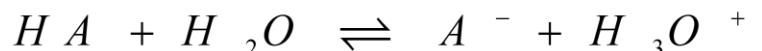


Réaction d'un acide HA avec l'eau

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 $x_m = CV$

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

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

La valeur de x_{eq} : on a

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

$$\begin{aligned} \sigma_{eq} &= \lambda_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+]_eq + \lambda_{A^-} \cdot [A^-]_eq \\ \sigma_{eq} &= [H_3O^+]_eq (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}) \\ \Leftrightarrow [H_3O^+]_eq &= \frac{\sigma_{eq}}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}} \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A L'équilibre $K = Q_{r,eq} = K_A$

Constante d'acidité
 $K_A (AH / A^-)$

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

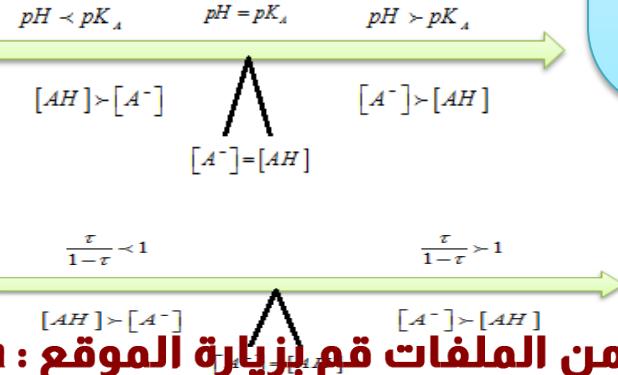
$$pK_A = -\log(K_A)$$

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

Domaine de prédominance

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

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



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

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

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

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

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		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

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

$$x_{eq} = n(HO^-)_{eq} = [HO^-]_{eq} V \\ = 10^{pH-14} V$$

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

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

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

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

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

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
 $K_A (BH^+ / B)$

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

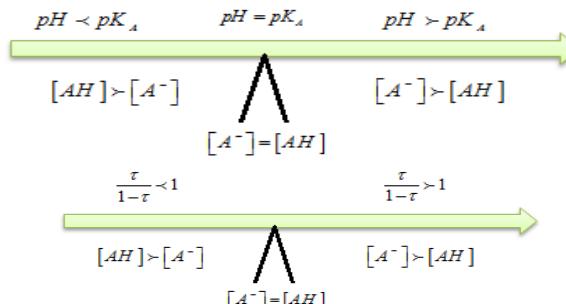
$$pK_A = -\log(K_A)$$

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

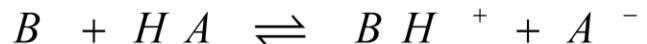
Domaine de prédominance

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

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



Equation modélisent la réaction d'acide HA avec la base



Constante d'équilibre K

$$\begin{aligned} K &= \frac{[A^-]}{[AH]} \times \frac{[BH^+]}{[B]} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \times \frac{[BH^+]}{[B][H_3O^+]} \\ &= K_{A_1} \times \frac{1}{K_{A_2}} = \frac{10^{-pK_{A_1}}}{10^{-pK_{A_2}}} = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}} \end{aligned}$$

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

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

1 cas : $n_1 = n_2$

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \sqrt{K} &= \left(\frac{x_{eq}}{n - x_{eq}} \right) \Leftrightarrow (n - x_{eq})\sqrt{K} = x_{eq} \Leftrightarrow n\sqrt{K} - x_{eq}\sqrt{K} = x_{eq} \\ &\Leftrightarrow x_{eq} + x_{eq}\sqrt{K} = n\sqrt{K} \Leftrightarrow x_{eq}(1 + \sqrt{K}) = n\sqrt{K} \\ &\Leftrightarrow x_{eq} = \frac{n\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} \end{aligned}$$

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

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 : $n_1 < n_2$

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

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

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

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

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

On prend la valeur
de
 $x_{eq} < x_m$

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

Equation modélisent la réaction de dosage d'acide HA avec $(Na^+; HO^-)$ $HA + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$

Les caractéristiques de dosage

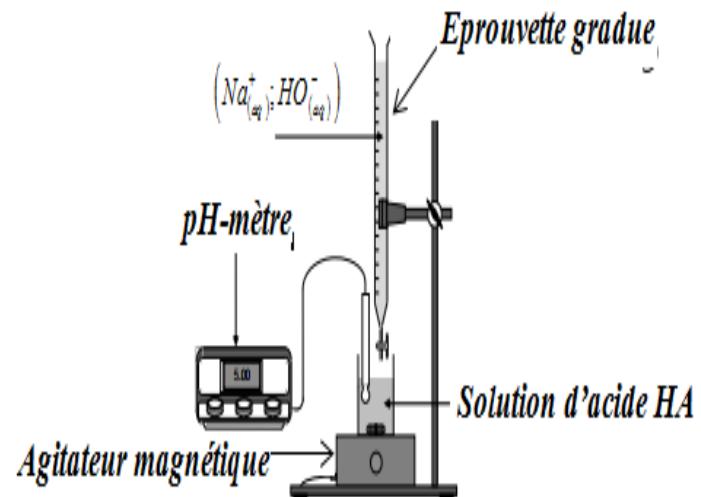
Rapide et totale

Constante d'équilibre K

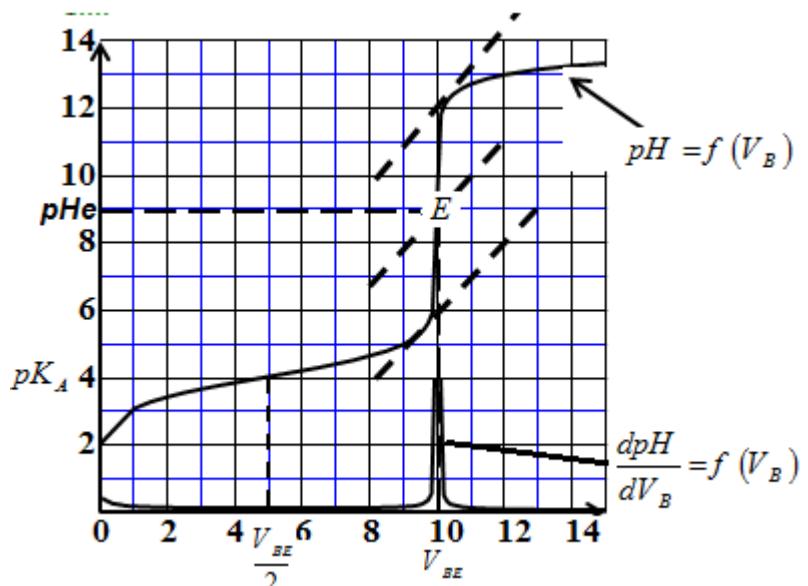
$$K = \frac{[A^-]}{[AH][HO^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_A}{K_e} = 10^{14-pK_A}$$

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 $\alpha V_B \sim V_{BE}$

Le réactif limitant avant l'équivalence c'est HO^- donc

$$x_m = C_B V_B$$

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

On a

$$n(HO^-)_{eq} = C_B V_B - x_{eq} \Leftrightarrow x_{eq} = C_B V_B - n(HO^-)_{eq}$$

$$\Leftrightarrow x_{eq} = C_B V_B - [HO^-]_{eq} \cdot (V_A + V_B)$$

$$\Leftrightarrow x_{eq} = C_B V_B - \frac{K_e}{[H_3O^+]} \cdot (V_A + V_B) \Leftrightarrow x_{eq} = C_B V_B - 10^{pH-14} \cdot (V_A + V_B)$$

$$\tau = \frac{C_B V_B - 10^{pH-14} (V_A + V_B)}{C_B V_B} \approx 1$$

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 $pH_e \geq 7$ 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

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

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

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

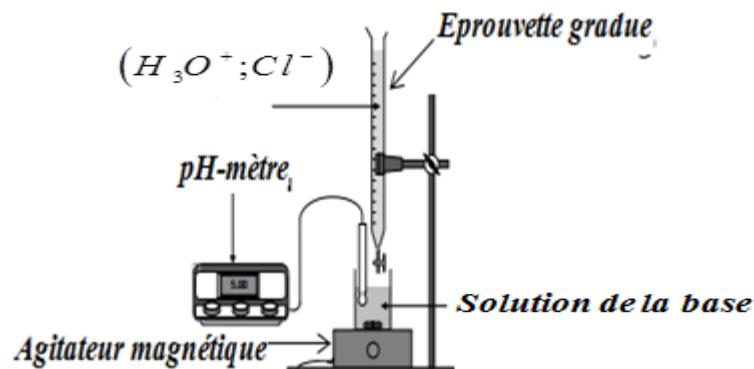
Rapide et totale

Constante d'équilibre K

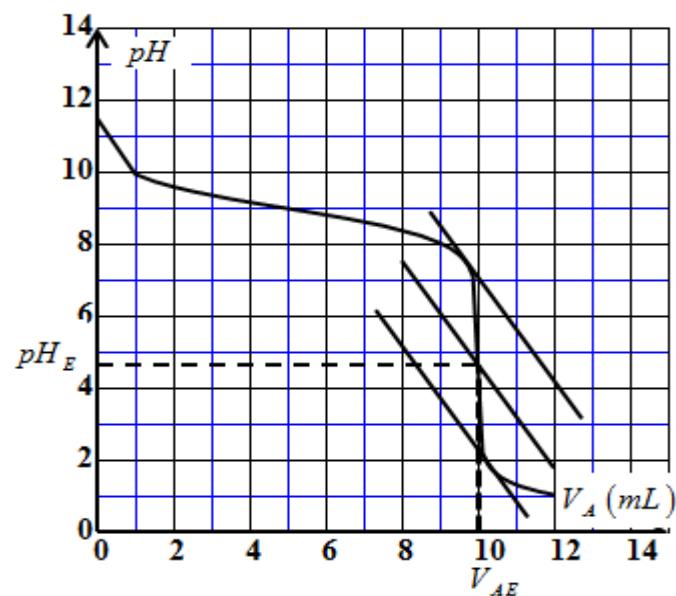
$$K = \frac{[BH^+]}{[H_3O^+][B]} = \frac{1}{K_A} = 10^{pK_A}$$

Si $K > 10^4$
Réaction totale

Montage expérimentale



La courbe de $pH = f(V_B)$



A l'équivalence on a

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

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

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

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

Le réactif limitant avant l'équivalence c'est H_3O^+ donc

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

$$x_m = C_A V_A$$

On a

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

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

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

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

On a la réaction est totale donc

$$x_{eq} = x_m = C_A V_A$$

Et

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

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