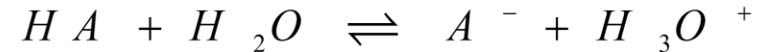


Réaction d'un acide HA avec l'eau

Equation modélisent la réaction d'acide HA avec l'eau



| équation de la réaction | | $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ | | | |
|-------------------------|------------|---|-------|-----------------|-----------------|
| état du système | avancement | Quantité de matière en mol | | | |
| état initial | 0 | n | excès | 0 | 0 |
| état intermédiaire | x | n - x | | x | x |
| état finale | | n - x _{eq} | | x _{eq} | x _{eq} |

Taux d'avancement

$$\tau = \frac{x_{eq}}{x}$$

La valeur de x_m
: l'eau en excès
donc $x_m = CV$

La valeur de x_{eq} : on a

$$x_{eq} = n(H_3O^+)_{eq} = [H_3O^+]_{eq} V$$

$$x_{eq} = n(H_3O^+)_{eq} \\ = [H_3O^+]_{eq} V = 10^{-pH} V$$

$$\tau = \frac{10^{-pH}}{C}$$

$$\sigma_{eq} = \lambda_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+]_{eq} + \lambda_{A^-} \cdot [A^-]_{eq} \\ \sigma_{eq} = [H_3O^+]_{eq} (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}) \\ \Leftrightarrow [H_3O^+]_{eq} = \frac{\sigma_{eq}}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}}$$

$$\tau = \frac{\frac{\sigma_{eq}}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}}}{C} = \frac{\sigma_{eq}}{C(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-})}$$

La valeur de pH de la solution $pH = -\log [H_3O^+]_{eq} = -\log (\tau \cdot C)$

Quotient de la réaction l'équilibre $Q_{r,eq}$

$$Q_{r,eq} = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} = \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{C - [H_3O^+]_{eq}}$$

$$[A^-]_{eq} = [H_3O^+]_{eq}$$

$$[AH]_{eq} = C - [H_3O^+]_{eq}$$

$$Q_{r,eq} = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} = \frac{\tau^2 C}{1 - \tau}$$

$$[A^-]_{eq} = [H_3O^+]_{eq} = \tau C$$

$$[AH]_{eq} = C - \tau C = C(1 - \tau)$$

$$Q_{r,eq} = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} = \frac{10^{-2pH}}{C - 10^{-pH}}$$

$$[A^-]_{eq} = [H_3O^+]_{eq} = 10^{-pH}$$

$$[AH]_{eq} = C - 10^{-pH}$$

$$Q_{r,eq} = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} = \frac{x_{eq}^2}{V(CV - x_{eq})}$$

$$[A^-]_{eq} = [H_3O^+]_{eq} = \frac{x_{eq}}{V}$$

$$[AH]_{eq} = C - \frac{x_{eq}}{V} = \frac{CV - x_{eq}}{V}$$

A l'équilibre $K = Q_{r,eq} = K_A$

Constante d'acidité
 $K_A (AH / A^-)$

$$K_A = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

$$pK_A = -\log(K_A)$$

$$K_A = 10^{-pK_A}$$

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \Leftrightarrow \frac{K_A}{[H_3O^+]} = \frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{\tau}{1 - \tau}$$

$$\frac{[H_3O^+]}{K_A} = \frac{1 - \tau}{\tau} = \frac{1}{\tau} - 1$$

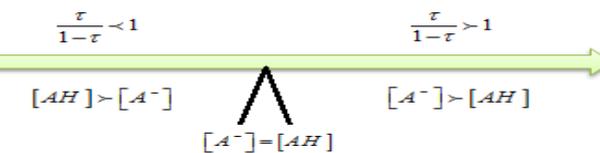
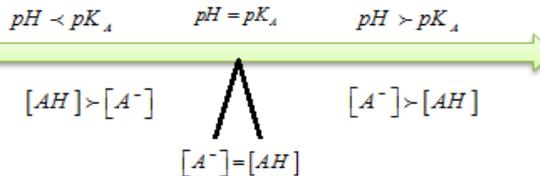
$$\frac{1}{\tau} = \frac{[H_3O^+]}{K_A} + 1 = \frac{K_A + 10^{-pH}}{K_A}$$

$$\tau = \frac{K_A}{K_A + 10^{-pH}}$$

Domaine de
prédominance

$$\frac{[A^-]}{[AH]} = 10^{pH - pK_A}$$

$$\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{\tau}{1 - \tau}$$



Réaction d'une acide B avec l'eau

Equation modélisent la réaction d'acide HA avec l'eau



| équation de la réaction | | $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + HO^-$ | | | |
|-------------------------|------------|---|-------|-----------------|-----------------|
| état du système | avancement | Quantité de matière en mol | | | |
| état initial | 0 | n | excès | 0 | 0 |
| état intermédiaire | x | n - x | | x | x |
| état finale | | n - x _{eq} | | x _{eq} | x _{eq} |

Taux d'avancement

$$\tau = \frac{x_{eq}}{x_m}$$

La valeur de x_m
: l'eau en excès
donc $x_m = CV$

La valeur de x_{eq} : on a

$$x_{eq} = n(HO^-)_{eq} = [HO^-]_{eq} V$$

$$x_{eq} = n(HO^-)_{eq} = [HO^-]_{eq} V$$

$$= 10^{pH-14} V$$

$$\tau = \frac{10^{pH-14}}{C}$$

$$\sigma_{eq} = \lambda_{HO^-} \cdot [HO^-]_{eq} + \lambda_{BH^+} \cdot [BH^+]_{eq}$$

$$\sigma_{eq} = [HO^-]_{eq} (\lambda_{HO^-} + \lambda_{BH^+})$$

$$\Leftrightarrow [HO^-]_{eq} = \frac{\sigma_{eq}}{\lambda_{HO^-} + \lambda_{BH^+}}$$

$$\tau = \frac{\frac{\sigma_{eq}}{\lambda_{HO^-} + \lambda_{BH^+}}}{C} = \frac{\sigma_{eq}}{C(\lambda_{HO^-} + \lambda_{BH^+})}$$

La valeur de pH de la solution $pH = -\log [H_3O^+]_{eq} = 14 - \log(\tau \cdot C)$

Quotient de la réaction l'équilibre $Q_{r,eq}$

$$Q_{r,eq} = \frac{[BH^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}}{[B]_{eq}} = \frac{[HO^-]_{eq}^2}{C - [HO^-]_{eq}}$$

$$[BH^+]_{eq} = [HO^-]_{eq}$$

$$[AH]_{eq} = C - [HO^-]_{eq}$$

$$Q_{r,eq} = \frac{[BH^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}}{[B]_{eq}} = \frac{\tau^2 C}{1 - \tau}$$

$$[BH^+]_{eq} = [HO^-]_{eq} = \tau C$$

$$[B]_{eq} = C - \tau C = C(1 - \tau)$$

$$Q_{r,eq} = \frac{[BH^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}}{[B]_{eq}} = \frac{10^{2(pH-14)}}{C - 10^{(pH-14)}}$$

$$[BH^+]_{eq} = [HO^-]_{eq} = 10^{(pH-14)}$$

$$[B]_{eq} = C - 10^{(pH-14)}$$

$$Q_{r,eq} = \frac{[BH^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}}{[B]_{eq}} = \frac{x_{eq}^2}{V(CV - x_{eq})}$$

$$[BH^+]_{eq} = [HO^-]_{eq} = \frac{x_{eq}}{V}$$

$$[B]_{eq} = \frac{C - x_{eq}}{V}$$

A l'équilibre $K = Q_{r,eq} = K_A$

Constante d'acidité
 $K_A (BH^+ / B)$

$$K_A = \frac{[B]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[BH^+]_{eq}} \times \frac{[HO^-]_{eq}}{[HO^-]_{eq}} = \frac{K_e}{K}$$

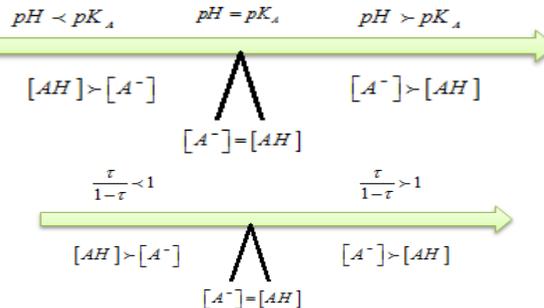
$$pK_A = -\log(K_A)$$

$$K_A = 10^{-pK_A}$$

Domaine de
prédominance

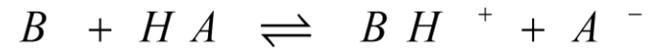
$$\frac{[A^-]}{[AH]} = 10^{pH - pK_A}$$

$$\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{\tau}{1 - \tau}$$



Réaction d'une base B avec l'acide HA

Equation modélisent la réaction d'acide HA avec la base



Constante d'équilibre K

$$K = \frac{[A^-]}{[AH]} \times \frac{[BH^+]}{[B]} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \times \frac{[BH^+]}{[B][H_3O^+]}$$

$$= K_{A_1} \times \frac{1}{K_{A_2}} = \frac{10^{-pK_{A_1}}}{10^{-pK_{A_2}}} = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}}$$

| équation de la réaction | | $B + HA \rightleftharpoons BH^+ + A^-$ | | | |
|-------------------------|------------|--|----------------|----------|----------|
| état du système | avancement | Quantité de matière en mol | | | |
| état initial | 0 | n_1 | n_2 | 0 | 0 |
| état intermédiaire | x | $n_1 - x$ | $n_2 - x$ | x | x |
| état finale | | $n_1 - x_{eq}$ | $n_2 - x_{eq}$ | x_{eq} | x_{eq} |

La valeur d'avancement a l'équilibre x_{eq}

1 cas : $n_1 = n_2$

$$K = \frac{[A^-][BH^+]}{[AH][B]}$$

$$[A^-]_{eq} = [BH^+]_{eq} = \frac{x_{eq}}{V_T}$$

$$[AH]_{eq} = [B]_{eq} = \frac{n - x_{eq}}{V_T}$$

$$K = \frac{\left(\frac{x_{eq}}{V_T}\right)^2}{\left(\frac{n - x_{eq}}{V_T}\right)^2} = \left(\frac{x_{eq}}{n - x_{eq}}\right)^2$$

$$\sqrt{K} = \left(\frac{x_{eq}}{n - x_{eq}} \right) \Leftrightarrow (n - x_{eq})\sqrt{K} = x_{eq} \Leftrightarrow n\sqrt{K} - x_{eq}\sqrt{K} = x_{eq}$$

$$\Leftrightarrow x_{eq} + x_{eq}\sqrt{K} = n\sqrt{K} \Leftrightarrow x_{eq}(1 + \sqrt{K}) = n\sqrt{K}$$

$$\Leftrightarrow x_{eq} = \frac{n\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$

$$\tau = \frac{x_{eq}}{x_m}$$

On a $n_1 = n_2$
Donc $x_m = n_1 = n_2 = n$

$$x_{eq} = \frac{n\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$

$$\tau = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$

pH de mélange

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$$

2 cas : $n_1 < n_2$

$$K = \frac{[A^-][BH^+]}{[AH][B]} = \frac{(x_{eq})^2}{(n_1 - x_{eq})(n_2 - x_{eq})}$$

$$K = \frac{x_{eq}^2}{(n_1 - x_{eq})(n_2 - x_{eq})} \Leftrightarrow (n_1 - x_{eq})(n_2 - x_{eq})K = x_{eq}^2 \Leftrightarrow n_1 n_2 K - x_{eq}(n_1 + n_2)K + Kx_{eq}^2 = x_{eq}^2$$

$$\Leftrightarrow x_{eq}^2(K - 1) - x_{eq}(n_1 + n_2)K + n_1 n_2 K = 0 \Leftrightarrow \Delta = (n_1 + n_2)^2 K^2 - 4n_1 n_2 K(K - 1)$$

$$x_{eq1} = \frac{(n_1 + n_2)K + \sqrt{\Delta}}{2(K - 1)}$$

$$x_{eq2} = \frac{(n_1 + n_2)K - \sqrt{\Delta}}{2(K - 1)}$$

On prend la valeur de

$$x_{eq} < x_m$$

$$pH = pK_{A1} + \log\left(\frac{x_{eq}}{n_1 - x_{eq}}\right)$$

dosage d'un acide HA avec $(Na^+; HO^-)$



Les caractéristiques de dosage

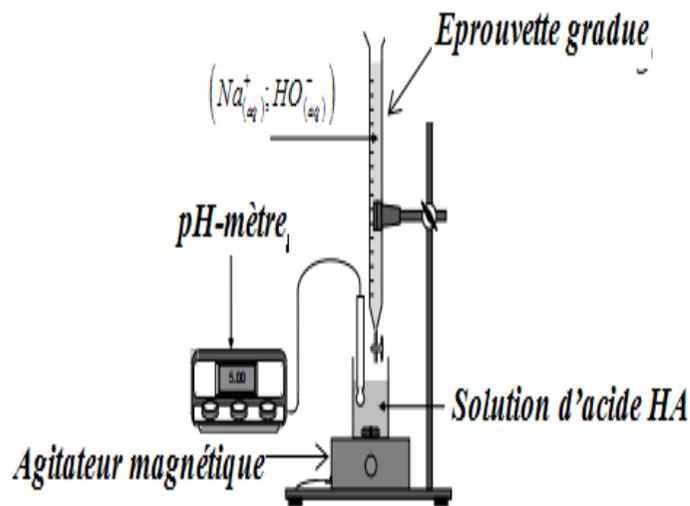
Rapide et totale

Constante d'équilibre K

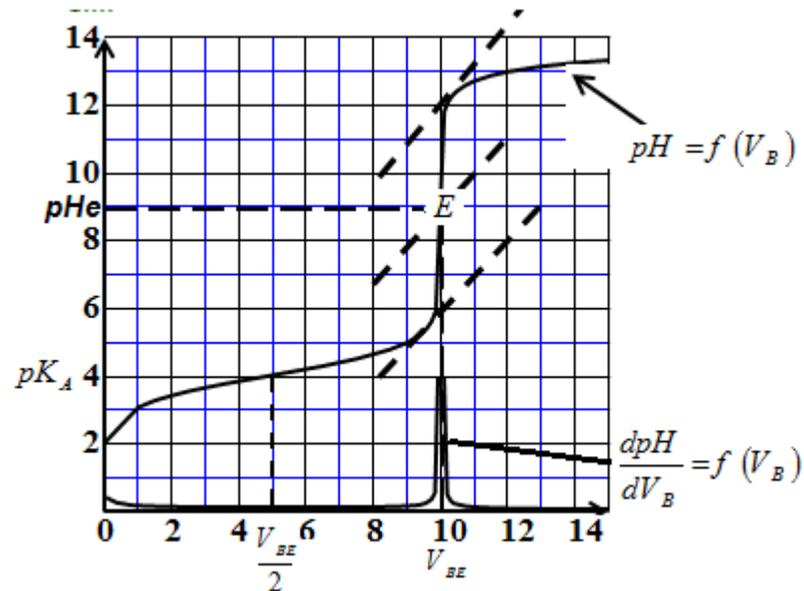
$$K = \frac{[A^-]}{[AH][HO^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_A}{K_e} = 10^{14-pK_A}$$

Si $K > 10^4$
Réaction totale

Montage expérimentale



La courbe de $pH = f(V_B)$



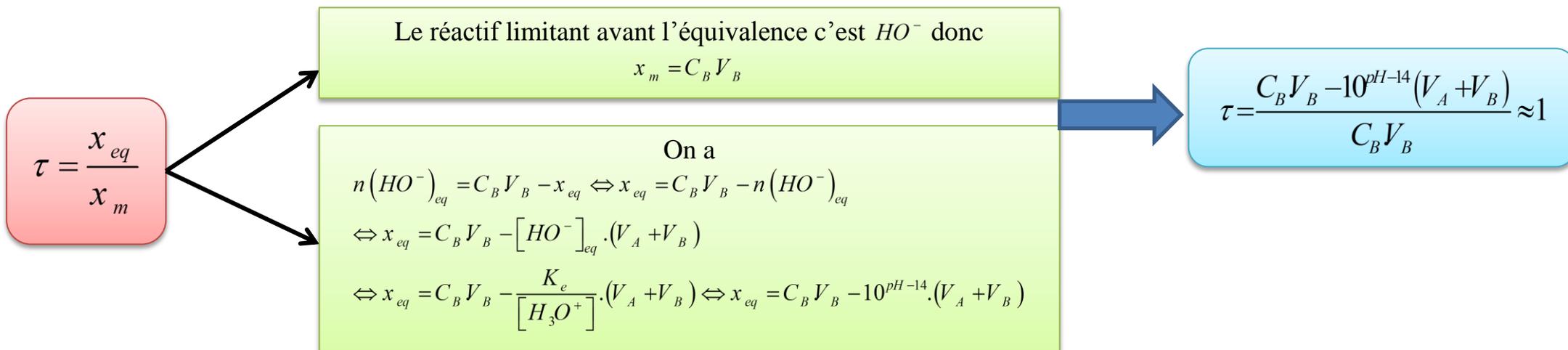
A l'équivalence on a

$$n(AH) = n(HO^-)$$

$$C_A V_A = C_B V_{BE}$$

| équation de la réaction | | $HA + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$ | | | |
|-------------------------|------------|------------------------------------|----------------|----------|-------|
| état du système | avancement | Quantité de matière en mol | | | |
| état initial | 0 | n_A | n_B | 0 | Exces |
| état intermédiaire | x | $n_A - x$ | $n_B - x$ | x | |
| état finale | x_{eq} | $n_A - x_{eq}$ | $n_B - x_{eq}$ | x_{eq} | |

Taux d'avancement au dosage $a V_B < V_{BE}$



Les indicateurs colorés

En présence de la courbe
 $pH = f(V_B)$
 On prend la valeur de pH_e et on compare
 avec les valeurs de tableau donnant

En absence de la courbe
 $pH = f(V_B)$
 On la valeur de $pH_e \geq 7$ et on compare
 avec les valeurs de tableau donnant

$$\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{\frac{x_{eq}}{V_T}}{\frac{C_A V_A - x_{eq}}{V_T}} = \frac{x_{eq}}{C_A V_A - x_{eq}}$$

On a la réaction est totale donc
 $x_{eq} = x_m = C_B V_B$
 Et
 $C_A V_A = C_B V_{BE}$

$$\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{C_B V_B}{C_B V_{BE} - C_B V_B} = \frac{V_B}{V_{BE} - V_B}$$

Dosage d'une base B avec $(H_3O^+; Cl^-)$

Equation modélisent la réaction de dosage d'une base HA avec $(H_3O^+; Cl^-)$ $B + H_3O^+ \rightarrow BH^+ + H_2O$

Les caractéristiques de dosage

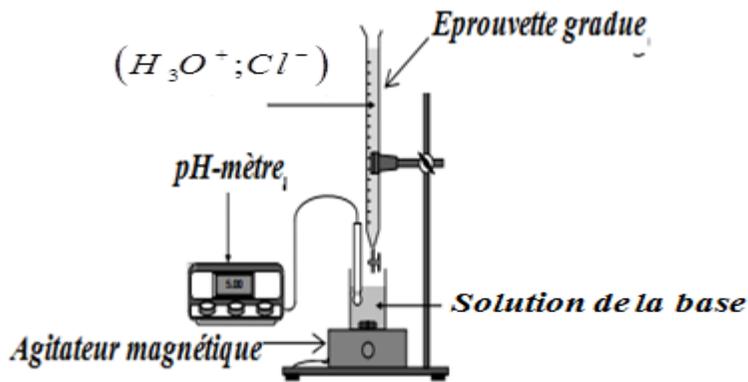
Rapide et totale

Constante d'équilibre K

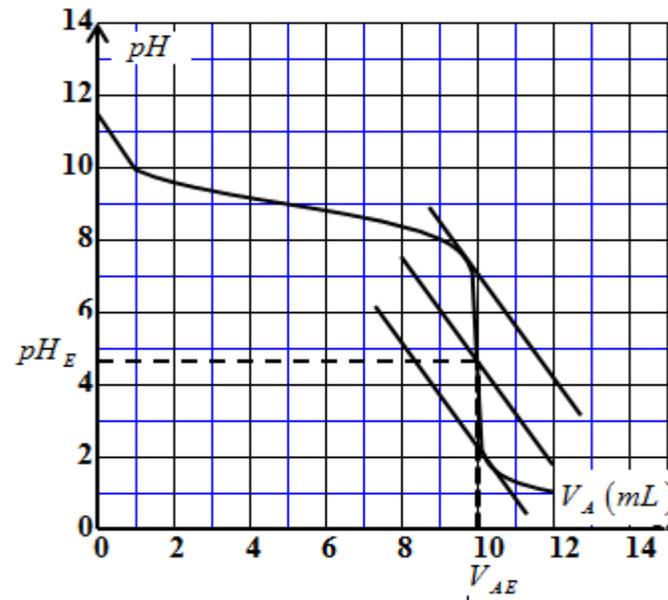
$$K = \frac{[BH^+]}{[H_3O^+][B]} = \frac{1}{K_A} = 10^{pK_A}$$

Si $K > 10^4$
Réaction totale

Montage expérimentale



La courbe de $pH = f(V_B)$



A l'équivalence on a

$$n(AH) = n(HO^-)$$

$$C_A V_{AE} = C_B V_B$$

| | | | | | |
|-------------------------|------------|--------------------------------------|----------------|----------|-------|
| équation de la réaction | | $B + H_3O^+ \rightarrow BH^+ + H_2O$ | | | |
| état du système | avancement | Quantité de matière en mol | | | |
| état initial | 0 | n_B | n_A | 0 | Exces |
| état intermédiaire | x | $n_B - x$ | $n_A - x$ | x | |
| état finale | x_{eq} | $n_B - x_{eq}$ | $n_A - x_{eq}$ | x_{eq} | |

Taux d'avancement au dosage $a V_A < V_{AE}$

$$\tau = \frac{x_{eq}}{x_m}$$

Le réactif limitant avant l'équivalence c'est H_3O^+ donc
 $x_m = C_A V_A$

On a
 $n(H_3O^+)_{eq} = C_A V_A - x_{eq} \Leftrightarrow x_{eq} = C_A V_A - n(H_3O^+)_{eq}$
 $\Leftrightarrow x_{eq} = C_A V_A - n(H_3O^+)_{eq}$
 $\Leftrightarrow x_{eq} = C_A V_A - [H_3O^+] \cdot (V_A + V_B) \Leftrightarrow x_{eq} = x_{eq} = C_A V_A - 10^{-pH} \cdot (V_A + V_B)$

$$\tau = \frac{C_A V_A - 10^{-pH} (V_A + V_B)}{C_A V_A} \approx 1$$

Les indicateurs colorés

En présence de la courbe
 $pH = f(V_B)$
 On prend la valeur de pH_e et on compare
 avec les valeurs de tableau donnant

En absence de la courbe
 $pH = f(V_B)$
 On la valeur de $pH_e \leq 7$ et on compare
 avec les valeurs de tableau donnant

$$\frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{C_B V_B - x_{eq}}{V_T} \cdot \frac{V_T}{x_{eq}} = \frac{C_B V_B - x_{eq}}{x_{eq}}$$

On a la réaction est totale donc
 $x_{eq} = x_m = C_A V_A$
 Et
 $C_A V_{AE} = C_B V_B$

$$\frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{C_A V_{AE} - C_A V_A}{C_A V_A} = \frac{V_{AE} - V_A}{V_A}$$