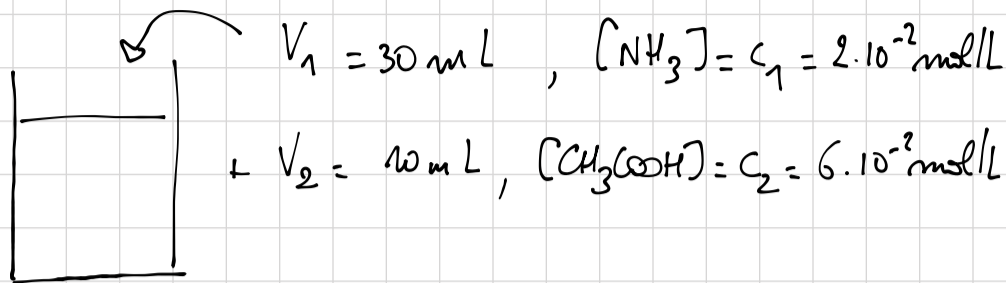


III. Réactions acido-basiques

1) Acide faible - base faible

2)

	pKa	
H_2O	14	HO^-
NH_4^+	9,2	NH_3
CH_3COOH	4,8	CH_3COO^-
H_3O^+	0	H_2O



$$\text{concentration} = \frac{\text{nb de moles}}{\text{volume}}$$

On a introduit $n_1 = c_1 \cdot V_1$ mol de NH_3

Le volume final est $V_1 + V_2$

⇒ la concentration initiale en NH_3 est :

$$[\text{NH}_3]_0 = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2}$$

A.N : $[\text{NH}_3] = \frac{2 \cdot 10^{-2} \times 30}{40} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

De même $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2}$ A.N : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = \frac{6 \cdot 10^{-2} \times 10}{40} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

On note $c_1 = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{NH}_3]_0$ la concentration initiale.

3) L'acide le plus fort présent dans le milieu est CH_3COOH .

La base la plus forte présente dans le milieu est NH_3 .

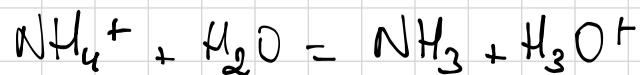
La réaction prépondérante est donc :



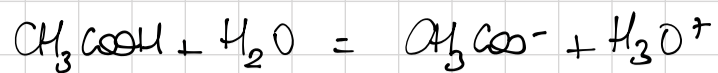
La constante d'équilibre : $K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{NH}_3]}$

4) On écrit les deux K_a :

$$K_{a1} = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$



$$K_{a2} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$



Pour faire apparaître les K_a dans K , on multiplie K par $\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+][NH_4^+]}{[CH_3COOH][H_3O^+][NH_3]} \cdot \frac{1}{K_{a1}} \Rightarrow K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$$

A.N : $K = \frac{10^{-4,8}}{10^{-9,2}} = 10^{4,4}$

5) $K > 10^3$ la réaction est quasi-totale. On remplit le tableau d'avancement:

	CH_3COOH	$+ NH_3$	$=$	CH_3COO^-	$+ NH_4^+$	
initial	c_1	c_1		/	/	avec $c_1 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
intermédiaire	$c_1 - x$	$c_1 - x$		x	x	
final	Σ	Σ		c_1	c_1	Hypothèse: $\Sigma \ll c_1$

Dans l'état final : $K = \frac{c_1^2}{\Sigma^2} \Rightarrow \Sigma = \frac{c_1}{\sqrt{K}}$ A.N $\Sigma = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

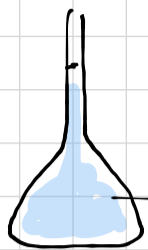
Pour trouver le pH, on écrit :

$$\begin{cases} \text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \text{p}K_{a1} + \log \left(\frac{\Sigma}{c_1} \right) \\ \text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \text{p}K_{a2} + \log \left(\frac{c_1}{\Sigma} \right) \end{cases}$$

$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$ A.N : $\text{pH} = 7$

2) Titrage acide faible - base forte

Solution S :



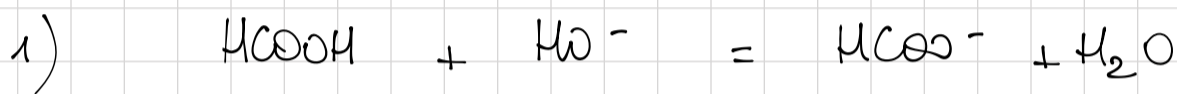
1 mL de solution commerciale, on complète ce trait de jauge avec de l'eau distillée

On prélève $V = 25,0$ mL de S



on dose avec de la soude Na^+, OH^- de concentration

$$c_B = 0,20 \text{ mol/L.}$$



$$K = \frac{[\text{HCOO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}] [\text{HO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_e}$$

2) À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques, on a donc :

$$n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = n(\text{HCOOH})_{\text{initialement présent}}$$

$$c_B V_{\text{eq}} = c V \quad \text{avec } c \text{ concentration en acide méthanoïque dans S.}$$

On lit $V_{\text{eq}} = 11,0$ mL sur le compte, on en déduit :

$$c = 0,2 \times \frac{11}{25} = 8,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$3) \quad c = \frac{n(\text{HCOOH})_{\text{dans 1 mL de solution commerciale}}}{\text{Volume de la fiole jaugée}}$$

$$\Rightarrow 1 \text{ mL de solution commerciale contient donc } n = 8,8 \cdot 10^{-2} \times 250 \cdot 10^{-3} \\ = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

1) après l'étiquette :

1 L de solution commerciale correspond à une masse

$$m_0 = 1,19 \cdot 10^3 \text{ g de HCOOH}$$

Soit un nombre de mol $n_0 = \frac{m_0}{M}$ avec $M =$ masse molaire de HCOOH.

A.N : $n_0 = \frac{1,19 \cdot 10^3}{46} = 0,026 \cdot 10^3 \text{ mol dans 1L}$

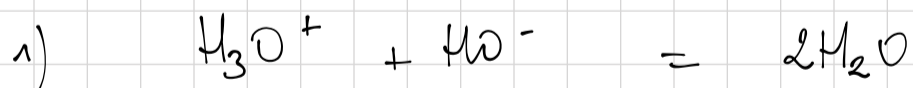
\Rightarrow 0,026 mol dans 1 mL ce qui est légèrement supérieur à notre résultat (il y a sans doute également HCOO⁻ dans la solution commerciale que l'on n'a pas pu doser).

4) À la demi équivalence ($V_b = \frac{V_{eq}}{2} = 5,5 \text{ mL}$) : on a consommé la moitié de HCOOH initial et on a, d'après l'équation de titrage, $[HCOOH] = [HCOO^-] \Rightarrow$ les deux espèces sont effectivement à 50%

En utilisant la formule $pH = pK_a + \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$, on peut lire sur la courbe de la figure 1 :

$V_b = 5,5 \text{ mL} \Rightarrow pH = 3,6 \Rightarrow$ $pK_a = 3,6$ $\Rightarrow K = 10^{10,4} \gg 10^3$ la réaction est bien quantitative

3) Titration base forte - acide fort



À l'équivalence, les HO⁻ initialement présent ont été consommés et on a $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ à cause de la réaction d'autoprotolyse de l'eau. $\Rightarrow pH = 7$ à l'équivalence.

2) On lit $V_{eq} = 17 \text{ mL}$. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques :

$n_{H_3O^+}$ versé à l'équivalence = $n_{H_2O^-}$ initialement présent

$$C_a V_{eq} = C_b V$$

$$\Rightarrow C_b = 0,10 \times \frac{17}{20} = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

3) La zone de virage du bleu de bromothymol (BBT) contient

la valeur du pH à l'équivalence : $6,0 < 7 < 7,6$

On aurait pu l'utiliser comme indicateur coloré.

