15 pH %C 100

2) Base seule

pH

a) NaOH base forte, $c = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

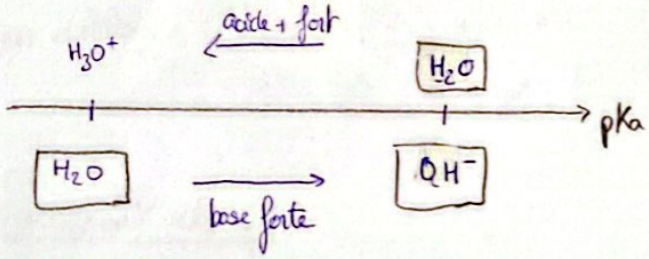
1) Espèces introduites : H_2O solvant

$NaOH \xrightarrow{eau} Na^+ + OH^-$

c	0	0
0	c	c

$\Rightarrow [Na^+]_0 = [OH^-]_0 = c = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

2) Classement des pKa



3) RP : $H_2O + OH^- = OH^- + H_2O$; $K^\circ = 1$

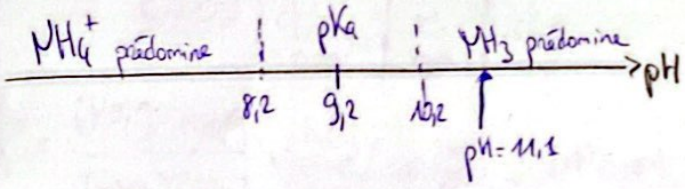
À l'éq, $[OH^-] = c = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}\ mol.L^{-1}$.

$pH = -\log([H_3O^+]) = 12$.

↳ fin du b).

5) diagramme de prédominance



donc NH_3 prédomine dans la réaction

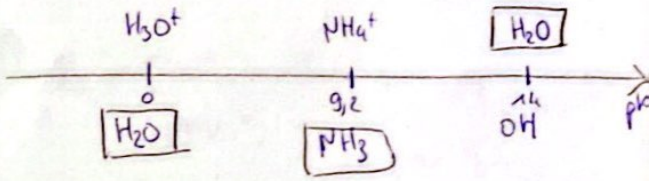
b) NH_3 base faible, $c = 10^{-1}\ mol.L^{-1}$; $pK_a = 9,2$

NH_4^+/NH_3 : $NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$

$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$

1) espèces introduites : H_2O, NH_3.

2) Classement des pKa.



3) R.P : $H_2O + NH_3 = NH_4^+ + OH^-$

EI	Ex	c	0	0
Eqq	Cés	c-x	x	x
Ef		c-x ≃ c	x	x

a) $K^\circ = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$ ← pour retrouver le K_a

$= [OH^-][H_3O^+] \times \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H_3O^+]}$

$= K_e \times \frac{1}{K_a}$

$K^\circ = 10^{-14} \times 10^{9,2}$

$K^\circ = 10^{-4,8} < 10^{-3}$

↳ réaction quasi-nulle (intérêt on fait le tableau (b))

↳ $x \ll c$.

4) $c - x \simeq c$

$\Rightarrow K^\circ = \frac{x^2}{c-x} \simeq \frac{x^2}{c}$

$\Rightarrow x \approx \sqrt{cK^\circ}$

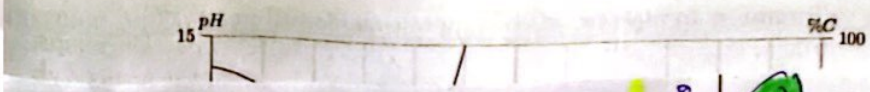
AN : $x \simeq \sqrt{10^{-1} \cdot 10^{-4,8}} = 10^{-\frac{5,8}{2}} = 10^{-2,9}\ mol.L^{-1}$

$[NH_4^+] = [OH^-] = 10^{-2,9}$

$[NH_3] \simeq c \simeq 10^{-1}\ mol.L^{-1}$

$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2,9}} = 10^{-11,1}\ mol.L^{-1}$

↳ $pH = 11,1$



3) Réaction quasi-totale : HNO_2 sur NH_3 . p8

Données :

HNO_2 : $V_1 = 10\,mL$ $c_1 = 0{,}02\ mol.L^{-1}$ $pK_{a1}(HNO_2/NO_2^-) = 3{,}2$

NH_3 : $V_2 = 10\,mL$ $c_2 = 0{,}04\ mol.L^{-1}$ $pK_{a2}(NH_4^+/NH_3) = 9{,}2$

HNO_2/NO_2^- : $HNO_2 + H_2O = NO_2^- + H_3O^+$

$$K_{A1} = \frac{[NO_2^-][H_3O^+]}{[HNO_2]} = 10^{-3{,}2}$$

NH_4^+/NH_3 : $NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$

$$K_{A2} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = 10^{-9{,}2}$$

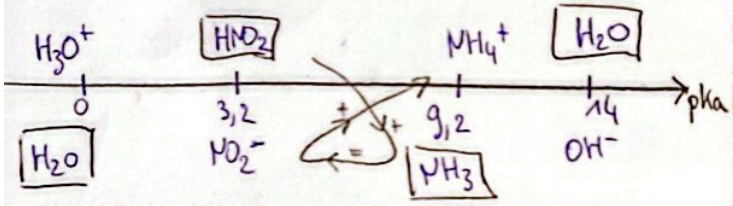
1) Espèces introduites : H_2O solvant, HNO_2, NH_3

Après dilution :

$$c_1' = \frac{c_1 V_1}{V_T} = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} = 0{,}01\ mol.L^{-1}$$

$$c_2' = \frac{c_2 V_2}{V_T} = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0{,}02\ mol.L^{-1}$$

2) classement des pKa



3) RP : $HNO_2 + NH_3 = NO_2^- + NH_4^+$

EI	$c_1' = 0{,}01$	$c_2' = 0{,}02$	0	0
...99	$c_1' - x$	$c_2' - x$	x	x
EF	$\varepsilon \simeq 0$	$c_2' - c_1' = 0{,}01$	$c_1' = 0{,}01$	$c_1' = 0{,}01$

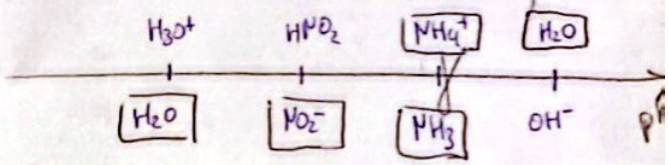
$$K^\circ = \frac{[NO_2^-][NH_4^+]}{[HNO_2][NH_3]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{9{,}2 - 3{,}2}$$

donc $K^\circ = 10^6 > 10^3$ → réaction totale

HNO_2 limitant $\Rightarrow \varepsilon = c_1' - x = 0 \Rightarrow x = c_1'$ donc $[NH_4^+] = [NO_2^-] = 0{,}01$

3') nouvelle RP ?

Reste : NH_4^+, NO_2^-, NH_3, H_2O



RP_2 : $NH_4^+ + NH_3 = NH_3 + NH_4^+$

↳ $K^\circ = 1$ ⇒ ne change rien.

4)

$$K_{A2} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-9{,}2}$$

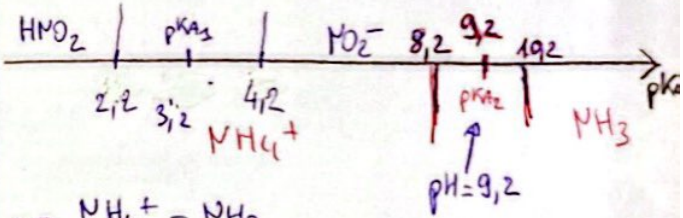
$$\Rightarrow pH = 9{,}2$$

$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-9{,}2}} = 10^{-4{,}8}$$

$$K^\circ = \frac{[NH_4^+][NO_2^-]}{[HNO_2][NH_3]} \Rightarrow [HNO_2] = \frac{[NH_4^+][NO_2^-]}{[NH_3]\,K^\circ}$$

$$\Rightarrow [HNO_2] = \frac{10^{-2}}{10^6} = 10^{-8}\ mol.L^{-1}$$

5) diagramme de prédominance.



$\Rightarrow NH_4^+ = NH_3$

et NO_2^- prédomine / HNO_2 .

4) Réaction quasi nulle

p8

dissolution de $NH_4F_{(s)}$ dans l'eau :

NH_4F : $n_0 = 10^{-2}$ mol/L , $pK_{A1}(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

$pK_{A2}(HF/F^-) = 3,2$

1)

- NH_4^+/NH_3 : $NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$

$$K_{A1} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = 10^{-9,2}$$

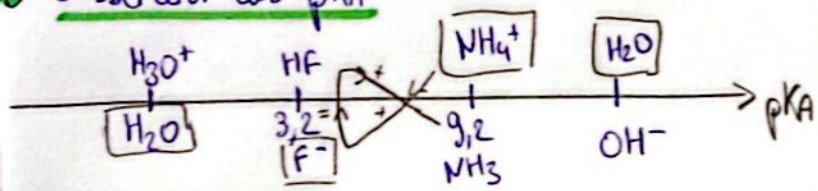
- HF/F^- : $HF + H_2O = F^- + H_3O^+$

$$K_{A2} = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]} = 10^{-3,2}$$

1) Espèces introduites : H_2O (solvant) , NH_4^+ , F^-

	$NH_4F_{(s)}$	$\longrightarrow$	NH_4^+	F^-
EI	n_0		0	0
EF	0		n_0	n_0

2) classement des pK_A



3) RP : $NH_4^+ + F^- = NH_3 + HF$

EI	C_0	C_0	0	0
Eqq	$C_0 - x$	$C_0 - x$	x	x
EF	$\simeq C_0$	$\simeq C_0$	x	x

$$K^\circ = \frac{[NH_3][HF]}{[NH_4^+][F^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

$K^\circ = 10^{-9,2+3,2} = 10^{-6} < 10^{-3}$

↳ réaction quasi-nulle

$C_0 = \frac{n_0}{V_T} = 10^{-2}$ mol·L^{-1}

$C_0 - x \simeq C_0$ car $x << C_0$

$$K^\circ = \frac{x^2}{(C_0 - x)^2} \simeq \frac{x^2}{C_0^2} \Rightarrow x \simeq C_0\sqrt{K^\circ}$$

AN : $x = 10^{-3} \times 10^{-2} \simeq 10^{-5}$ mol·L^{-1}

$[NH_4^+] = [F^-] \simeq C_0 \simeq 10^{-2}$ mol·L^{-1}

$[NH_3] = [HF] = x \simeq 10^{-5}$ mol·L^{-1}

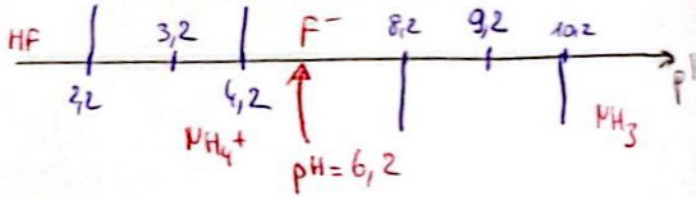
4) $K_{A1} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_{A1}[NH_4^+]}{[NH_3]}$

↳ $[H_3O^+] = \frac{10^{-2} \times 10^{-9,2}}{10^{-5}} = 10^{-9,2+3,} = 10^{-6,2}$

donc pH = 6,2

$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-6,2}} = 10^{-7,8}$

5) diagramme de prédominance



F^- prédomine / HF

NH_4^+ prédomine / NH_3.