

**1- Evolution d'un système chimique :**

a- Activité d'une espèce chimique : notée  $a(x)$  (sans unité)

Solvant :  $a(x) = 1$ .

Soluté  $x$  en solution diluée :  $a(x) = \frac{[x]}{C^\circ}$  ( $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ )

Gaz  $x$  supposé parfait :  $a(x) = \frac{P(x)}{P^\circ}$  ( $P^\circ = 1 \text{ bar}$ )

Solide  $x$  pur (liquide pur) :  $a(x) = 1$ .

b- Quotient de réaction :  $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \lambda D$  ;  $Q = \frac{(a(C))^\gamma (a(D))^\lambda}{(a(A))^\alpha (a(B))^\beta}$ .

$\Delta$  - il est nécessaire de tjs écrire l'équation de la réaction avant d'exprimer le quotient de réaction  $Q$  correspondant.

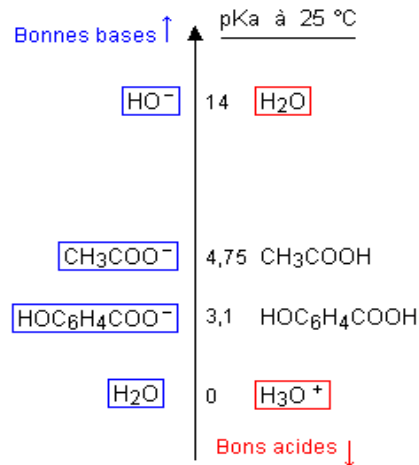
Evolution dans le sens 1 si  $Q < K^\circ(T)$  : cste d'équilibre.

Evolution dans le sens 2 si  $Q > K^\circ(T)$  : cste d'équilibre.

Pas d'évolution  $Q = K^\circ(T)$  : cste d'équilibre.

**2- Réaction acido-basique :**

- Définition de  $PH$  : toute solution aqueuse contenant des ions  $H_3O^+$ , peut être caractérisé par son  $PH$  défini par :  $PH = -\log a(H_3O^+)$ . pour les solutions diluées :  $PH = -\log[H_3O^+]$ .
- Classement des couples :



- Domaine de prédominance :

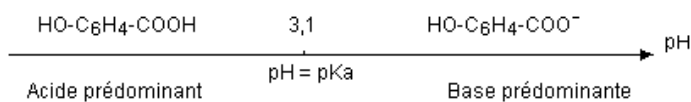


Diagramme de prédominance de l'acide 2-hydroxybenzoïque

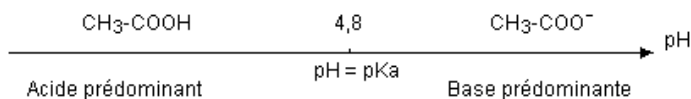
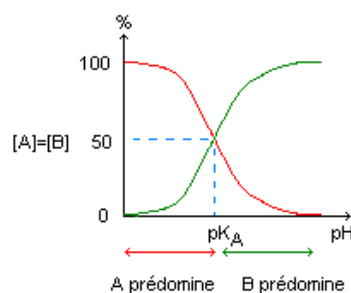


Diagramme de prédominance de l'acide éthanoïque

- Diagramme de distribution : pour  $A/B$



- Réaction quantitative (totale) :

La réaction est supposée totale si sa cste  $K^\circ(T) \geq 10^{-4}$  ( $\sim 10^{-3}$ ).

$\Delta$  - si  $K^\circ(T) \leq 10^{-4}$  la réaction peut être considérée comme nulle.

Calculs du PH d'une solution : (Approximations et méthodes)

**Utilisation des équations de conservation**

- Equation de conservation de l'espèce.
- Equation d'électroneutralité.

**La réaction prépondérante**

- 1) Ecrire les équations des réactions susceptibles de se produire entre les espèces présentes dans l'eau.
- 2) Recherche parmi ces réactions, la réaction prépondérante c.à.d celle qui a la cste thermodynamique qui  $K^\circ$  la plus élevée.
- 3) Dédire le PH selon la nature de la réaction prépondérante.
- 4) Vérifier le résultat obtenu à l'aide de diagramme de Prédominance.

Quelques cas classiques à savoir établir avec leurs conditions de validité :

• Acide fort :  $pH = pC$  si  $C \leq 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , soit  $pH \leq 6,5$

• Base forte :  $pH = 14 - pC$  si  $C \leq 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  soit  $pH \geq 7,5$

(L'autoprotolyse de l'eau est négligeable si  $pH \notin ]6,5; 7,5[$ .)

• Acide faible	{	faiblement dissocié	$pH = \frac{1}{2}(pK_A + pC)$	si $pH \leq pK_A - 1$
		fortement dissocié	$pH = pC$	si $pH \geq pK_A + 1$
		moyennement dissocié	$h^2 + K_A h - K_A C = 0$	si $pK_A - 1 \leq pH \leq pK_A + 1$
• Base faible	{	faiblement dissociée	$pOH = \frac{1}{2}(pK_B + pC)$	si $pH \geq pK_A + 1$
		fortement dissociée	$pOH = pC$	si $pH \leq pK_A - 1$
		moyennement dissociée	$w^2 + K_B w - K_B C = 0$	si $pK_A - 1 \leq pH \leq pK_A + 1$

Ces formules supposent toute l'autoprotolyse négligeable ...

• Mélange d'acides faibles :  $pH = \frac{1}{2} p(K_1(C_1 + K_2 C_2))$  si autoprotolyse et dissociation négligeables.

Comparer la force de deux acides revient à comparer le produit  $K_A C$  : critère commode pour l'analyse a priori d'un mélange.)

• Sels mixtes ou amphotères :  $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$  si  $h$  et  $w \ll E_{RP}$ .

• Mélange de Henderson  $[AH]_i = C_A$  et  $[A^-]_i = C_B$  :  
 $pH = pK_A + \log \frac{C_B}{C_A}$  si  $h$  et  $w \ll C_A$  et  $C_B$ .

**3- Dosage d'un acide et d'une base :**

- Solution tampon : une solution présente un effet tampon si son PH varie très peu :
  - Par addition de petits qtés d'ions  $H_3O^+$  ou  $OH^-$ .
  - Par dilution modérée.
- Réalisation d'une solution tampon :
  - A partir d'un acide et sa base conjuguée  $pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$ .
  - Mélange d'un acide faible avec une base forte au voisinage de la demi-équivalence (zone d'Henderson)
- Pouvoir tampon :  $\beta = \left| \frac{dC_B}{dpH} \right| = \left| \frac{dC_A}{dpH} \right|$  ( $\text{mol} \cdot L^{-1}$ ) ;  $\beta = \frac{2,3 \cdot K_A \cdot c \cdot h}{(K_A + h)^2}$
- Poursuivi colorimétrique : choisir l'indicateur convenable.
- Poursuivi PH métrique : étalonnage d'un PHmétrique.
- Poursuivi conductimétrique : l'étalonnage préalable n'est pas nécessaire.