

LC 22 Determination de constantes d'équilibre.

* Niveau : CPGE 2^{ème} année.

* Programme : on balaye les bases.

- Sources :
- [1] Ressource Educad.
 - [2] CACHAU, "Des expériences de la famille acide-base."
 - [3] PORTEU DE BUCHÈRE, "L'épreuve orale du CAPES de chimie".

• Plan :

I) Par détermination du quotient de réaction à l'équilibre.

1) Principe.

2) Mise en œuvre expérimentale.

II) Par titrage d'une espèce acido-basique.

1) Principe.

2) Mise en œuvre expérimentale.

III) Par utilisation de la loi de Van 't Hoff.

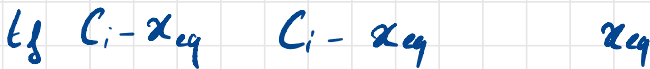
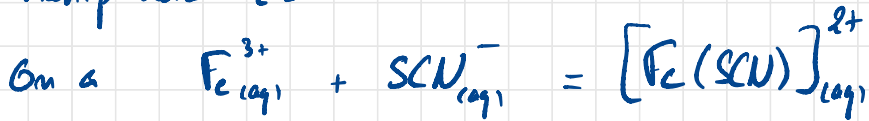
1) Principe.

2) Mise en œuvre expérimentale.

I) Par détermination du quotient de réaction à l'équilibre.

1) Principe.

Donc dans [1].



$$\Rightarrow \text{A l'équilibre } K^{\circ}(T) = Q_r = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]_{\text{eq}}^{2+} C^{\circ}}{[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}] [\text{SCN}_{(\text{aq})}^{-}]}$$

$$\Rightarrow K^{\circ}(T) = \frac{x_{\text{eq}} C^{\circ}}{(C_i - x_{\text{eq}})^2}$$

$\Rightarrow$ Déterminer $x_{\text{eq}} \Leftrightarrow$ Déterminer $K^{\circ}(T)$.

Ici : le complexe est coloré $\Rightarrow$ Spectroscopie UV-Visible.

2) Mise en oeuvre expérimentale.

cf [1]. Sur slide, rappeler tout ce qu'il faut savoir sur l'absorbance / le spectre etc...

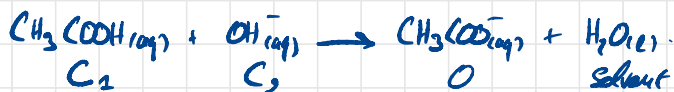
Peut être faire une dilution en direct. Faire une droite d'étalonnage en préparation et ajouter l'absorbance mesurée dessus.

II) Par titrage d'une espèce acido-basique.

1) Principe.

Donc dans [2] p. 137.

On va titrer une solution d'acide éthanoïque par de la soude.



Rappel: K_a constante de réaction de l'acide avec l'eau:



$$\Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}][\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]C^0}$$

$$\Rightarrow \underbrace{\log K_a}_{-pK_a} = \underbrace{\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]}{C^0}\right)}_{-pH} + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}]}\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = pK_a + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}]}\right)}$$

A la demi équivalence $[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}] = [\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}] = \frac{C_1}{2}$.

$$\Rightarrow \boxed{pH = pK_a \text{ et } K_a = 10^{-pH}}$$

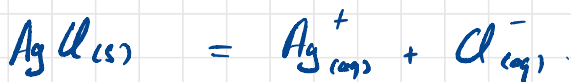
2) Mise en œuvre expérimentale.

cf [2] p. 137.

Potentiellement, on peut justifier l'absence de $[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}]$ avec un programme python.

III) Par utilisation de la loi de Van't Hoff.

1) Principe.



A l'équilibre $\Delta_r G(T) = 0$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{c^\circ} \right)^2 = 0$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{= K_s^\circ(T) \text{ à l'équilibre}}$

$$\Rightarrow \ln(K_s^\circ(T)) = - \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}$$

$$\ln(K_s^\circ(T)) = - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

$\Rightarrow$ Déterminer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ \Leftrightarrow$ Obtenir $K_s^\circ(T) \forall T$.

(dans les limites de Ellingham).

2) Mise en oeuvre expérimentale.

Précipitation de $\text{AgCl}_{(s)}$ dans [3] p. 75.