

Il faut connaître toutes les molécules qui apparaissent dans le chapitre.

Transformation de la matière

TM3 Réactions acido-basiques

I Présentation 1

1.) Les couples acide-base Théorie de Bronsted (fin XIX) 1

2.) Propriétés acido-basiques de l'eau solvant 2

II Force d'un acide ou d'une base 3

1.) Définition 3

2.) Les domaines de prédominance 4

III Concurrence entre deux couples acide/base 5

1.) Principe 5

2.) Conséquence : effet nivelant de l'eau 6

3.) La réaction prépondérante 6

IV Exemples : 6

1.) Acide seul dans l'eau : a) HCl c = 0,01 mol.L⁻¹ b) CH₃CO₂H c = 0,1 mol.L⁻¹ pK_A = 4,8 6

2.) Base seule dans l'eau : a) NaOH c = 0,01 mol.L⁻¹ b) NH₃ c = 0,1 mol.L⁻¹ pK_A = 9,2 6

3.) Réaction de l'acide nitreux HNO₂ sur l'ammoniaque NH₃ 6

4.) Dissolution totale du fluorure d'ammonium NH₄ F_(s) dans l'eau 6

I Présentation

*** 1.) Les couples acide-base Théorie de Bronsted (fin XIX)

Un **acide** est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de **libérer un proton H⁺**.

Un acide pouvant libérer plusieurs protons est appelé **polyacide**.

Une **base** est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de **capter un proton H⁺**.

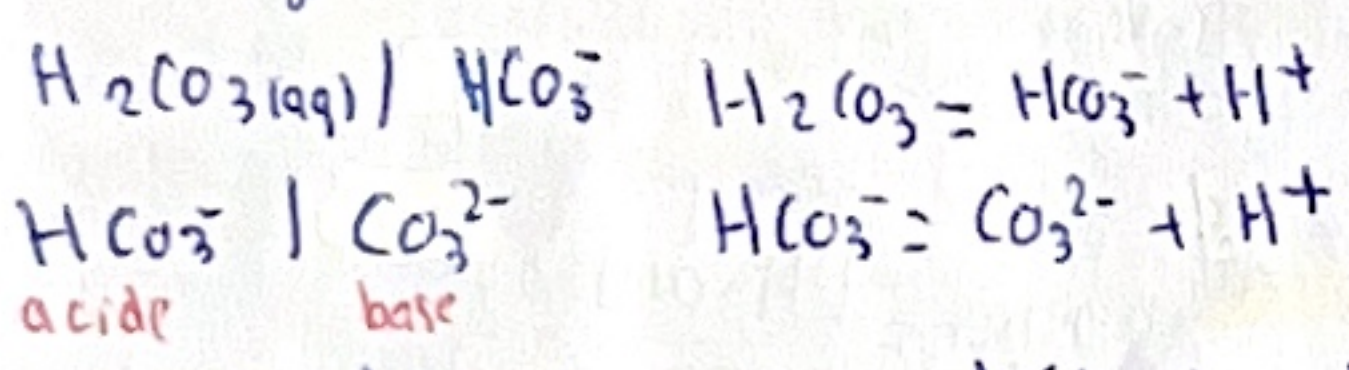
Une base pouvant capter plusieurs protons est appelée **polybase**.

A tout acide est associée une base conjuguée et réciproquement.

On parlera de **couple acide-base** **Acide / Base**. **Acide = Base + H⁺** ***

Une espèce qui joue à la fois le rôle d'acide et de base dans deux couples différents est un **ampholyte**. On dit qu'elle est **amphotère**.

Exemple : **ion hydrogénocarbonate HCO₃⁻**
 (dioxyde de carbone dissous dans l'eau)
 $CO_{2(aq)} + H_2O(l) = H_2CO_3(aq)$ même pour $CO_2(aq)$



ex: acidification des océans ; destruction des coraux

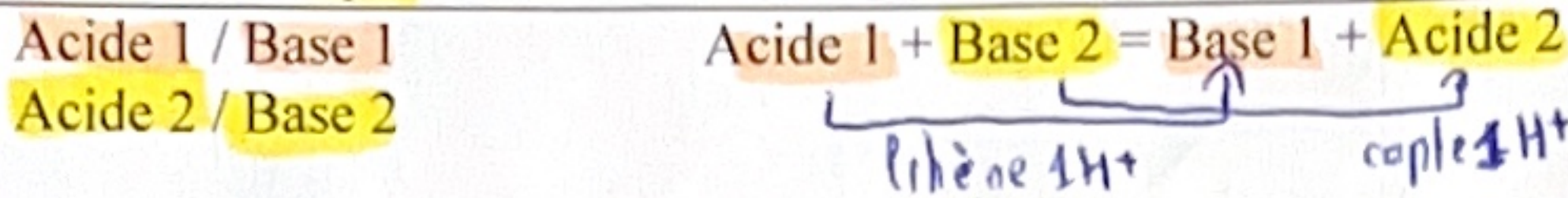
HCO₃⁻ est un ampholyte : base faible / acide faible



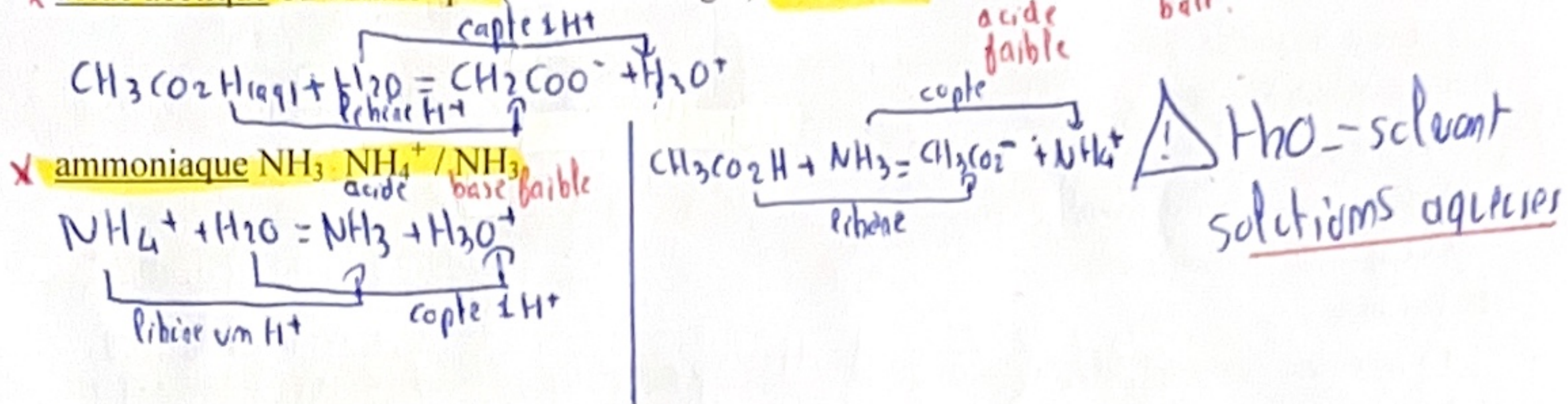
Islande, Namaskaro : mares de boues grisées par le soufre, brûlées par l'acide sulfurique.

Les protons H^+ n'existant pas à l'état libre en solution aqueuse, un acide ne pourra libérer un proton que s'il existe une base susceptible de le capter.

Une réaction acido-basique correspond à l'échange d'un proton entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.



Exemples : \times acide acétique ou éthanóïque (dans le vinaigre) CH_3CO_2H : $CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$



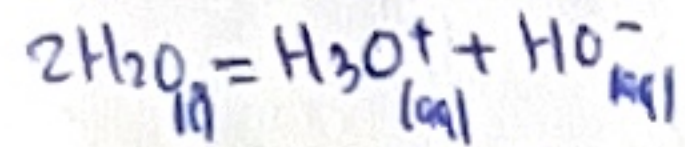
2.) Propriétés acido-basiques de l'eau solvant

L'eau est un ampholyte : c'est la base conjuguée de l'ion oxonium H_3O^+ : H_3O^+ / H_2O $H_3O^+ = H_2O + H^+$

c'est l'acide conjugué de l'ion hydroxyde OH^- . H_2O / OH^- $H_2O = OH^- + H^+$

La réaction acido-basique mettant en jeu les deux couples de l'eau est appelée réaction d'autoprotolyse de l'eau de constante d'équilibre le produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$ à $25^\circ C$.

réaction d'autoprotolyse de l'eau.



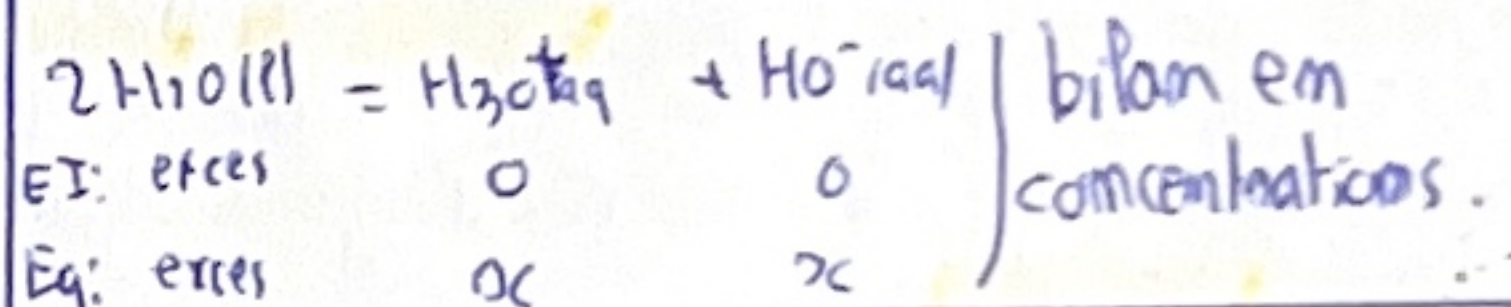
constant d'équilibre $K_e = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{(a_{H_2O})^2}$

H_2O solvant, $a_{H_2O} = 1$

$a_{H_3O^+} = \frac{[H_3O^+]}{c^0}$ $a_{OH^-} = \frac{[OH^-]}{c^0}$

$\Rightarrow K_e = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{1 \times (c^0)^2}$

Sans dim $K_e = [H_3O^+][OH^-]$



$K_e = x^2 \Rightarrow x = \sqrt{K_e} = 10^{-7}$ $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

$\Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = 7$

On définit le potentiel hydrogène de la solution $pH = -\log(a_{H_3O^+})$

La concentration en ions oxonium dans une solution aqueuse peut varier sur une grande plage de valeurs. On utilise donc une échelle plus adaptée avec la mesure du pH de la solution

$\times \times \times$ Pour une solution diluée : $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$ donc $[H_3O^+] = c^0 10^{-pH}$ $a_{H_3O^+} = \frac{[H_3O^+]}{c^0}$

$[H_3O^+]$ est la concentration en oxonium dans la solution aqueuse.

c^0 est la concentration standard qui a toujours la même valeur : $c^0 = 1 \text{ mol.l}^{-1}$.

\log représente la fonction logarithme décimal : $y = \log x \Leftrightarrow x = 10^y$.

On mesure expérimentalement le pH d'une solution aqueuse à l'aide d'un pH-mètre, muni d'une sonde pH-métrique.

$pK_e = -\log(K_e) = 14$ à $25^\circ C$

$pK_e = pH + pOH$

$pH = -\log[H_3O^+]$

$pOH = -\log[OH^-]$

$pK_e = -\log K_e = -\log([H_3O^+][OH^-])$

$= -\log[H_3O^+] - \log[OH^-]$

$\Rightarrow pK_e = pH + pOH$

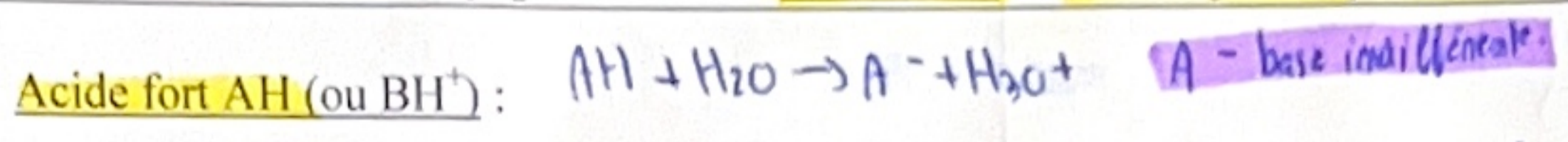
II Force d'un acide ou d'une base

1.) Définition

Le solvant eau joue le rôle d'acide ou de base ; (solution aqueuse : solvant = eau)

a) Acide fort ou base forte AH/A⁻ ou BH⁺/B

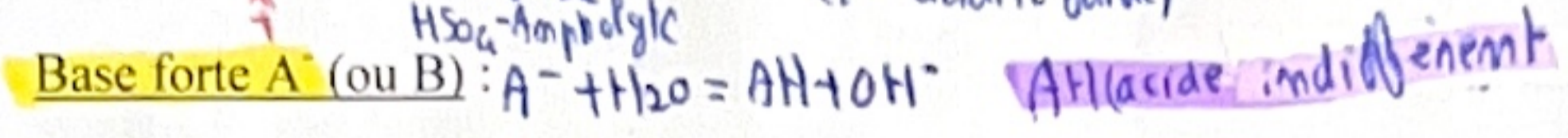
Un acide ou une base sont **forts** lorsque leur réaction sur l'eau est totale.
Les bases ou acides conjugués sont dits **indifférents** : ils ne réagissent pas sur l'eau.



Exemples :

- acide chlorhydrique HCl** $HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Cl^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ (Cl^- ion indifférent)
- acide nitrique HNO₃** $HNO_3 + H_2O \rightarrow NO_3^- + H_3O^+$ (NO_3^- ions indifférents)
- acide sulfurique (ou vitriol) H₂SO₄** $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$ (HSO_4^- acide faible / base indifférent)

*HSO₄⁻ + H₂O = SO₄²⁻ + H₃O⁺ (1^{ère} acidité faible)
*HSO₄⁻ ampholyte (2^{ème} acidité faible)**



Exemples :

- Soude (ou hydroxyde de sodium) NaOH** $NaOH \xrightarrow{eau} Na^+ + OH^-$ $NaOH_{(s)} + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + H_2O$
- potasse KOH** $KOH \xrightarrow{eau} K^+ + OH^-$
- ion amidaux** $NH_2^- + H_2O \rightarrow NH_3 + OH^-$

b) Acide faible / base faible AH/A⁻ ou BH⁺/B:

Un acide ou une base sont dits **faibles** si leur réaction sur l'eau n'est pas totale.
 Les acides et les bases conjugués seront aussi **faibles**.
 La **réaction de l'acide faible sur l'eau** est un équilibre caractérisé par la constante d'équilibre appelée **constante d'acidité K_A**.
 La **réaction de la base faible sur l'eau** est un équilibre caractérisé par la constante d'équilibre appelée **constante de basicité K_B**.

Acide faible AH ou BH⁺:

$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ *base faible / acide faible / solvant eau*

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

$$\Rightarrow \log(K_A) = \log([H_3O^+]) + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

$-pK_A = -pH + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \Rightarrow pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$
 d'acide faible est d'autant + fort que la réaction est déplacée dans le sens direct \Rightarrow
 $\Rightarrow K_A$ + grande $\Rightarrow pK_A$ + petit

Exemples : Acide acétique CH₃CO₂H / CH₃CO₂⁻

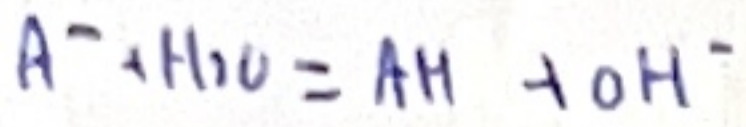
$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

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

$pK_A = 4,8 \text{ à } 25^\circ C \Rightarrow K_A = 10^{-4,8}$ *acide seul dans l'eau libère peu d'H₃O⁺*

donc la réaction est quasi nulle

Base faible A⁻ ou B: AH/A⁻

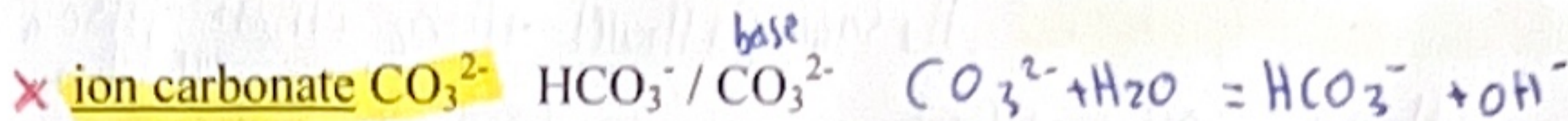
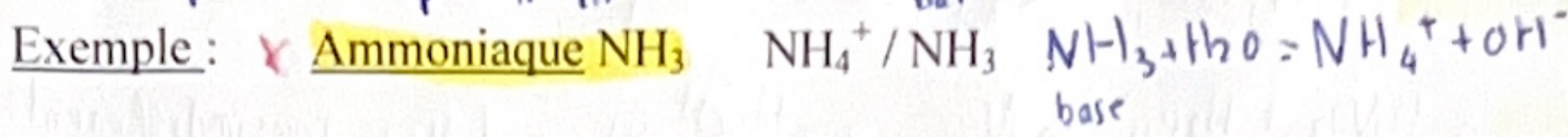


$K_B = K_0(T) = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-] \times 10^{-14}}$ constante de basicité en solution.

$pK_B = -\log K_B$

$K_A K_B = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \times \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} = K_e$

$K_A K_B = K_e$ pour le couple AH/A⁻



$-\log K_A - \log K_B = -\log K_e$
 $pK_A + pK_B = pK_e$

Un couple **acide faible/base faible** peut donc être caractérisé par sa **constante d'acidité**.

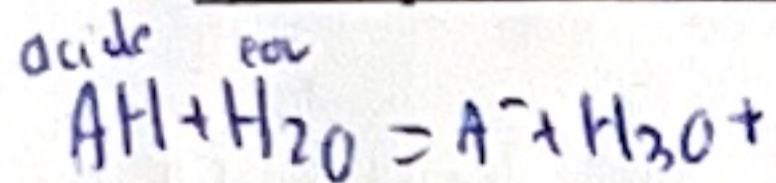
Pour les couples de l'eau: On étudie l'action de l'acide sur l'eau

$\frac{H_3O^+}{acide} / \frac{H_2O}{base} \quad H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+ \quad K_A = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1 \quad pK_A = 0$
 c'est les réactions de l'acide sur l'eau
 (C: II] I] b] (p 3)

$\frac{H_2O}{acide} / \frac{OH^-}{base} \quad H_2O + H_2O = OH^- + H_3O^+ \quad K_A = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{10^{-14}} \rightarrow K_A = K_e \quad pK_A = pK_e = 14 \text{ à } 25^\circ C$

2.) Les domaines de prédominance **demo**

a) Couple acide faible/base faible AH/A⁻



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

$[AH] = [A^-] \Rightarrow K_A = [H_3O^+] \Rightarrow pH = pK_A$

AH prédomine | A⁻; [AH] >> 10[A⁻]
 (AH majoritaire | A⁻ = [AH] > [A⁻])

$\frac{[A^-]}{[AH]} < \frac{1}{10}$ ou (2) $\Rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{K_A}{[H_3O^+]}$

$\Rightarrow \frac{K_A}{[H_3O^+]} \leq \frac{1}{10}$

$\Rightarrow \log\left(\frac{K_A}{[H_3O^+]}\right) \leq \log\left(\frac{1}{10}\right)$

$\Rightarrow \log(K_A) - \log([H_3O^+]) \leq -\log(10)$

$\Rightarrow pH - pK_A \leq -1 \Rightarrow pH \leq pK_A - 1$

A⁻ prédomine | AH si [A⁻] >> 10[AH] $\Rightarrow pH > pK_A + 1$

Diagramme de prédominance

[AH] >> 10[A⁻]
AH prédomine

[AH] = [A⁻]

pH = pK_A

[A⁻] >> 10[AH]

A⁻ prédomine

pK_A - 1

pK_A

pK_A + 1

pH

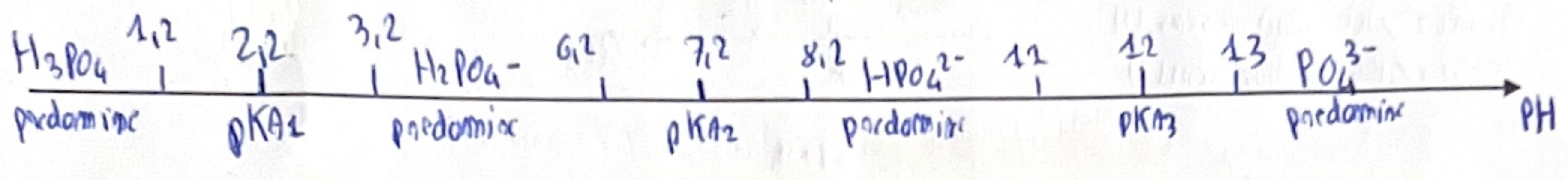
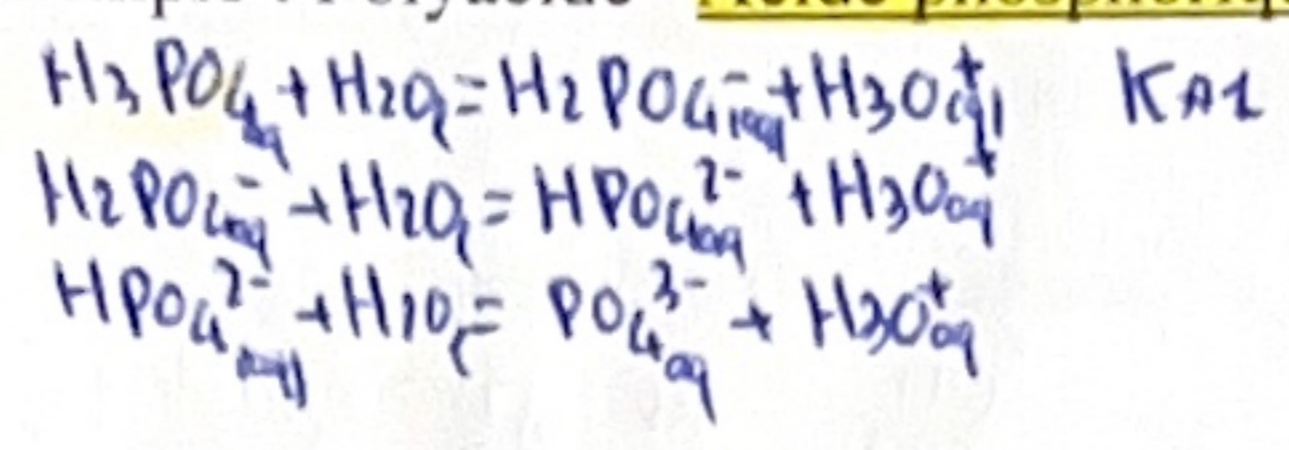
[AH] > [A⁻]
Acide majoritaire

[A⁻] > [AH]
base majoritaire

b) Les couples multiples

$H_3PO_4 / H_2PO_4^-$	$pK_{A1} = 2,2$
$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$	$pK_{A2} = 7,2$
HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}	$pK_{A3} = 12$

exemple : Polyacide **Acide phosphorique H_3PO_4** Triacide faible



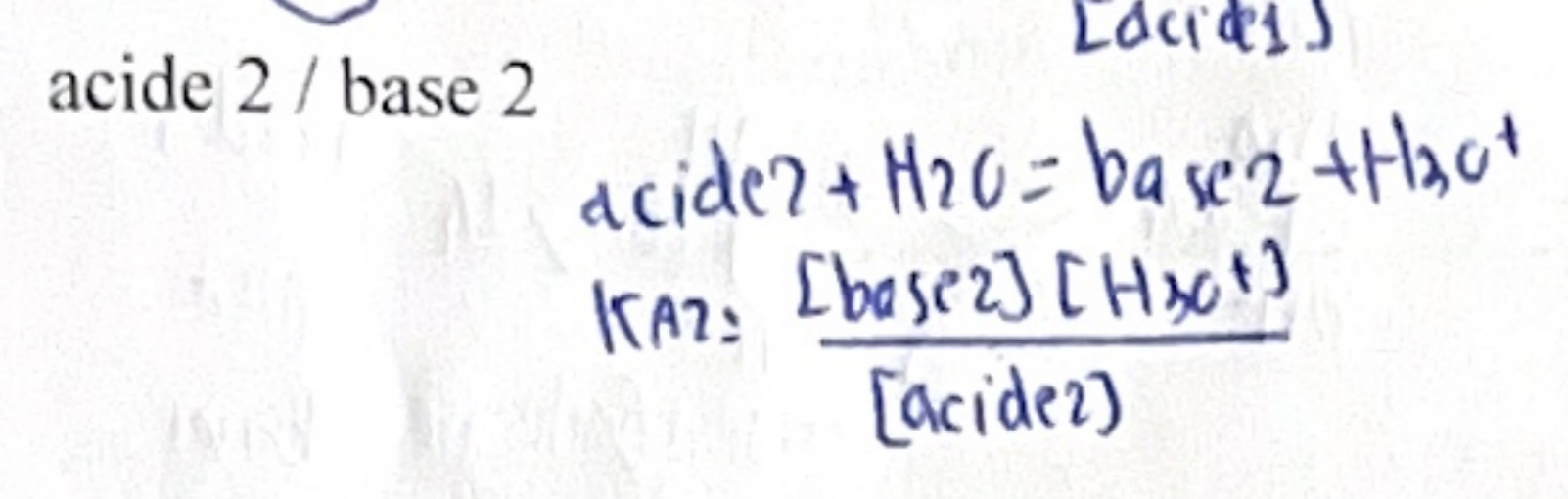
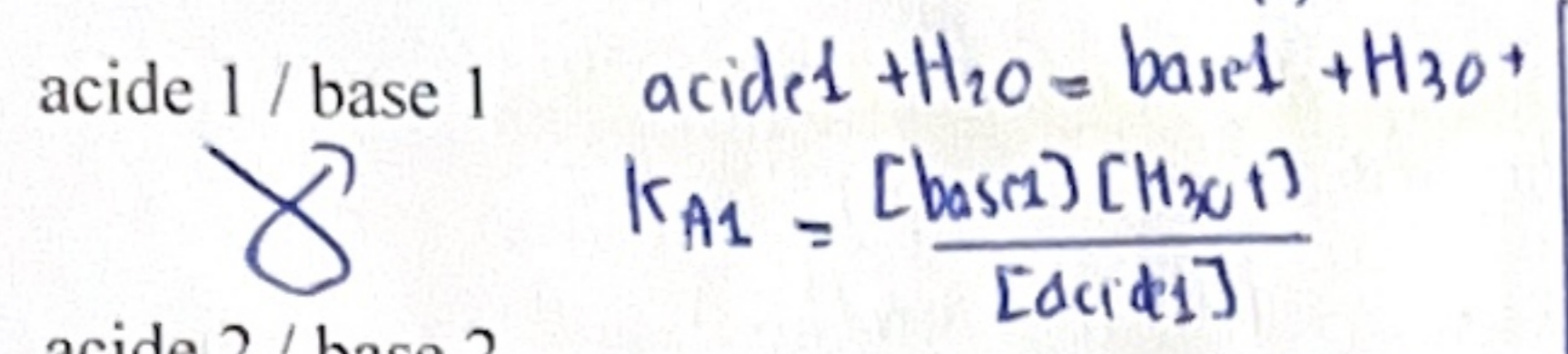
*** III Concurrence entre deux couples acide/base

1.) Principe

On met en solution acide 1 et base 2.

Réaction envisagée : acide 1 + base 2 \rightleftharpoons base 1 + acide 2

$K^0 = \frac{[base1][acide2]}{[Acide1][base2]}$ en solution aqueuse



$K^0 = \frac{[H_3O^+][base1][acide2]}{[H_3O^+][Acide1][base2]}$
 $K^0 = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$
 $K^0 = \frac{10^{-pK_{A1}}}{10^{-pK_{A2}}}$

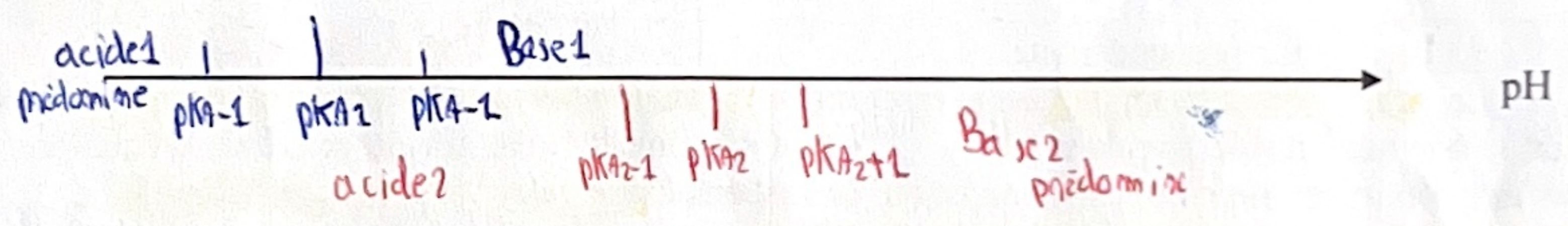
$K^0 = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}}$

à retenir en son chaque exemple.

1^{er} cas: $K^0 > 1$ Réaction favorable sens 1. $pK_{A2} > pK_{A1}$

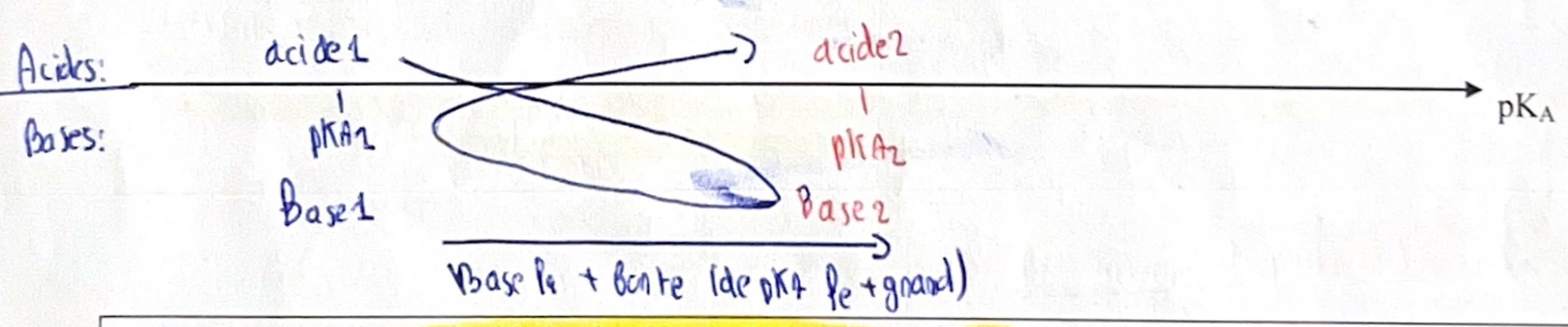
Si $pK_{A2} - pK_{A1} \geq 3$, $K^0 \geq 10^3$: la réaction est considérée comme **quasi-totale**, si les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques (pas de produits à l'état initial, réactifs en quantité proportionnelle aux coefficients stœchiométriques).

Diagramme de prédominance



Les domaines de prédominance des réactifs sont disjoints, ils ne peuvent donc pas coexister en solution car il n'existe pas de pH pour lequel ils peuvent tous deux être présents. Ils vont donc réagir.

Classement des pKa : **Acide le + fort (le pKa plus petit)**



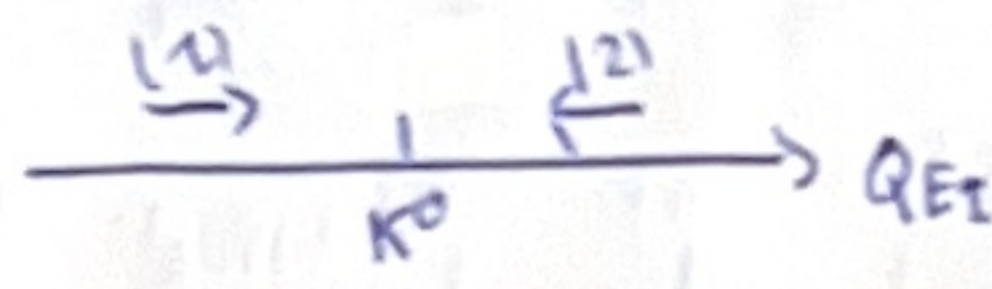
Il y a réaction de l'acide le plus fort sur la base la plus forte

2^{ème} cas : $K^0 < 1$ Réaction défavorable sens 1. $pK_{A2} < pK_{A1}$

Si $pK_{A1} - pK_{A2} \geq 3$, $K^0 \leq 10^{-3}$: la réaction est considérée comme **quasi-nulle**.

Remarque : S'il y a initialement en solution acide 1, base 1, acide 2, base 2, il faut calculer le quotient de réaction à l'état initial Q_{EI} .

Si $Q_{EI} > K^0$ réaction sens (1)
 Si $Q_{EI} < K^0$ réaction sens (2)

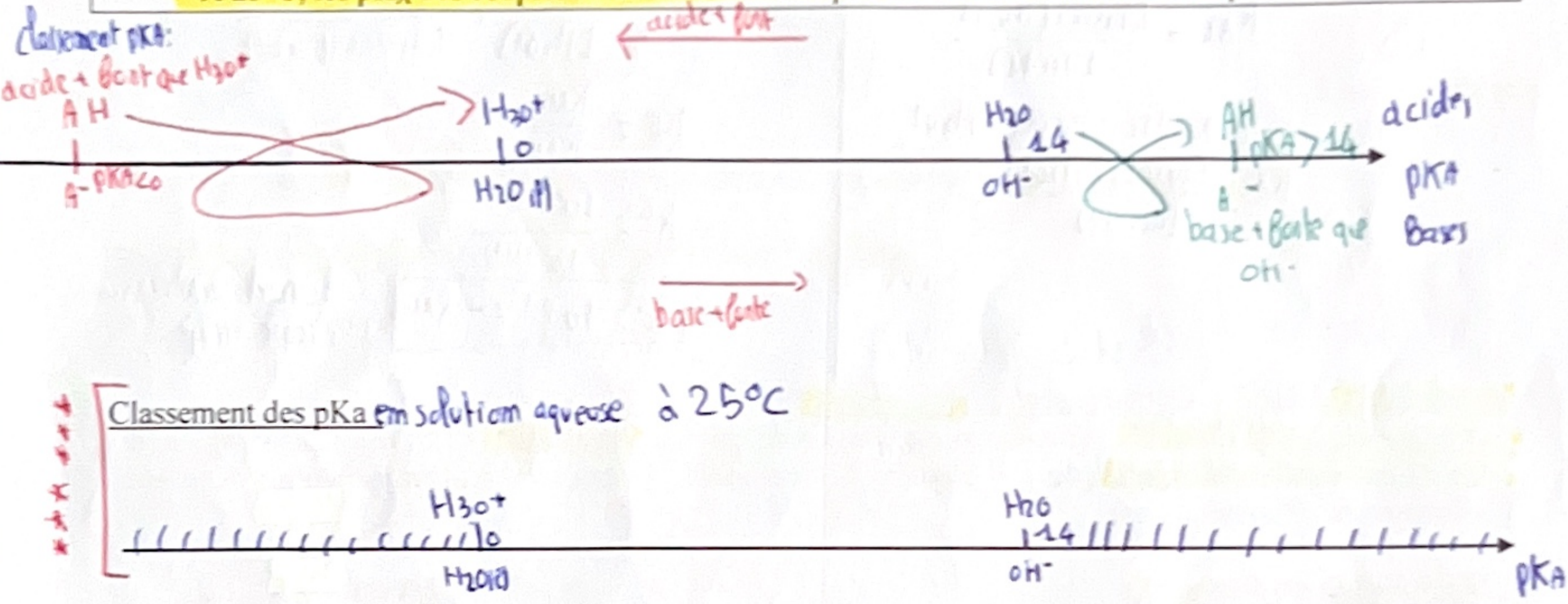


2.) Conséquence : **effet nivelant de l'eau** *1*1*

Tout acide plus fort que H_3O^+ réagit totalement sur l'eau. Un acide de $pK_A < 0$, c'est-à-dire $K_A > 1$, ne peut pas exister dans l'eau. HA est un acide fort, il est totalement dissocié dans l'eau sous forme de A^- , qui est une base indifférente.

Toute base plus forte que OH^- réagit totalement sur l'eau. Une base de $pK_A > 14$, c'est-à-dire $K_A < 10^{-14}$, ne peut pas exister dans l'eau. A^- est une base forte, elle est sous forme de AH dans l'eau, qui est un acide indifférent.

A 25°C, les pK_A des couples acide/base sont compris entre 0 et 14 en solution aqueuse.



*1*1* 3.) La réaction prépondérante

La **réaction prépondérante** est la réaction de **l'acide le plus fort sur la base la plus forte**, tous deux en quantité non négligeable dans la solution. C'est la réaction de plus grande constante d'équilibre si on est dans les proportions stœchiométriques, ce qui correspond à **une valeur maximale pour ΔpK_A** .

1. **Faire un bilan des espèces introduites en solution.**
 Si l'une des espèces introduites est totalement dissociée (acide fort, solide dissout), faire le bilan après cette dissociation.
2. **Faire un classement des pKa en mettant en évidence les espèces présentes en quantité non négligeable (dont l'eau !)**
3. **En déduire la réaction prépondérante RP1 et calculer sa constante d'équilibre K_1^0**
 Faire un premier bilan à l'aide de la réaction prépondérante, en négligeant certaines concentrations.
 Attention : Si $K_1^0 \gg 1$, étudier la nouvelle réaction prépondérante, avec les espèces obtenues à partir du bilan de RP1. Sinon, passer au point 4
4. **Calculer toutes les concentrations à l'aide de la réaction prépondérante, ainsi que le pH de la solution.**
5. **Vérifier que les espèces négligées le sont bien, sur un diagramme de prédominance**

IV Exemples :

- 1.) **Acide seul dans l'eau** : a) HCl $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ b) CH_3CO_2H $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ $pK_A = 4,8$
- 2.) **Base seule dans l'eau** : a) NaOH $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ b) NH_3 $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ $pK_A = 9,2$
- 3.) Réaction de l'acide nitreux HNO_2 sur l'ammoniaque NH_3
 HNO_2 $v_1 = 10 \text{ mL}$, $c_1 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. $pK_{A1} (HNO_2 / NO_2^-) = 3,2$ NH_3 $v_2 = 10 \text{ mL}$, $c_2 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$. $pK_{A2} (NH_4^+ / NH_3) = 9,2$
- 4.) Dissolution totale du fluorure d'ammonium $NH_4F_{(s)}$ dans l'eau
 $NH_4F_{(s)}$ $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ dans 1L d'eau. $pK_{A1} (NH_4^+ / NH_3) = 9,2$ $pK_{A2} (HF / F^-) = 3,2$

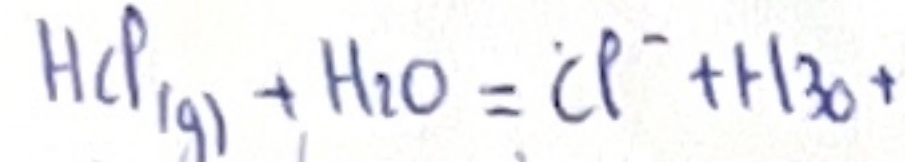
TM3

IV exemples:

1) HCl $c = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

① espèces introduites en solution:

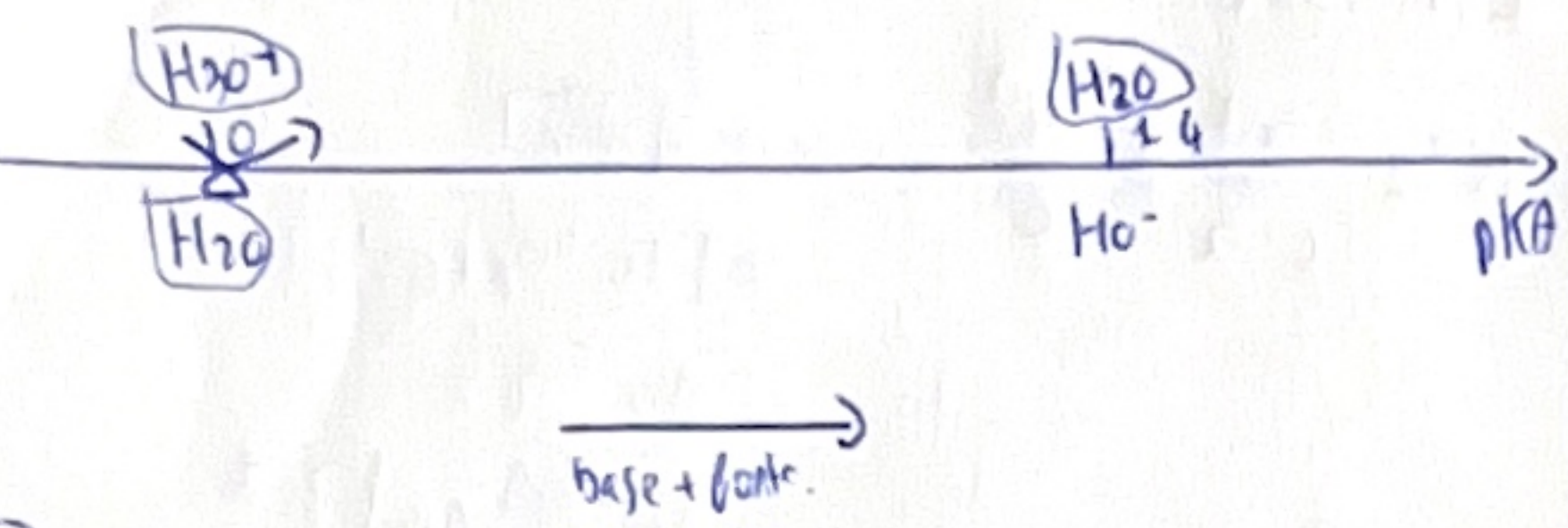
solution aqueuse $\Rightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell)$ solvant



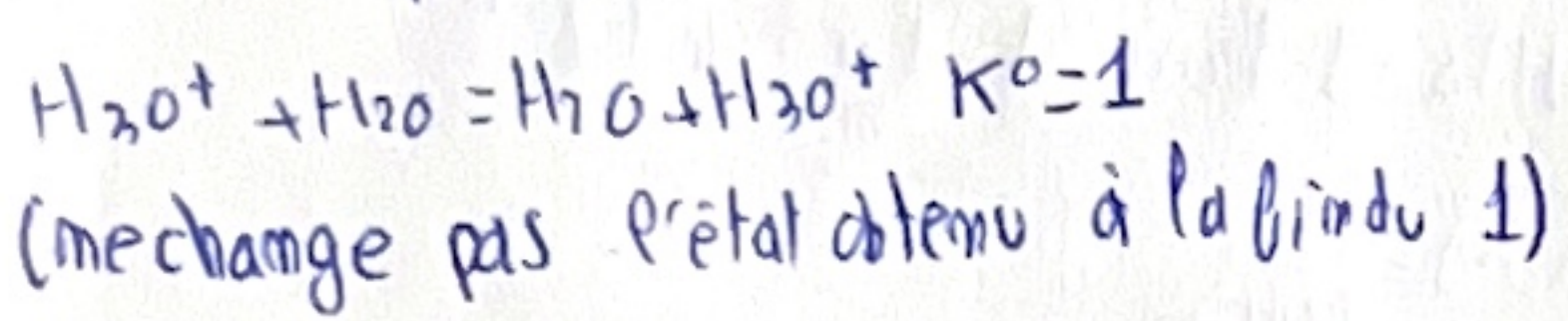
	acide fort		ion indifférent	
EI	C	exces	0	0
Eq	0	exces	C	C

$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = [\text{Cl}^-]_0 = c = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

② classement pKa:
 ← acide fort



③ réaction prépondérante:



④ bilan:

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

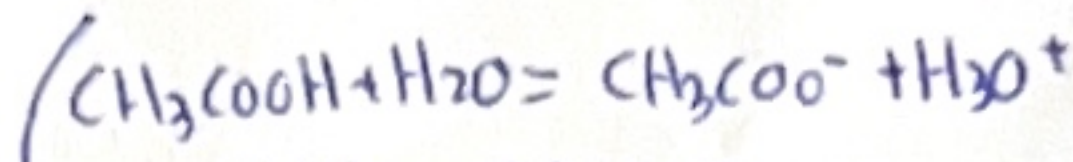
$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2$

$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

$2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
 $\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

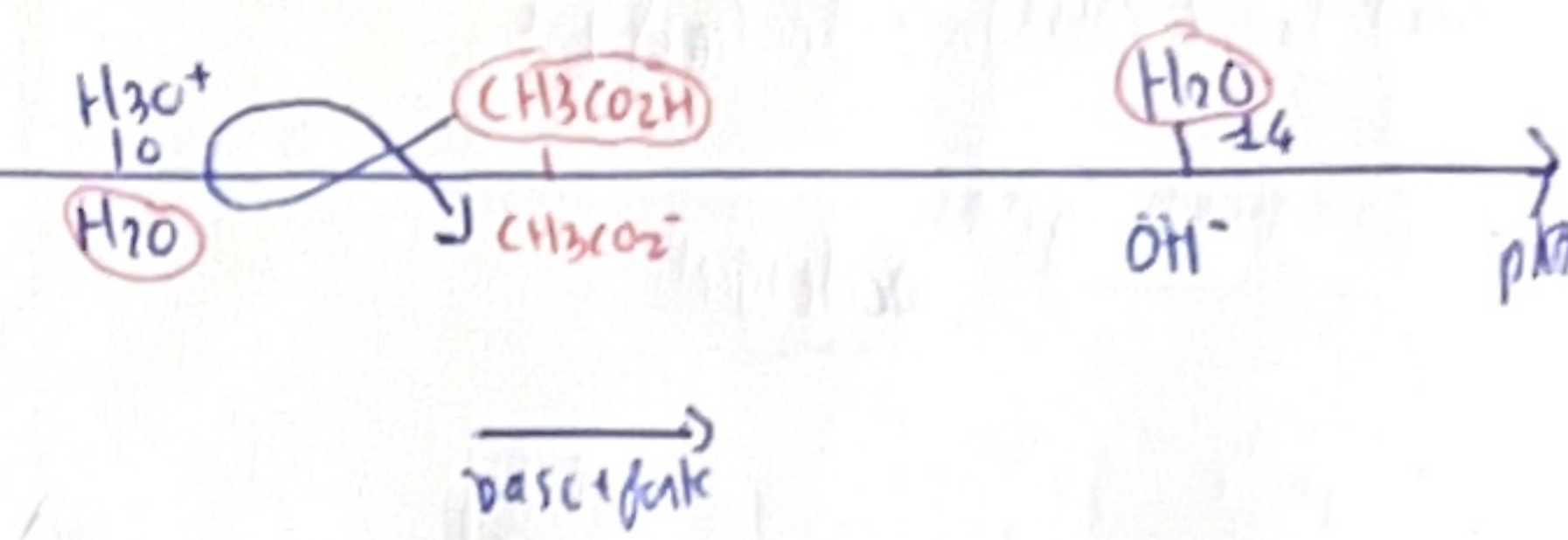
b) CH_3COOH $\text{pKa} = 4,8 \quad c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (1)



$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

① espèces introduites: CH_3COOH acide faible $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ solvant

② classement des pKa:
 ← acide fort



③ réaction prépondérante: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

EI	C	exces	0	0
Equilibre	$C-x$	exces	x	x
Eq final	C	exces	x	x

$K^0 = K_A = 10^{-4,8} < 10^{-3}$, réaction quasi-nulle
 (me se produit quasiment pas) $\Rightarrow x \ll C$
 $\Rightarrow C-x \approx C$

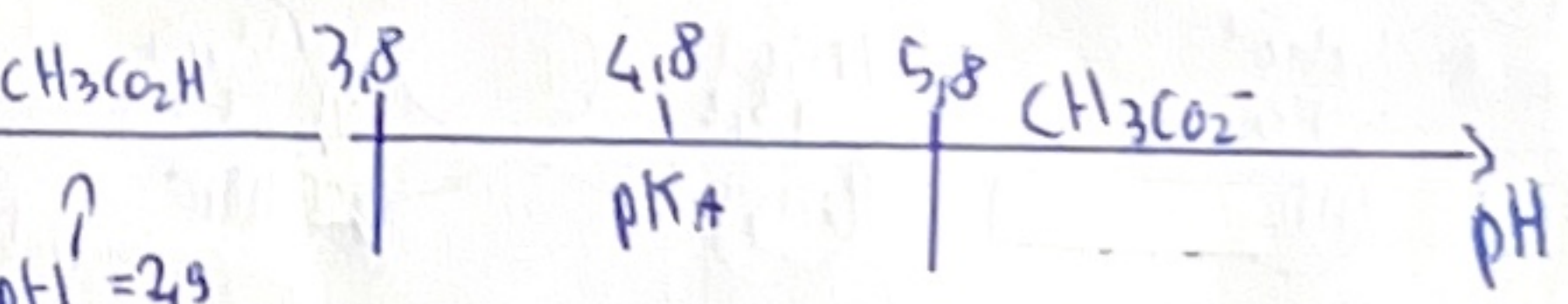
④ $K_A = \frac{x^2}{C-x} \approx \frac{x^2}{C} \Rightarrow x^2 \approx K_A C$
 $\Rightarrow x \approx \sqrt{K_A C}$
 $x \approx (10^{-4,8} \times 10^{-1})^{1/2} \approx 10^{-2,9}$
 $x \approx 10^{-2,9}$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2,9}} = 10^{-11,1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 2,9$

⑤



CH_3COOH prédomine ($\text{CH}_3\text{COO}^- \Rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-$ est bien négligeable).

2) a) NaOH $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

① NaOH, base forte
H₂O (P): solvant

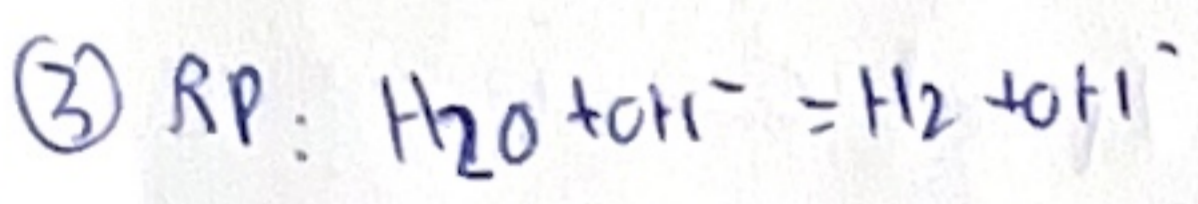
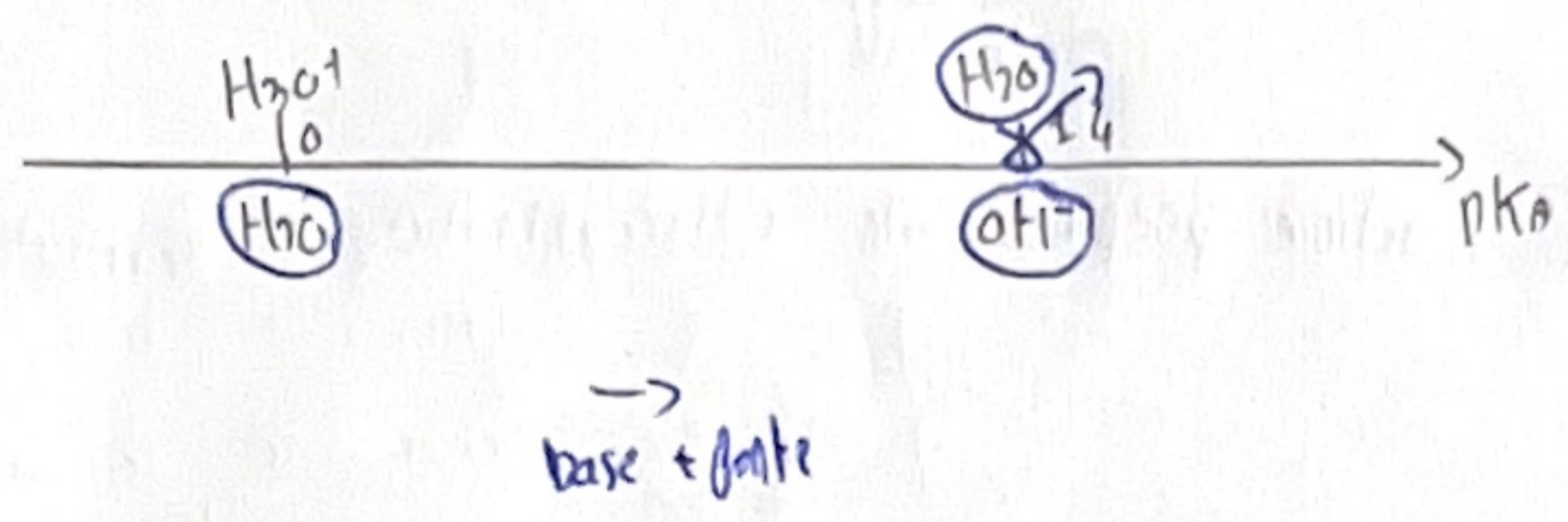
$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ + H₂O

EI	C	exces	0	0	exces
EF	0	exces	C	C	

$[\text{Na}^+]_0 = [\text{OH}^-]_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

② classement pKa:

acide + base

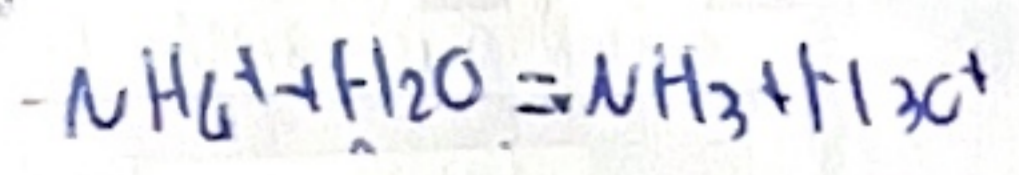


$K^0 = 1 \Rightarrow [\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_0$
 $\Rightarrow [\text{Na}^+] = [\text{Na}^+]_0$

④ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 12$

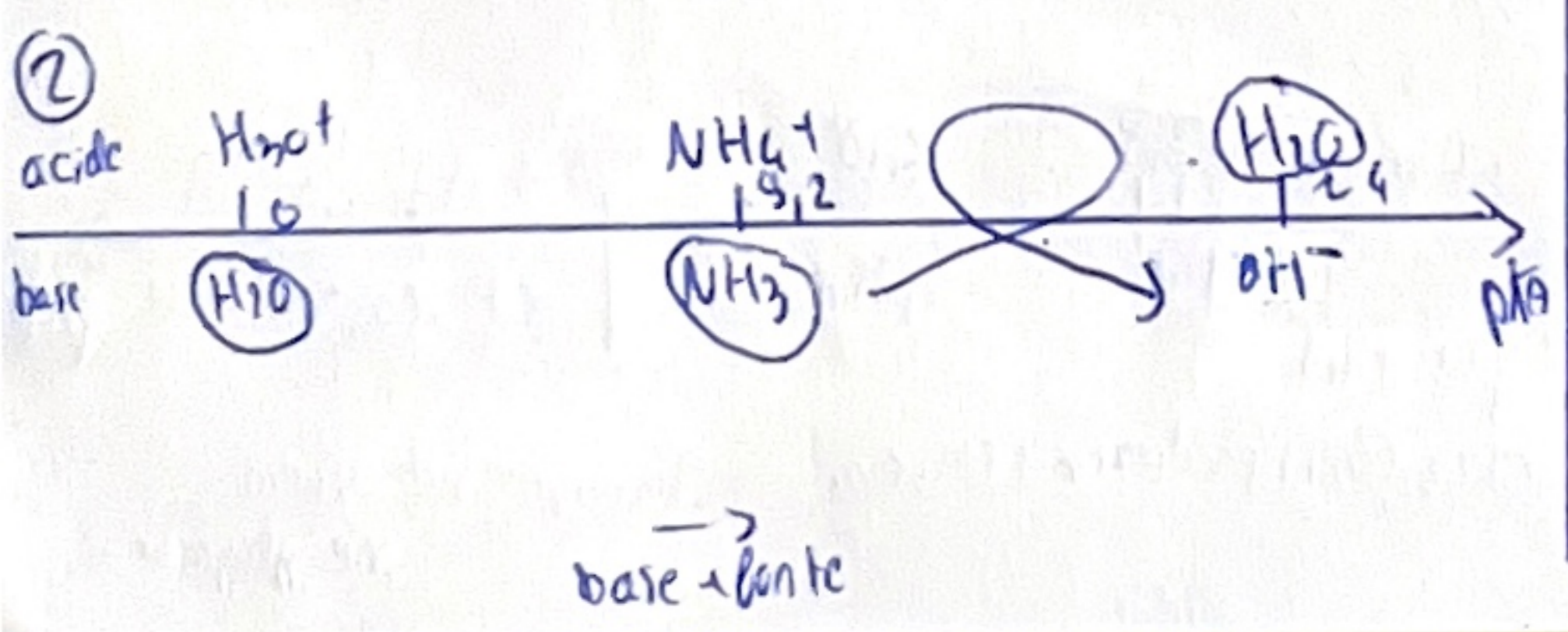
b) NH_3 $c = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pKa = 9,2
 $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$



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

① espèces:
 NH_3 : base faible
H₂O: solvant

acide + base



③ RP: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

EI	C	exces	0	0	Bilan en []
EF	C-x	exces	x	x	
	x	exces	x	x	

$K^0 = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

$K^0 = \frac{K_e}{K_A} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,2}} = 10^{-4,8} < 10^{-3}$

réaction quasi totale: $x \ll c$
 $\Rightarrow c-x \approx c$

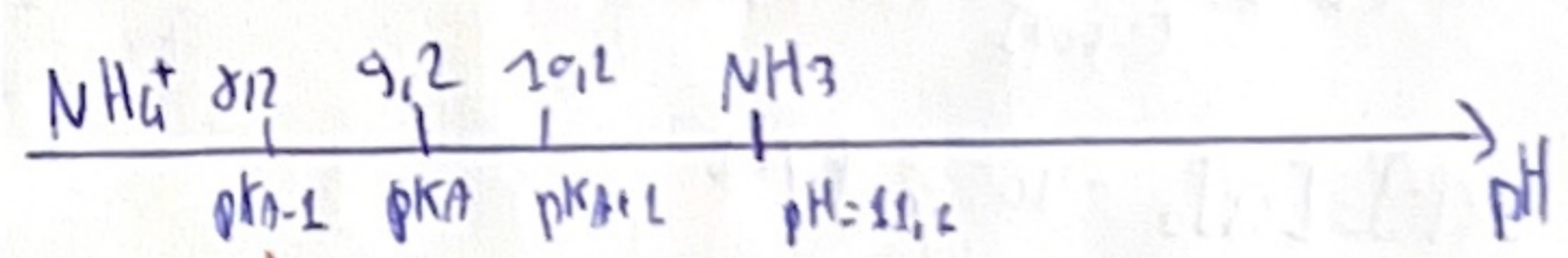
$[\text{NH}_3] = c$

$K^0 = \frac{x^2}{c-x} \approx \frac{x^2}{c} \Rightarrow x \approx \sqrt{K^0 c}$
 $\approx \sqrt{10^{-4,8} \times 10^{-1}} = \sqrt{10^{-5,8}} = 10^{-2,9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-2,9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2,9}} = 10^{-11,1}$

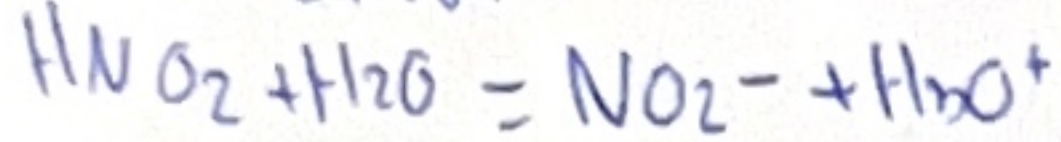
$\boxed{\text{pH} = 11,1}$



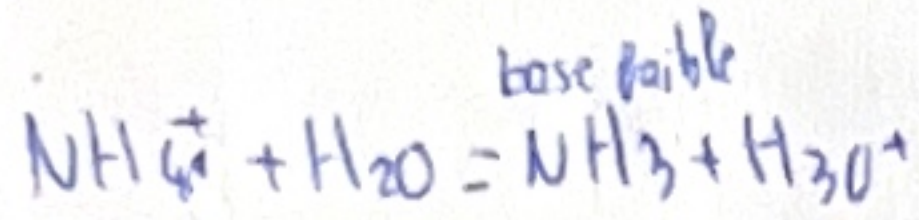
① $[\text{NH}_4^+] \approx [\text{NH}_3]$
Rq importante:
2^e EF de l'étape 1 correspond à l'état initial de la RP ③

3) réaction de l'acide nitreux sur l'ammoniac NH₃

énoncé: acide faible.



$$K_{A1} = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]}$$

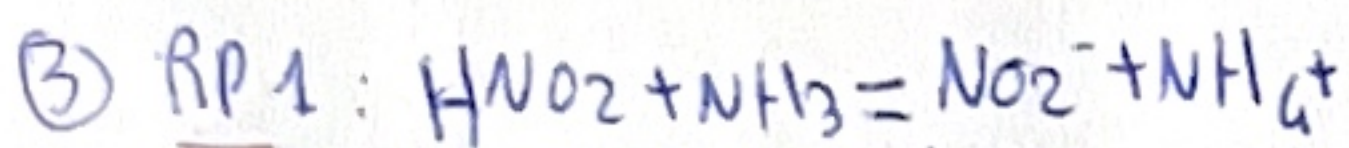
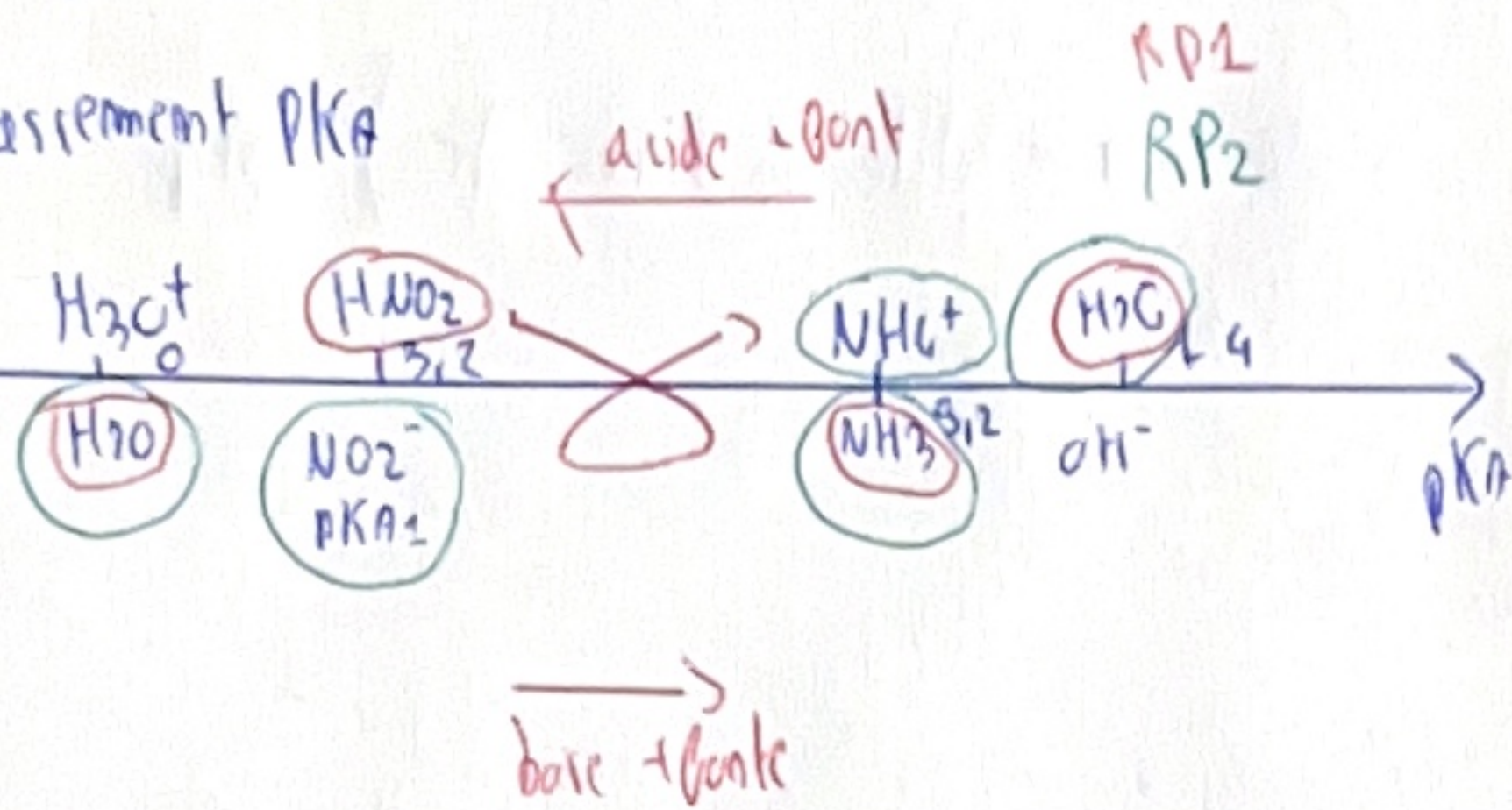


$$K_{A2} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

1) espèce introduites

- H₂O solvant
- HNO₂ et NH₃

2) classement pKa



EI: $m_1 = 2 \times 10^{-4}$, $m_2 = 4 \times 10^{-4}$, 0 , 0 } Bilan en mol

Eqq: $m_1 = 5$, $m_2 = 5$, 5 , 5

EF1: $E = 0$, $= 2 \times 10^{-4}$, $m_1 = m_2 = 2 \times 10^{-4}$

réaction quasi totale, HNO₂ est limitant $\xi_{\text{EF}} = m_1$

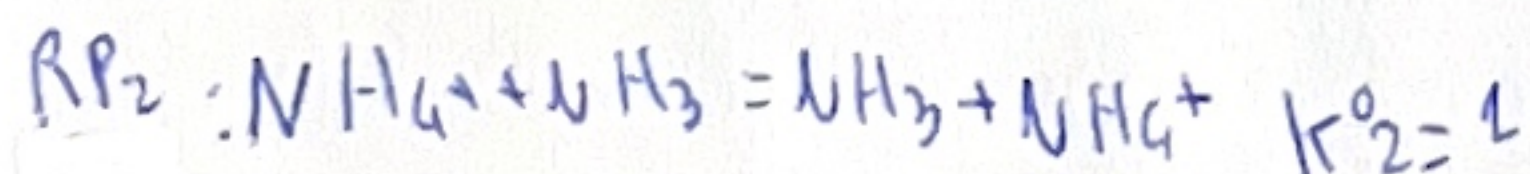
$$K_1^0 = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{NH}_4^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2][\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_1^0 = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-3.2}}{10^{-9.2}} = 10^6 > 10^3$$

réaction quasi totale

- $V_{\text{Tot}} = V_1 + V_2 = 20 \text{ ml}$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] = [\text{NO}_2^-] = \frac{m_1}{V} = 9,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$K^0_2 = 1$ donc ne change pas l'EF2

4) $K_{A2} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9.2}$$

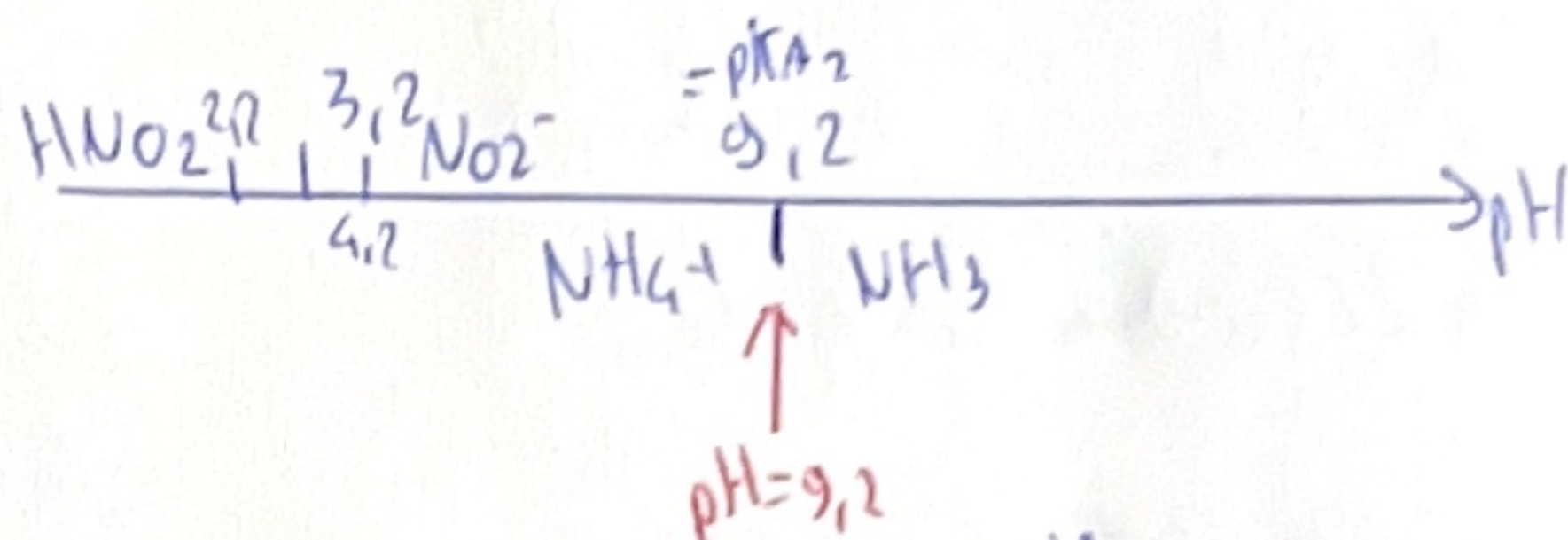
$$\Rightarrow \text{pH} = 9.2$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-9.2}} = 10^{-4.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K^0_1 = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{HNO}_2][\text{NH}_3]}$$

$$\Rightarrow [\text{HNO}_2] = \frac{[\text{NO}_2^-]}{K^0_1} = \frac{10^{-2}}{10^{-6}} = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

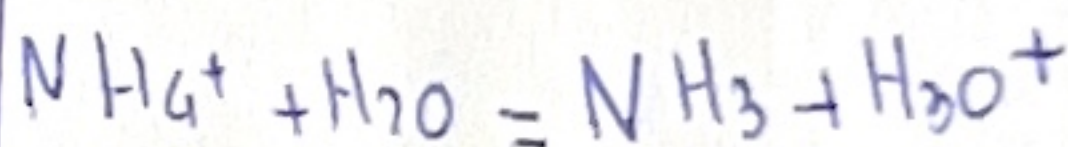
5) vérification



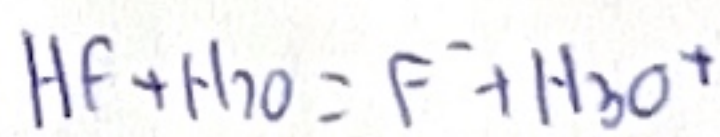
HNO₂ négligeable, c'est compatible.

4) Dissolution totale du fluor d'ammonium

NH₄F(s) dans l'eau

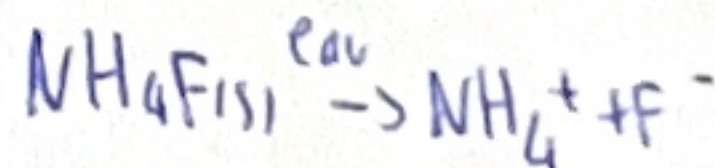


$$K_{A1} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-9.2}$$



$$K_{A2} = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} = 10^{-3.2}$$

1) espèces introduites en solution H₂O solvant.



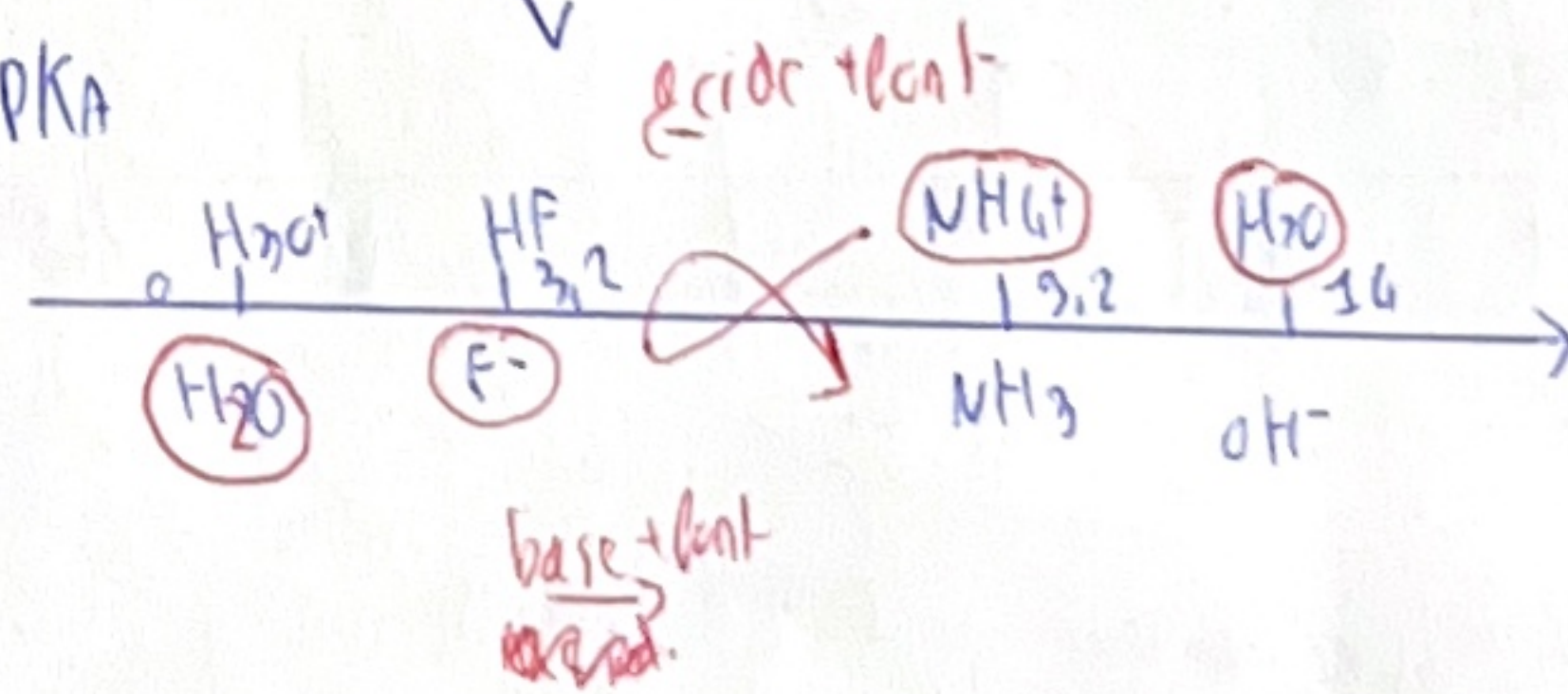
E₂₀ m₀ 0 0

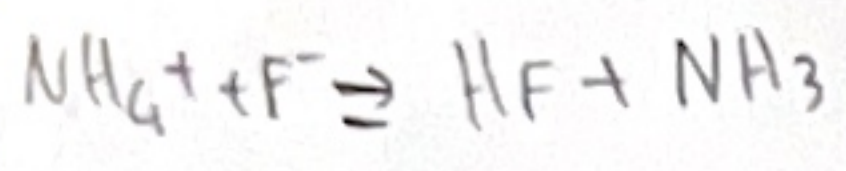
EF₀ 0 m₀ m₀

[E₂₀]

$$[\text{NH}_4^+]_0 = [\text{F}^-]_0 = \frac{m_0}{V} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2) pKa





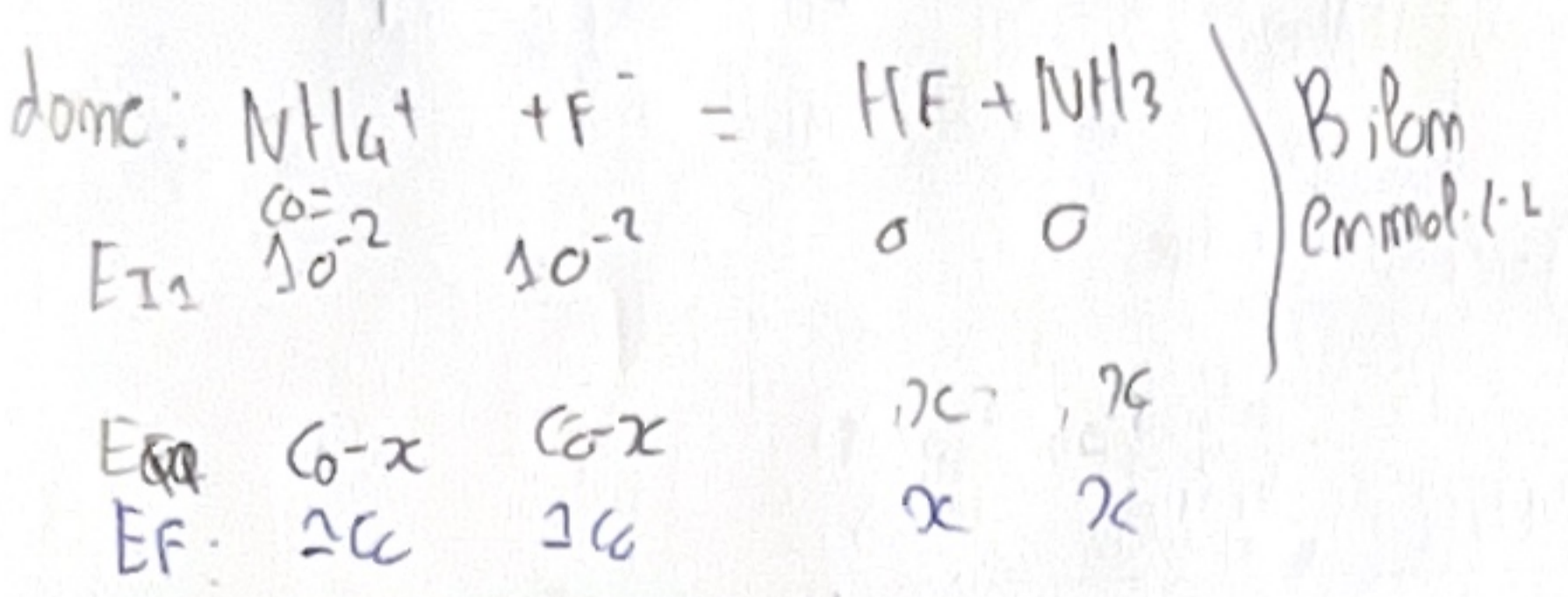
$$K_1^0 = \frac{[\text{HF}][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{F}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$= \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$$

$$= 10^{+3,2-9,2}$$

$$= 10^{-6} \approx 10^{-6}$$

La réaction est quasi nulle



$x \ll C_0$ donc $C_0-x \approx C_0$

$$K_1^0 = \frac{[\text{NH}_3][\text{HF}]}{[\text{NH}_4^+][\text{F}^-]} = C_0$$

$$K_1^0 = \frac{x^2}{C_0^2} \Rightarrow x = C_0 \sqrt{K_1^0}$$

$$= 10^{-2} \times (10^{-6})^{1/2}$$

$$x = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{HF}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

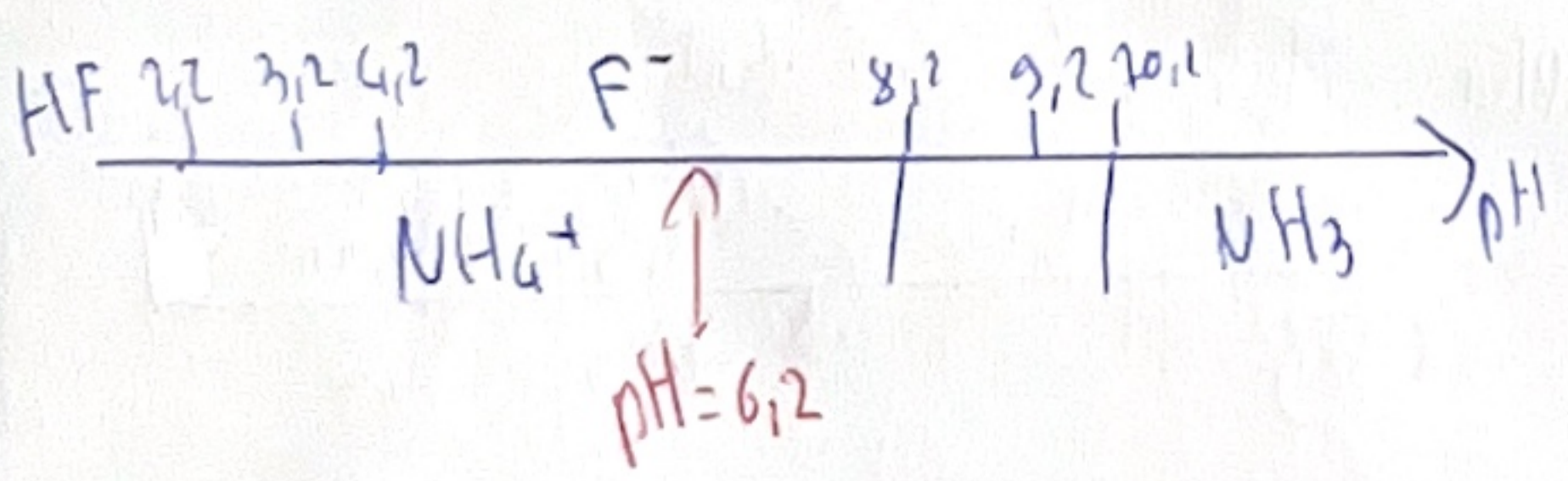
$$K_{a2} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a2}[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-9,2} \times 10^{-2}}{10^{-5}}$$

$$= 10^{-6,2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 6,2$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-6,2}} = 10^{-7,8}$$



domaine de prédominance de F⁻ et NH₄⁺

NH₃ et HF minime on a pu bien fait de les négliger.

Raison pontante:

Si $10^{-2} \leq K^0 \leq 10^2$ on ne fait par d'approximation, on résoud $K^0 = \frac{x^2}{(C_0-x)^2}$ de façon exacte, en principe à notre programme les réactions sont quasi totales ou sont quasi nulles.

(Si réaction non totale on donne K_5) - M4