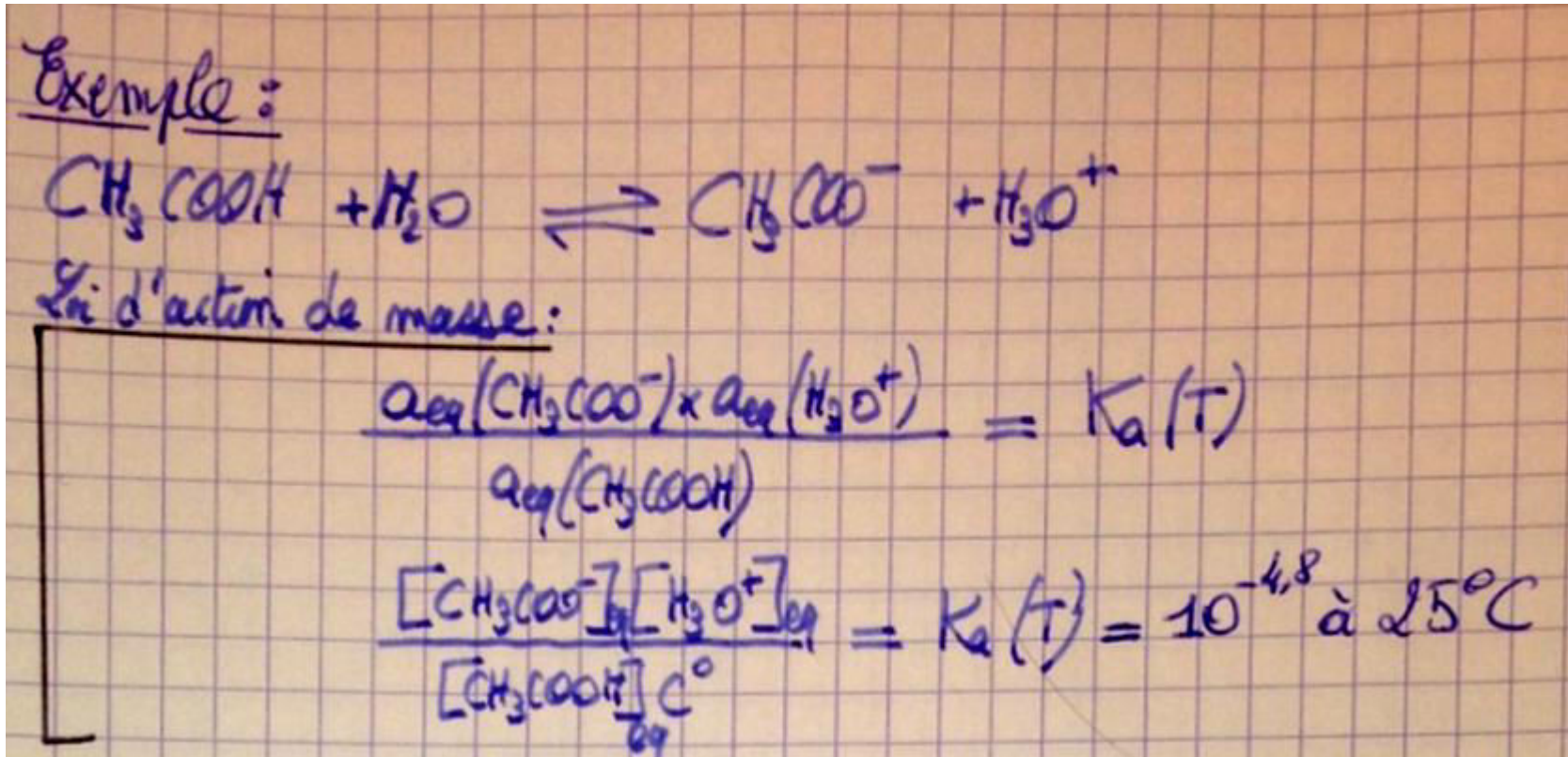
**Références :**

-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

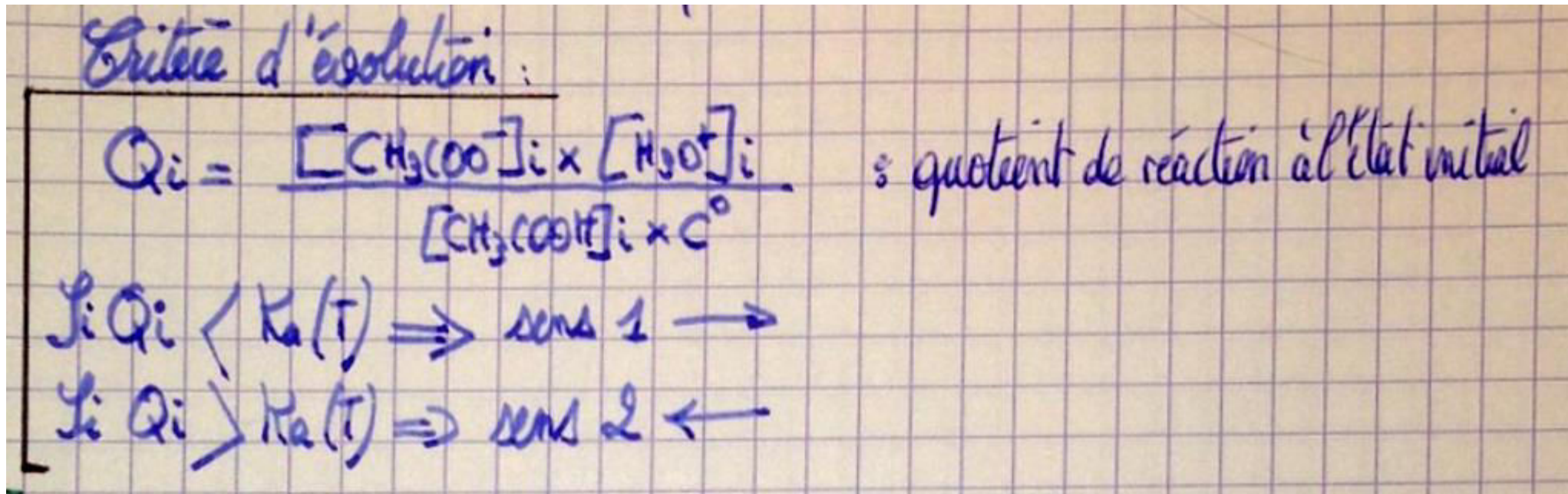
-Pour  $K_s(\text{AgCl})$ , Brénon Audat p259

# Importance des constantes d'équilibre



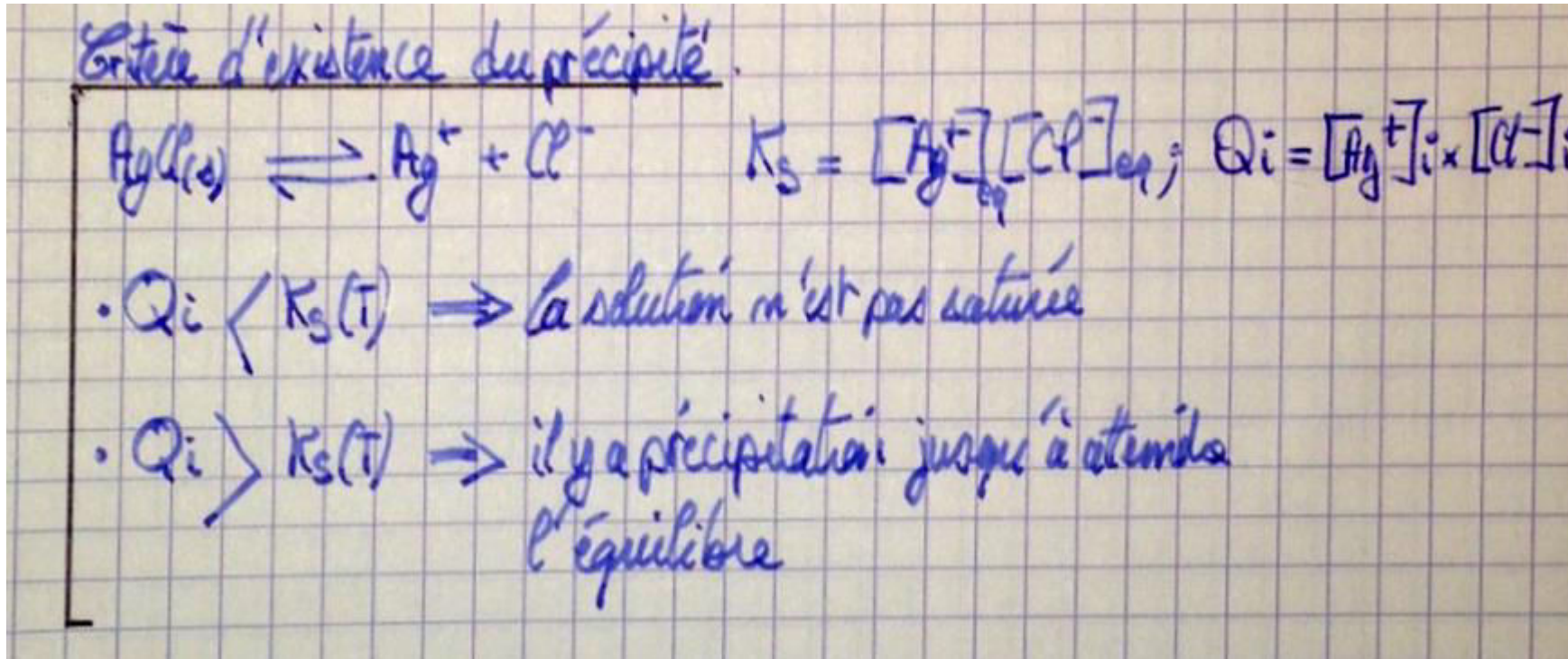
➔ Permet de calculer l'**avancement** de la réaction à l'**équilibre** et donc de connaître les **concentrations de chaque espèce** à l'équilibre

# 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  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  possèdent 2 charges.  
**L'interaction électrostatique** ne peut être négligée.

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

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

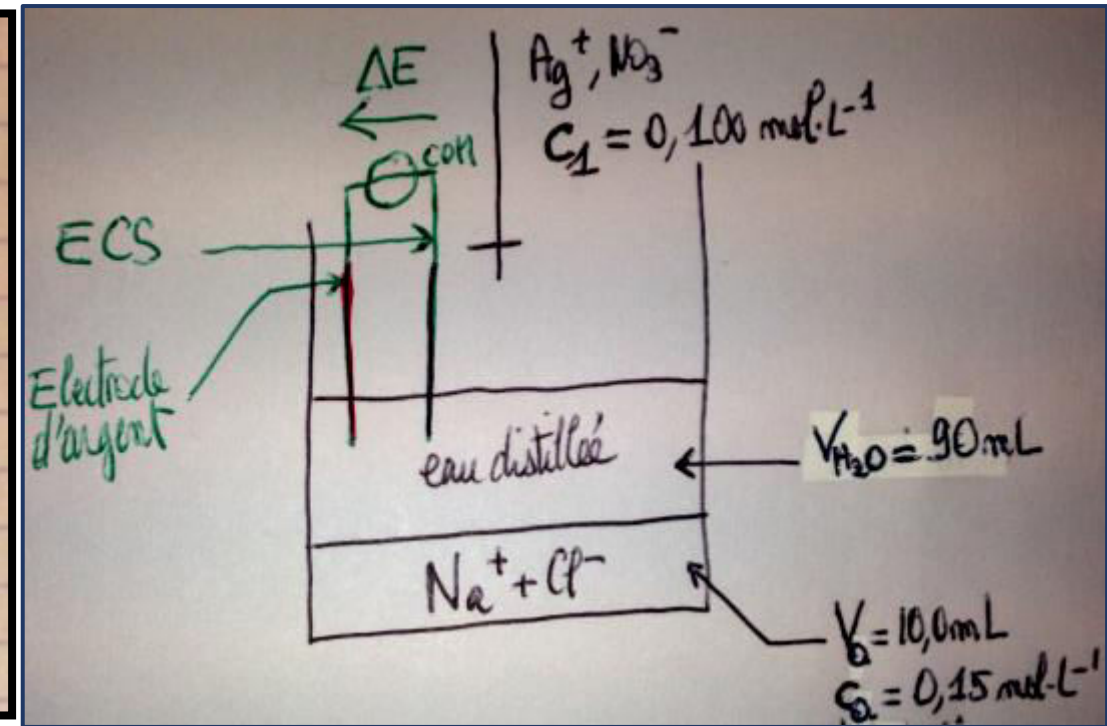
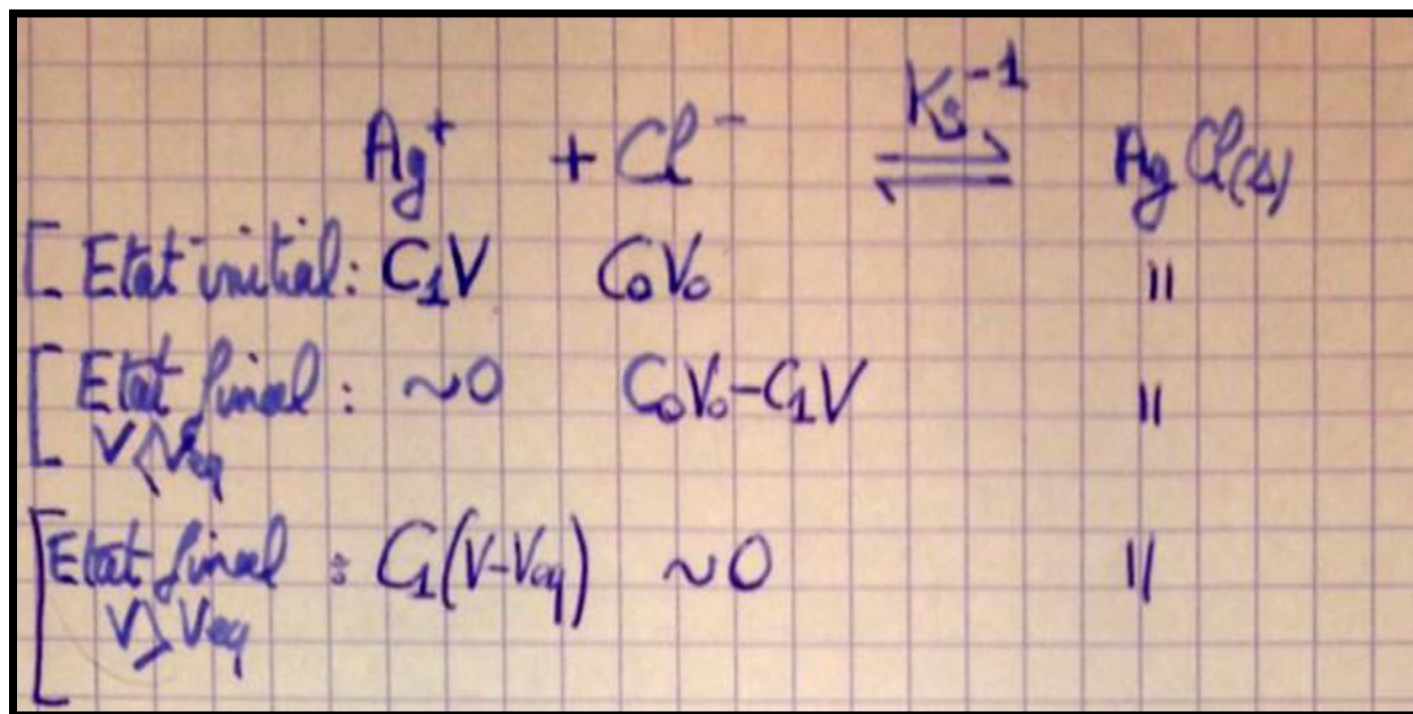
Pour des concentrations

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

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

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

### 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 :

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

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

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<sup>ère</sup> espèce)

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

- Mesure **unique** (cf.I)
- **Régression linéaire** (cf II-  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log(V_a/V_h)$  )
- **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**.