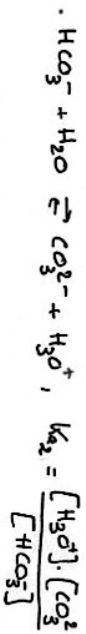


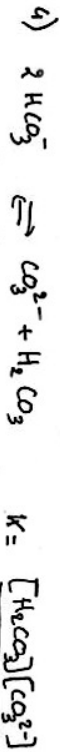
Chap 5. Réactions acido-basiques.

①

1) En milieu aqueux: $H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$, $K_1 = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$



3) HCO_3^- est la base du couple H_2CO_3/HCO_3^- et l'acide du couple HCO_3^-/CO_3^{2-} , c'est donc un ampholyte.



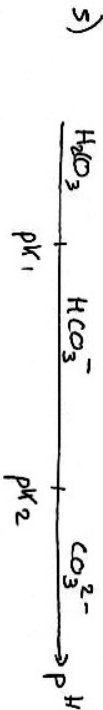
$K = \frac{[H_2CO_3]}{[H_3O^+][H_2O]} \times \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$

AN: $pK = 3,9$
 $K = 10^{-3,9}$

La réaction est quantitative dans le sens indirect.



(normal: l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte.)



Exo 2) 1) ENE: $h = dh + [CH_3COO^-]$.

Conservation de la matière: $C_0 = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$
L'AN: $K_a = \frac{h \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

$\Rightarrow [CH_3COOH] = C_0 - [CH_3COO^-] \Rightarrow K_a = \frac{h \cdot [CH_3COO^-]}{C_0 - [CH_3COO^-]}$

Nous avons $[CH_3COO^-] = C_0 \cdot d_0$. Alors $K_a = \frac{h \cdot d_0}{1 - d_0} \Rightarrow d_0 = \frac{K_a}{h + K_a}$

Par ailleurs, $[CH_3COOH] = C_0 d_1 = C_0 (1 - d_0)$
 $\Rightarrow d_1 = 1 - d_0 \Rightarrow d_1 = \frac{h}{h + K_a}$

2) Si $h \gg K_a$ (donc si $pH \leq pK_{a-1}$), $d_0 \approx \frac{K_a}{h}$ et $d_1 =$

Si $h \ll K_a$ (donc si $pH \gg pK_{a+1}$), $d_0 = 1$ et $d_1 = \frac{h}{K_a}$

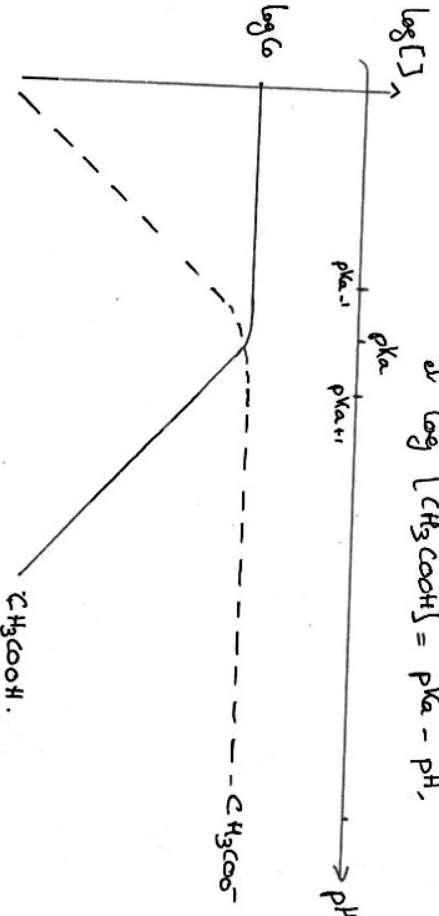
Pour $pK_{a-1} \leq pH \leq pK_{a+1}$, on ne peut plus faire d'approximation, $d_0 = \frac{K_a}{h + K_a}$ et $d_1 = \frac{h}{h + K_a}$.

Remarque: c'est la partie du diagramme dite méthode de résolution pour le calcul de pH, méthode graphique fort pratique. Il s'agit d'écrire le log [espèce considérée] en fonction du pH.

ici: pour $pH \leq pK_{a-1}$, $d_0 \approx \frac{K_a}{h}$ et $d_1 = 1$
 $\Rightarrow [CH_3COO^-] = \frac{K_a C_0}{h} \Rightarrow \log [CH_3COO^-] = \log C_0 + pH - pK_a$

et $[CH_3COOH] = C_0 \Rightarrow \log [CH_3COOH] = \log C_0$.

pour $pH \gg pK_{a+1}$, on obtient $[CH_3COO^-] = C_0$ et
 $[CH_3COOH] = \frac{h C_0}{K_a} \Rightarrow \log [CH_3COO^-] = \log C_0$
et $\log [CH_3COOH] = pK_a - pH$

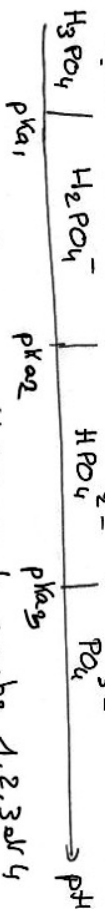


Pour $pH \in [pK_{a-1}, pK_{a+1}]$, on raccorde les 2 courbes à la main, les concentrations évoluant de manière continue.
3) $d_0 = d_1 \Rightarrow pH = pK_a$. C'est que l'on a graphiquement.

$$3) \text{ de } d_1 \Leftrightarrow \frac{K_a}{h+K_a} = \frac{h}{h+K_a} \Leftrightarrow h = K_a \Leftrightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_a} \quad (3)$$

ce qu'on retrouve également.

3. Diagramme approximatif de prédominance.



On identifie sans problème que les courbes 1, 2, 3 et 4 correspondent respectivement aux espèces PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 .

1) $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$. Donc ici: $\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$

Pour $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$, $\text{pH} = \text{p}K_{a2}$. Cela correspond à l'intersection des courbes 3 et 2.

$\Rightarrow \boxed{\text{p}K_{a2} = 7}$

De même, $\text{pH} = \text{p}K_{a3} + \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$. Cela correspond à l'intersection des courbes 2 et 1.

$\Rightarrow \boxed{\text{p}K_{a3} = 12,3}$

2) Pour $\text{pH} = 2,34$, on est largement au dessous de $\text{p}K_{a2}$.

$\Rightarrow$ les concentrations en HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} sont négligeables. Donc pour une concentration initiale C en acide, on a:

$C = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$

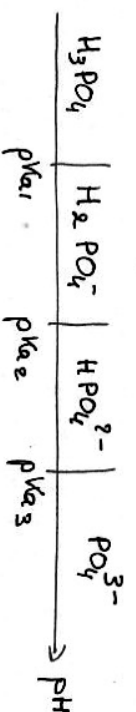
On donne $\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C} = 57,7\%$ et $\frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C} = 42,3\%$

$\Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{57,7}{42,3}$

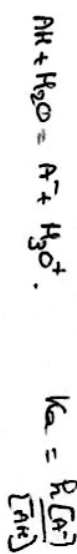
Or $\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \Leftrightarrow \text{p}K_{a1} = \text{pH} - \log \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$

AN: $\boxed{\text{p}K_{a1} = 2,1}$

3) Diagramme de prédominance:



4) Loi de dilution d'ostwald.



On introduit le coefficient de dissociation α . Alors $[\text{A}^-] = C\alpha$

et $[\text{AH}] = C(1-\alpha)$. D'où $K_a = \frac{C\alpha}{1-\alpha}$

Si on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau, $[\text{H}^+] = C\alpha$.

D'où $K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$

Or note que C diminue, α augmente: c'est la loi de dilution d'Ostwald: un acide faible est d'autant plus dissocié qu'il est dilué.

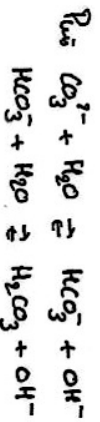
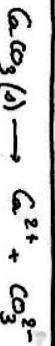
On a: $\alpha^2 + \frac{K_a}{C}\alpha - \frac{K_a}{C} = 0 \Rightarrow \alpha = \frac{-\frac{K_a}{C} + \sqrt{\frac{K_a^2}{C^2} + 4\frac{K_a}{C}}}{2}$

$= \frac{K_a}{2C} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{4C}{K_a}} \right]$

Pour C petite, $\alpha \approx 1 - \frac{C}{K_a}$

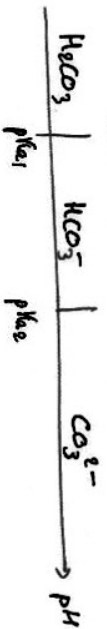
Exo5 Comportement d'une solution

(5)



↳ On trouve en solution H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

On mesure $\text{pH} = 11.3$.



Verifier rapidement : On a $\text{pH} > \text{pH}_{\text{a2}} + 1$: la forme majoritaire est CO_3^{2-} .

$$[\text{CO}_3^{2-}] \approx C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$K_{\text{a2}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \Leftrightarrow [\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{\text{a2}}}$$

$$\hookrightarrow [\text{HCO}_3^-] = 10^{\text{pH}_{\text{a2}} - \text{pH}} \cdot C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_{\text{a1}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \Leftrightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_{\text{a1}}}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{\text{pH}_{\text{a1}} - \text{pH}} \cdot [\text{HCO}_3^-] = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Verifier la précision : $[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1 [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{\text{a2}}}$ car on a $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot \frac{K_1 [\text{HCO}_3^-]}{K_{\text{a1}}} \Leftrightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{K_1^2}{K_{\text{a1}} K_{\text{a2}}} [\text{CO}_3^{2-}]$$

Verifier la loi de conservation du carbonate (CO_3^{2-}):

$$C = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

(6)

$$C = [\text{CO}_3^{2-}] \left(1 + \frac{K_1}{K_{\text{a2}}} + \frac{K_1^2}{K_{\text{a1}} K_{\text{a2}}} \right)$$

$$\Leftrightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C}{1 + \frac{K_1}{K_{\text{a2}}} + \frac{K_1^2}{K_{\text{a1}} K_{\text{a2}}}} = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Donc $[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1}{K_{\text{a2}}} [\text{CO}_3^{2-}] = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{K_1}{K_{\text{a1}}} [\text{HCO}_3^-] = 9,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

et toujours $[\text{Ca}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Exo6 Acide gras

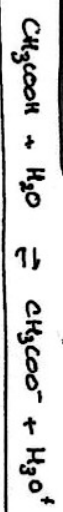


EF	C	an	an	an	C
EF	0	an	an	an	C

$$\Rightarrow h = C \Leftrightarrow \text{pH} = \text{pC} = 3.$$

On a bien $\text{pH} \leq 6,5$: l'équilibre d'autoionisation de l'eau est négligeable.

Exo7 CH₃COOH



EF	C	an	an	C	an
EF	C - x	an	an	x	x

$$K = K_{\text{a}} = 10^{-4,8}$$

Si on peut négliger l'équation d'autoionisation de l'eau,

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$$

Avec $K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow K_a = \frac{x^2}{a-x}$

$K_a < 10^{-4}$: Faisons l'hypothèse de la réaction quasi-nulle.

Avec $x \ll C_0 \Rightarrow K_a = \frac{x^2}{C_0} \Rightarrow x = \sqrt{K_a C_0}$
 $\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_0}$

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

a) Si $C_0 = 10^{-1} \text{ mol/L}$: $pH = 3,9$.

Avec $x = 10^{-2,5} \text{ mol/L} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. On a bien $x \ll C_0$.
 l'hypothèse est validée $\Rightarrow pH = 3,9$ pour $C_0 = 10^{-1} \text{ mol/L}$

b) Si $C_0 = 10^{-4} \text{ mol/L}$: $pH = 4,4$.

Avec $x = 10^{-4,4} \text{ mol/L} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. On a pas $x \ll C_0$.
 l'hypothèse est caduquée. On reprend la $K_a = \frac{x^2}{a-x}$

$\Rightarrow x^2 = K_a (a-x) \Rightarrow x^2 + K_a x - K_a a = 0$
 $\Delta = K_a^2 + 4 K_a a \Rightarrow x = -\frac{K_a}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{K_a^2 + 4 K_a a} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$pH = -\log x = 4,5$

Exo 9 Base forte

Il $OH^- \rightarrow K^+ + OH^-$

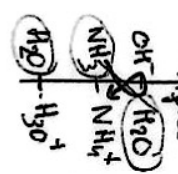
EF	C	0	$\frac{x}{2}$
	0	C	C

Réaction totale.
 Si on néglige l'équation d'autoionisation de l'eau: $[OH^-] = C$

$\Rightarrow pOH = pC$
 $\Rightarrow pH = pK_e - pC = 13$

Car a bien $pH > 7,5$: équation d'autoionisation de l'eau négligeable.

Exo 10. NH_3



$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
 $K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-14+9,2} = 10^{-4,8}$
 Très peu avancée.

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

EF	C	x	0	x
	C-x	x	x	x

$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow K = \frac{x^2}{C-x}$

Comme $K < 10^{-4}$, faisons l'hypothèse de la réaction quasi-nulle.
 Avec $x \ll C \Rightarrow K = \frac{x^2}{C} \Rightarrow x = \sqrt{KC}$

$\Rightarrow pOH = \frac{1}{2} (pK + pC)$
 $\Rightarrow pH = pK_e - \frac{1}{2} (pK + pC)$

a) Avec $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$, $x = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Hypothèse OK $\Rightarrow pH = 11,4$ pour $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

b) Avec $C = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $x = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Hypothèse non validée. On reprend la $K = \frac{x^2}{C-x}$

$$x^2 + K \cdot x - K C = 0$$

(9)

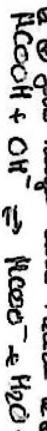
$$\Delta = K^2 + 4 K C \Rightarrow x = -\frac{K}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{K^2 + 4 K C} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$h = \frac{K_e}{2} = 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log(x) = 9,5$$

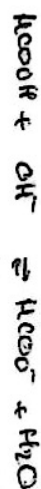
Exo 10:

Le base B^- agit avec l'acide B^+ pour:



$$K = \frac{[\text{B}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^+][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{B}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^+]} \cdot \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\Rightarrow K = \frac{K_a}{K_e} = 10^{10,2} \text{ quantitative.}$$



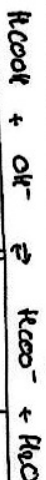
ET	M_1	M_2	0	exa.
ET	$m_1 - x$	$m_2 - x$	x	x
	$m_1 - m_2$	20	m_2	

$m_1 = 10^{-2} \text{ mol}$
 $m_2 = 10^{-3} \text{ mol}$
 exa. $m_2 = 10^{-3} \text{ mol}$
 exa. $K_D = 10^4$
 exa. $C_2 < C_1$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}\right) \Rightarrow pH = pK_a + \log\left(\frac{m_2}{m_1 - m_2}\right) = 2,9$$

Exo 11:

On commence avec un mélange stœchiométrique.



ET	m	n	0	exa.
ET	$m - x$	$m - x$	x	x
	20	20	m	

$m = 10^{-2} \text{ mol}$
 $K = 10^{10,2}$
 (quantitative)

$$K = \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]} \Rightarrow \frac{\frac{m}{2V}}{\frac{m}{2V} \cdot \frac{m}{2V}} = K$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \left(\frac{m}{2VK}\right)^{1/2} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e \left(\frac{2VK}{m}\right)^{1/2} = 4,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 8,4$$

Ren. On a bien $[\text{OH}^-] \ll [\text{OH}]_0$: réaction quantitative.
 $[\text{OH}^-]_0 = \frac{m}{2V} = 10^{-5} \text{ mol/L}$
 $K_{sp} K_{a2} \text{ OH}^-$

Exo 12: HCOOH et NH_3 .



ET	m	n	0	0
ET	$m - x$	$m - x$	x	x
	$m_1 - m_2$	20	x	

$m = 10^{-2} \text{ mol}$

$$K = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{HCOOH}][\text{NH}_3]} = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot R \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{HCOOH}] \cdot R \cdot [\text{NH}_3]} \Rightarrow K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{5,4}$$

On va supposer la réaction quantitative.

$$\text{Avec } x \approx m = 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$K_{a1} K_{a2} = \frac{R \cdot [\text{HCOO}^-] \cdot R \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{NH}_4^+]} \Rightarrow K_{a1} K_{a2} = R^2$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) = 6$$

Vérification pour $pH = 6$, on a bien NH_4^+ et HCOO^- en présence de NH_3 ($pH < pK_{a2} - 1$), tous les NH_3 ont pu réagir.

Exo 13 Dosage de NH_3 par HCl

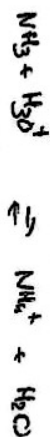
(11)

1) cf exo 10.

$$\boxed{\text{pH} = 11,2}$$

2) Réaction du dosage: $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] \text{H}} = \frac{1}{K_a} = 10^{9,2} \rightarrow \text{quantitatif}$$



BI	GVb	GV	0	exc.
EF	$\text{GVb} - x$	$\text{GV} - x$	x	
$V < V_e$	$\text{GVb} - \text{GV}$	0	GV	
V_e	0	0	GVe	
$V > V_e$	0	$\text{GV} - \text{GVb}$	GVb	exc.

n Équivalence: $V_e = \frac{\text{GVb}}{N_a} = 10 \text{ cmL}$

• A l'équivalence: $\text{GVe} = \text{GVb}$ mol de NH_4^+ quantités molaire de NH_3 et H_3O^+ .

(R. p. de cond. $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$)

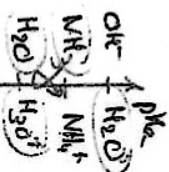
$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] \text{H}} \quad \text{ou} \quad \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{\text{GVe}}{V_a \text{H}} = \frac{1}{K_a}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{K_a} = \frac{\text{GVe}}{V_a \text{H}} \quad \Leftrightarrow \quad \text{H}^2 = \frac{1}{2} \text{GVe}$$

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log \text{GVe} + \log 2) = 5,3}$$

IC = NaCl

$$3) \text{ Avant l'équivalence: } \begin{cases} [\text{NH}_3] = \frac{\text{GVb} - \text{GV}}{V_b + V} \\ [\text{NH}_4^+] = \frac{\text{GV}}{V_b + V} \end{cases}$$



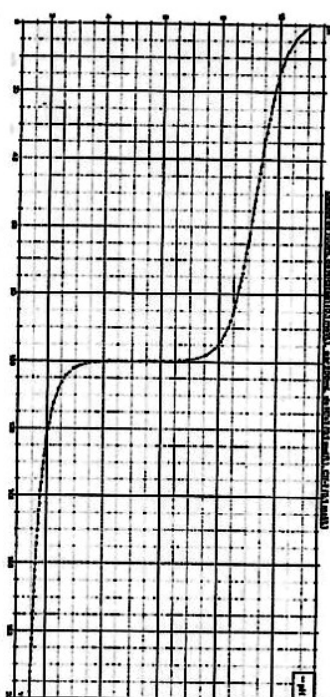
$$\text{ou } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right) \Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{V_e - V}{V} \right)}$$

(12)

4) Le point de dosage, $\boxed{\text{pH} = \text{pK}_a = 9,2 \text{ pour } V = V_e}$

$$5) \text{ Après l'équivalence } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{GV} - \text{GVb}}{V_b + V} = \frac{\text{GV} - V_e}{V_b + V}$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = -\log \left[\frac{\text{GV} - V_e}{V_b + V} \right]}$$



Exo 14

1) Réaction du dosage: $\text{HCOOH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{NH}_4^+$

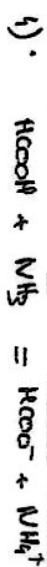
$$K = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{HCOOH}]\text{H}} = \frac{[\text{HCOO}^-]\text{H}}{[\text{HCOOH}]\text{H}} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]\text{H}} = \frac{K_a}{K_a}$$

$$\Rightarrow K = \frac{K_a}{K_a} = 10^{5,4} \quad \text{ réaction quantitative }$$

2) Solution initiale: HCOOH à $\text{GV} = 0,1 \text{ mol/L}$

$$\text{cf exo 7. } \boxed{\text{pH} = 2,4}$$

3) n Équivalence $\boxed{V_e = \frac{\text{GVa}}{N_a} = 10 \text{ mL}}$



El	CaVa	CbV	0	0
EF	$\text{CaVa} - x$	$\text{CbV} - x$	x	x
VLa	$\text{CaVa} - \text{CbV}$	0	CbV	CbV
Ve	$x0$	$x0$	CbVe	CaVe
VLa	$x0$	$\text{CbV} - \text{CaVa}$	CaVa	CaVa

$(\text{CaVa} = \text{CaVe})$

Après l'équivalence: $[\text{HCOOH}] = \frac{\text{CaVa} - \text{CbV}}{\text{Va} + \text{V}}$; $[\text{HCOO}^-] = \frac{\text{CbV}}{\text{Va} + \text{V}}$

$[\text{HCOO}^-] = \frac{\text{CbV}}{\text{Va} + \text{V}}$

$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}\right) \Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{\text{V}}{\text{Va} - \text{V}}\right)}$

En justification à la demi-équivalence $[\text{pH} = \text{pKa}]$ car $\text{V} = \frac{\text{V}_e}{2}$

5) à l'équivalence, on a un mélange stœchiométrique:

$[\text{HCOOH}] = [\text{NH}_3] \text{ or } [\text{HCOO}^-] = [\text{NH}_4^+]$

$\text{Ka}_1 \text{Ka}_2 = K \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \cdot K \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow \text{Ka}_1 \text{Ka}_2 = K^2$

$\Rightarrow K = \sqrt{\text{Ka}_1 \text{Ka}_2}$

$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) = 9.5}$

6) Après l'équivalence: $[\text{NH}_3] = \frac{\text{CbV} - \text{CaVa}}{\text{V} + \text{Va}} = \frac{\text{Cb}(\text{V} - \text{Ve})}{\text{V} + \text{Va}}$

$[\text{NH}_4^+] = \frac{\text{CaVa}}{\text{V} + \text{Va}} = \frac{\text{CaVe}}{\text{V} + \text{Va}}$

$\text{pH} = \text{pKa}_2 + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) \Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{pKa}_2 + \log\left(\frac{\text{V} - \text{Ve}}{\text{Ve}}\right)}$

En justification $\boxed{\text{pH} = \text{pKa}_2 \text{ pour } \text{V} = 2\text{Ve}}$

Exo 15

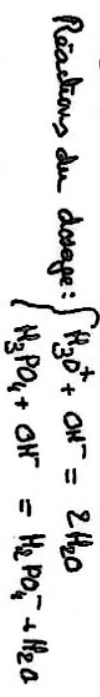
1)	H_3PO_4	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
	2,1	7,2	12,2	

pH 14

2) Dans la courbe de dosage, le pH initial est $\text{pH} = 1,6$. H_3PO_4 prédomine, H_2PO_4^- et dans des quantités notables, tandis que HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} sont dans des quantités négligeables (espèces ultraminoritaires).

On n'a pas $\text{pH} \leq \text{pKa}_1 - 1 \Rightarrow$ dissociation initiale de H_3PO_4 non négligeable.

2) le premier saut de pH correspond au dosage simultané de H_3PO_4 et des H_3O^+ issus de la dissociation initiale de H_3PO_4 .



A l'équivalence: $\text{Cb} \text{Ve}_1 = \text{mhe de mols de } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ au départ}$

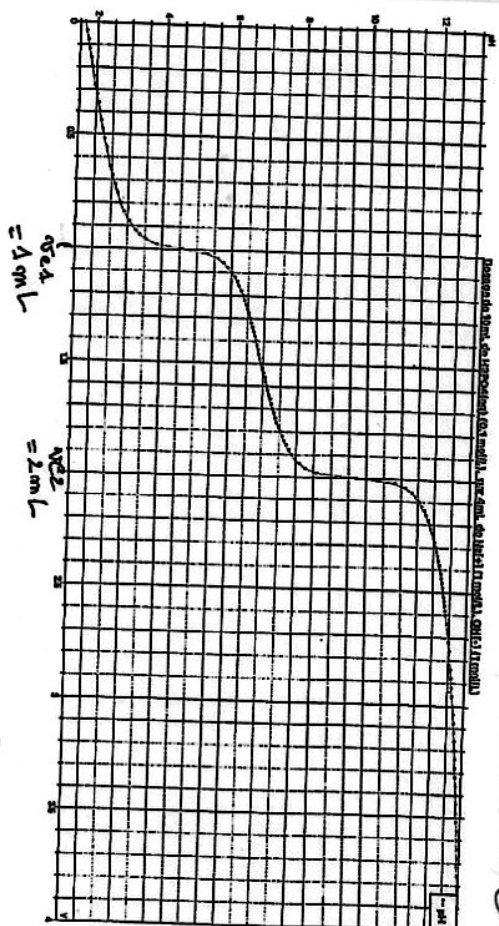
$\Rightarrow \text{Cb} \text{Ve}_1 = \text{CaVa}_1 \Leftrightarrow \boxed{\text{Ve}_1 = \frac{\text{CaVa}_1}{\text{Cb}} = 1 \text{ mL}}$

= 2nd saut de pH: Dosage de H_2PO_4^- restant.



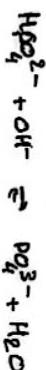
A l'équivalence: mhe de mols OH^- restés depuis la 1^{re} équivalence = mhe de mols de H_2PO_4^-

$\text{Cb} (\text{Ve}_2 - \text{Ve}_1) = \text{CaVe}_1 \Rightarrow \boxed{\text{Ve}_2 = \text{Ve}_1 + \frac{\text{CaVa}_1}{\text{Cb}} = 2 \text{ mL}}$



On a un pH après le 2nd mL qui est trop important pour passer un deuxième tour du pH.

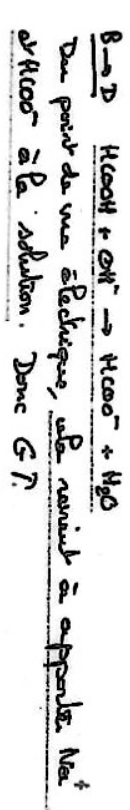
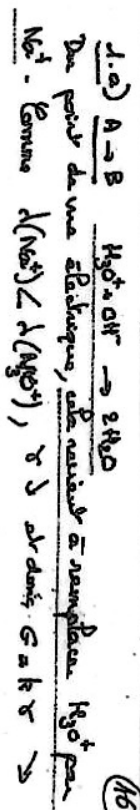
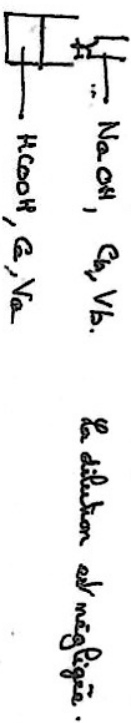
On peut aussi remarquer que la 3ème élévation affaiblie.



à une 3ème pas assez grande pour être quantitative et ne peut être un dosage.

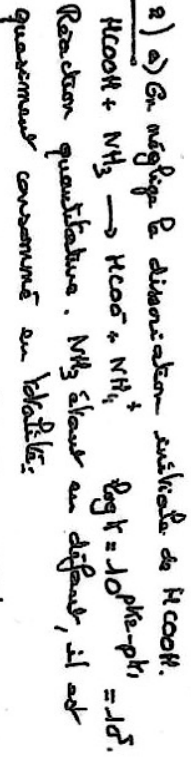
$$K = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]} = \frac{R[\text{PO}_4^{3-}]}{R[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot R \cdot 0.8} = \frac{K_{a3}}{K_a} = 10^{4.8}$$

Chimies: Mesures conductimétriques



D > E. Fin du dosage. On ajoute Na^+ et OH^- . Comme $\lambda(\text{OH}^-) > \lambda(\text{HCOO}^-)$, G augmente plus vite que précédemment. $G ?$

1. b) Equivalence au point D. Aléu $V_{be} = 10 \text{ cm}^3$.
 $G = \frac{G_{be}}{V_{be}} = 10^{-2} \text{ mol/L}$



G_{Va}	m	0	0
G_{Va-m}	20	m	m

Il y a équilibre de dosage, on a:

$$[\text{HCOOH}] = G - \frac{m}{V_a}, \quad [\text{HCOO}^-] = \frac{m}{V_a} \quad \text{et} \quad [\text{NH}_4^+] = \frac{m}{V_a}$$

$[\text{NH}_3]$: négligeable.

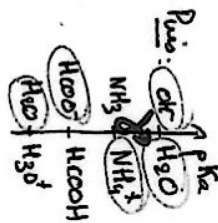


1^{er} stage: $\text{HCOOH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$

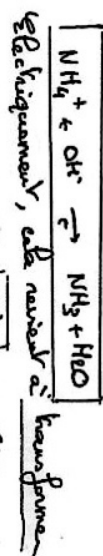
Valable tant qu'il y a du HCOOH .

Électriquement, cela revient à ajouter Na^+ et HCOO^- .

$$\Rightarrow [\text{X}^-] \quad \Leftrightarrow \quad \text{G}^-$$



Le base la plus forte (OH^-) réagit avec l'acide le plus fort (NH_4^+):



NH_4^+ en Na^+ . Donc $\lambda(\text{Na}^+) < \lambda(\text{NH}_4^+)$, $[\text{X}^-] \quad \Leftrightarrow \quad \text{G}^-$.

3^{ème} temps Fin du dosage. On ajoute Na^+ et $\text{OH}^- \Rightarrow [\text{G}^-]$

Perte superficielle à celle du 1^{er} temps, car $\lambda(\text{OH}^-) > \lambda(\text{HCOO}^-)$

c) 1^{er} temps: $0 \leq V_b \leq 6 \text{ mL}$.



Alk-n $\text{G}^- V_b$

Fin du dosage de HCOO^- pour $V_{\text{be1}} = \frac{C_b V_a - n}{C_b} = 6 \text{ mL}$

2nd temps: $6 \text{ mL} \leq V_b \leq 10 \text{ mL}$.



n $C_b (V_b - V_{\text{be1}})$

Fin du dosage de NH_4^+ pour $n = C_b (V_{\text{be2}} - V_{\text{be1}})$

avec $V_{\text{be2}} = 10 \text{ mL}$.

$$1) \text{ on } m = C_b (V_{\text{be2}} - V_{\text{be1}}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$2) C_b V_a - n = C_b V_{\text{be1}} \quad \Leftrightarrow \quad C_b = \frac{C_b V_{\text{be1}} + n}{V_a}$$

$$\Rightarrow C_b = \frac{C_b V_{\text{be1}} + C_b (V_{\text{be2}} - V_{\text{be1}})}{V_a}$$

$$C_b = \frac{C_b V_{\text{be2}}}{V_a} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

c) Il est plus facile de déterminer l'intensité de 2 électrodes dont les pots sont de sens différents.