

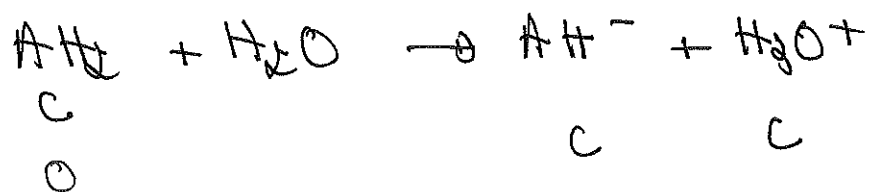
Ex 5 diacide dans l'eau.

Solution AH_2 de concentration $c = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

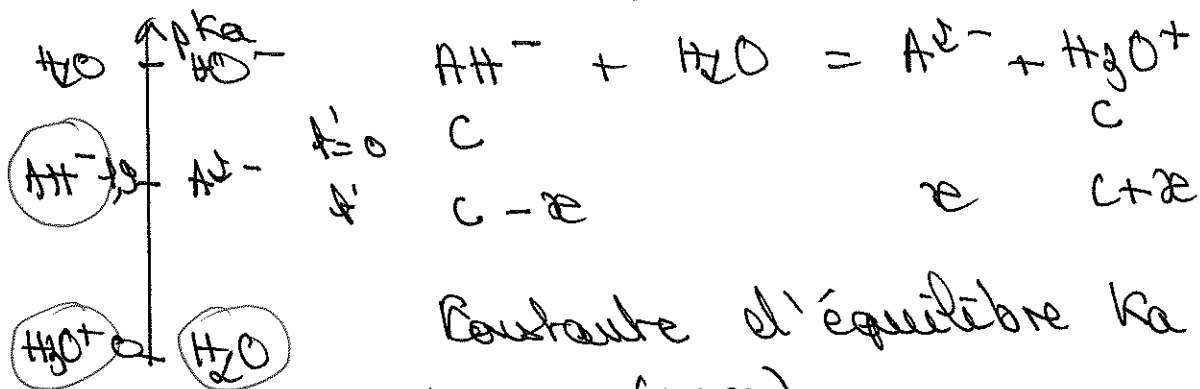
1^{ère} acidité forte

2^{ème} acidité $pK_a = 1,9$

La 1^{ère} acidité de AH_2 étant forte, lorsque l'on place AH_2 dans l'eau, la réaction totale suivante a lieu



Ensuite AH^- réagit à son tour avec l'eau:



$$K_a = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[AH^-]}$$

$$K_a = \frac{x(c+x)}{c-x}$$

Par résolution à la calculatrice, on obtient:

$$x = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = 4,46 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \quad \underline{pH = 1,8}$$

Ex 6:

1 - Solution $H_2PO_4^-$ $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

Hyp: on ne prend en compte que la 1^{ère} acide



$$K_1 = \frac{x^2}{c-x}$$

$$x = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

(non négligeable devant)

$$\underline{pH = 1,7}$$

$$K_2 = \frac{[HPO_4^{2-}]R}{[H_2PO_4^-]}$$

$$[HPO_4^{2-}] = 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$\ll x$ Hyp validée.

2 - Solution $H_2PO_4^-$ $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$



$$K_1 = \frac{[H_2PO_4^-]R}{[H_2PO_4^-]}$$

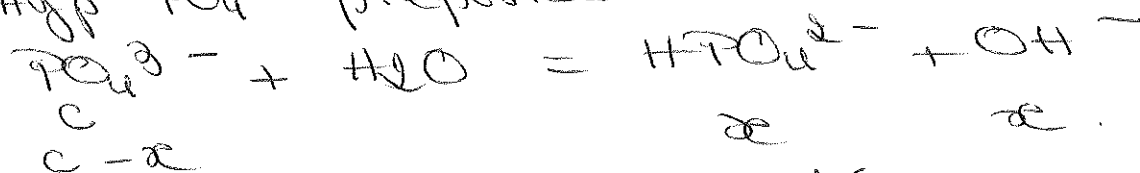
$$K_2 = \frac{[HPO_4^{2-}]R}{[H_2PO_4^-]}$$

$$K_1 K_2 = R^2 \quad \underline{pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 4,7}$$

$H_2PO_4^-$ est bien prépondérant.

$$\text{car } \frac{K_2}{K_1} = 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1-x} \rightarrow x = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

3 - Hyp PO_4^{3-} prépondérant.



$$K_{b3} = \frac{K_e}{K_3} = \frac{x^2}{c-x} = 10^{-1,6}$$

$$x = 7,7 \cdot 10^{-3} \quad pOH = 2,1 \quad \underline{pH = 11,9}$$

$$[H_2PO_4^{2-}] = \frac{[HPO_4^{2-}]R}{K_2} = 1,54 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$\ll H_2PO_4^{2-}$

Ex7: dosage de l'ammoniac

I - dosage pH-métrique:

1- Ammoniac: NH_3

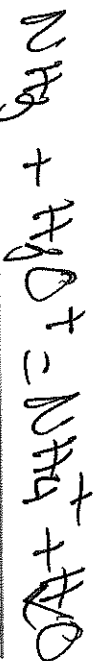
Acide chlorhydrique: HCl

4- Formule de pH = mesure d'une desq
entre 2 électrodes:

→ 1 électrode de mesure = électrode
de verre
→ 1 électrode de référence = électrode
au calomel saturé.

3 - a - HCl se dissocie totalement
dans l'eau et donne H_3O^+ + Cl^-

Rd:



$$K^B = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{e}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a} = 10^{9.25}$$

Réaction quantitative.

(1)

b - $\text{Ve} = 7,5 \text{ mL}$
 HCl équivalente de NH_3 initialement
présent et de H_3O^+ ajouté sont
en proportions stœchiométriques.

$$\text{Ce Ve} = \text{Ca Ve}$$

$$\text{Ce} = \frac{\text{Ca Ve}}{\text{Ve}}$$

$$\frac{4 \cdot 10^{-4}}{\text{L}} \quad \text{Ce} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2)

c -



$$\text{Ve} = 0 \quad \text{Ce Ve} = \text{Ca Ve}$$

$$\text{Ca Ve} = \text{Ce Ve}$$

$$\text{Ca Ve} = \text{Ce Ve}$$

$$\text{Ca Ve} = \text{Ce Ve}$$

$$\text{Ca Ve} < \text{Ce Ve}$$

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

$$K_A = \frac{\text{Ve} - \text{V}}{\text{V}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{Ce}}$$

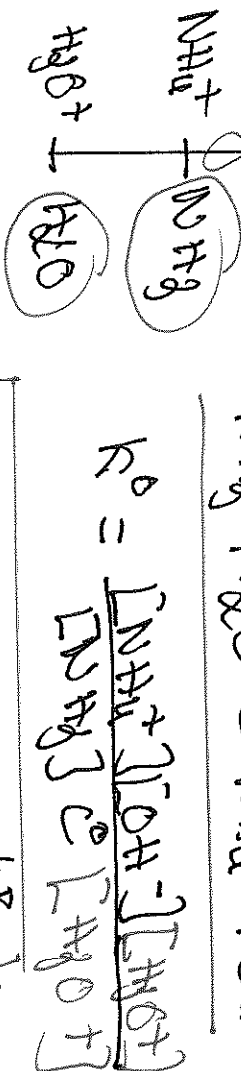
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{\text{Ve} - \text{V}}{\text{V}} \right)$$

pour $\text{V} = \frac{\text{Ve}}{2}$ (seuil - équivalence)
 $\text{pH} = \text{pKa}$

1) $pH = -\log\left(\frac{c_0(1-\alpha)}{c_0 + \alpha}\right)$

$pH = 0$: calcul du pH d'une solution d'ammoniac de concentration c_0

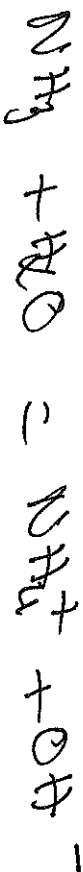
1) 2)



$$K^0 = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][c_0 - \alpha]}$$

$$K_1^0 = \frac{K^0}{K_a} = 10^{-4.8} = K_b$$

car de l'autorité



$K_b \ll 1$ et c_0 "pas trop petite", on peut faire l'hypothèse que $\alpha \ll c_0$

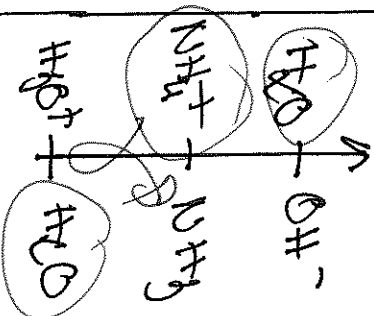
$$K_b = \frac{\alpha^2}{c_0 - \alpha} \approx \frac{\alpha^2}{c_0}$$

$pH = \frac{1}{2}(pK_b + pC_0) = 3.3$

$pH \approx 14 - pOH$

$pH = 10.7$ $\log x \ll c_0$ vérifiée.

$c_0 - \alpha \approx c_0$: les espèces majoritaires dans la solution sont NH_3 et H_2O - les reverts à avoir



une solution de NH_4^+ de concentration c_0

$$c_0 = \frac{c_0 K_a}{K_a + c_0} = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$



$$K_a = \frac{\alpha^2}{c_0 - \alpha}$$

car d'éq

$\alpha \ll c_0 \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_a + pC_0)$

$$pH = 5,5$$

trapp $\approx 10^6$ ions/litre

(5)

II dosage conductimétrique:

1- cellule de conductimétrie:

2 plaques // recouvertes de noir de platine (platine - polie) de surface $S \approx 1 \text{ cm}^2$ distantes de $l \approx 1 \text{ cm}$.

celle-ci est reliée à un conductimètre (permétre modifié) mesurant la résistance R au volume de solution entre les 2 plaques.

Une des 2 alternatives (ces cellules de 112) est immergée entre les plaques cette des doit être facile pour ne pas électrolyser les espèces en solution.

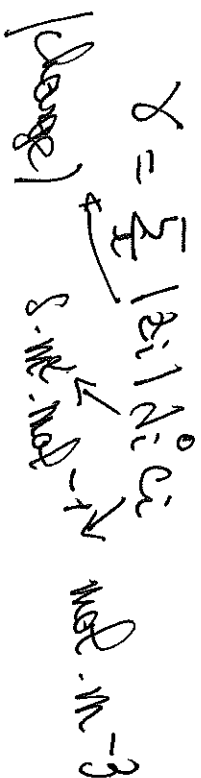
$$G = \frac{1}{R} = \chi \frac{S}{l}$$

$$\chi = \frac{G \cdot l}{S}$$

$$\chi = \kappa(G) \rightarrow \text{cte de cellule}$$

solutions diluées.

(6)



2- 15 μM : ajout de U^- formation de $\text{U}^+ \text{H}_2\text{O}^+$ χ_p

10 μM : ajout de U^- et H_2O^+

$10^6 (\text{H}_2\text{O}^+)$ ordre

$\Rightarrow \chi_p$ avec une pente

beaucoup + importante

de mesure au niveau de

la mesure de pente.

Ex 8

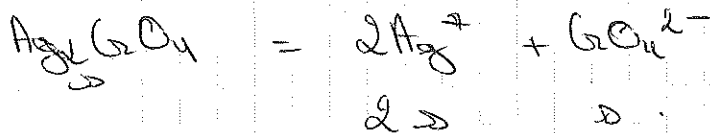
$$pK_s(\text{AgBr}) = 12,3$$

$$pK_s'(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,9$$



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$$

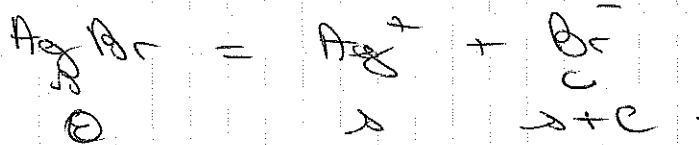
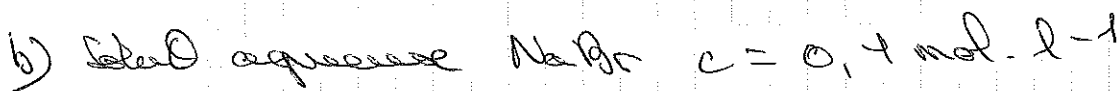
$$s = \sqrt{K_s} = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$



$$K_s' = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 4s^3$$

$$s = \left(\frac{K_s'}{4}\right)^{1/3} = 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

s = solubilité
Par définition, si on dissout s moles de AgBr tout AgBr est dissout et la limite de l'équilibre est atteinte.



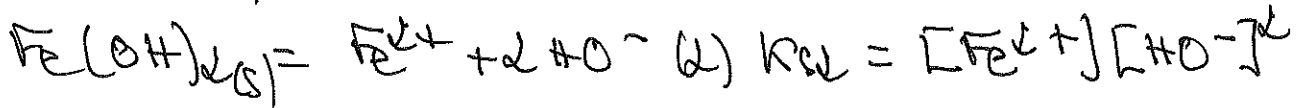
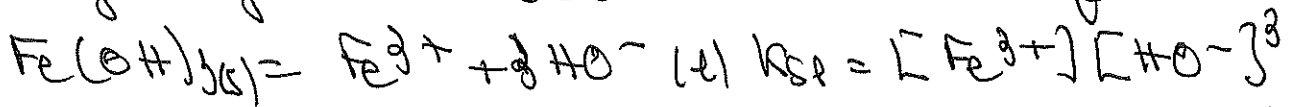
$$K_s = s(s+c) \approx sc$$

$$s = \frac{K_s}{c} = 5 \cdot 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1}$$

Effet d'ions communs qui diminue la solubilité.

Ex 9 précipitation sélective des hydroxydes de fer

Définitions de K_{s1} et K_{s2} : constante de dissociation des hydroxydes en ions constitutifs.



→ Au tout début de la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$, on peut considérer que la concentration en Fe^{3+} n'a quasiment pas diminuée.

$$[\text{Fe}^{3+}] \approx C_0 -$$

De plus l'éq (1) étant établie les conc. en $[\text{Fe}^{3+}]$ et $[\text{HO}^-]$ vérifient

$$K_{s1} = [\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = C_0 [\text{HO}^-]^3$$

Donc pour obtenir le début de précipitation, il faut que $[\text{HO}^-] = \left(\frac{K_{s1}}{C_0}\right)^{\frac{1}{3}} = 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$

à pH = 2, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ commence à précipiter.

→ Calculons $Q_2 = [\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2$ lorsque pH = 2

$$Q_2 = C_0 [\text{HO}^-]^2 = 10^{-2} \times 10^{-14} = 10^{-16} < K_{s2}$$

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ n'a pas encore précipité lorsque

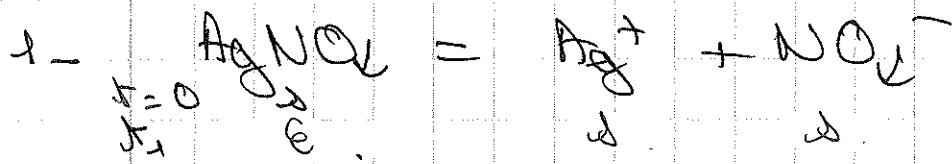
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ commence à précipiter.

le pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$

t.q $K_{s2} = C_0 [\text{HO}^-]^2 \quad [\text{HO}^-] = \left(\frac{K_{s2}}{C_0}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{10^{-16}}{10^{-2}}\right)^{\frac{1}{2}} = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

pH = 7

Exo: solubilité du nitrite d'argent.



$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2]$$

$$2 - K_a (\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-) = 3,5$$

NO_2^- prépondérante pour $\text{pH} > \text{p}K_a + 1 = 4,5$.

Si NO_2^- prépondérante $s = [\text{Ag}^+] = [\text{NO}_2^-]$

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{NO}_2^-] = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s}$$

$$s = 10^{-3,9}$$

$$s = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$$

3 - lorsque HNO_2 prépondérante :

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{HNO}_2]$$

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} \Rightarrow [\text{NO}_2^-] = \frac{K_a s}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_s = \frac{K_a s^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Rightarrow s = \sqrt{\frac{K_s [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}}$$

$$4 - \text{pH} > 4,5$$

$$\text{p}s = -\log c = 3,9$$

$$\text{pH} < 4,5$$

$$\text{p}s = \frac{1}{2} (\text{p}K_s + \text{p}K_a - \text{pH})$$

$$\text{p}s = 0,45 + \frac{1}{2} \text{pH}$$

$$2,5 < \text{pH} < 4,5$$

$$\omega = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2]$$

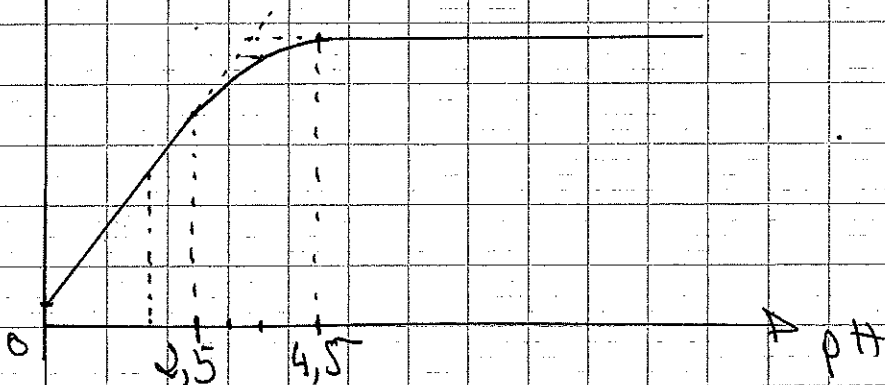
$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]}$$

$$\omega = [\text{NO}_2^-] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)$$

$$K_s = \frac{\omega c}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}}$$

$$\log \omega = \text{p}K_s - \log \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)$$

$$\text{p}\omega = \frac{1}{2} \text{p}K_s - \frac{1}{2} \log \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)$$



$$\text{pH} = 0 \quad [\text{Ag}^+] = [\text{HNO}_2] = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 0 \quad \text{p}\omega = 0,15 \quad \omega = 10^{-0,15} = 0,7 \text{ mol l}^{-1}$$

$\text{p}C > \text{p}\omega$ ($C < \omega$) solution non saturée

Qd le pH R, la solubilité diminue,
il y a ω lorsque $\text{p}C = \text{p}\omega = 1$
c-à-d. $\text{pH} = 4,7$