

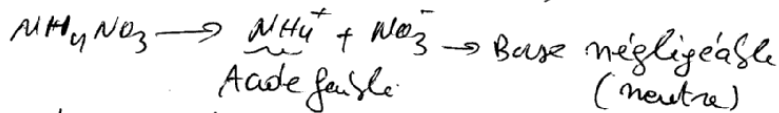
EX N° 5

- Acide acétique (0,1M)

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log c) = 2,9.$$

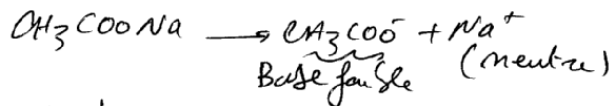
- Acide Borique (0,1M) : solution d'acide faible $pH = 5,6$

- Nitrate d'ammonium NH_4NO_3



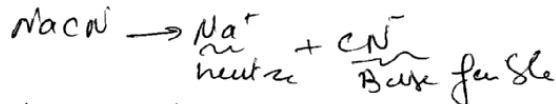
$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log c) = 5,1$$

* Acétate de soude : CH_3COONa .



$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log c = 8,9$$

* Cyanure de sodium $NaCN$ (0,1M)



$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log c = 11,2$$

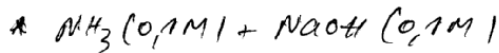
* Hydroxylamine NH_2OH (0,1M) \Rightarrow Base faible

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log c = 9,5$$

* HCl (0,1M) + HF (0,1M) \Rightarrow Mélange de deux acides
le plus fort impose le pH . $\Rightarrow pH = 1$

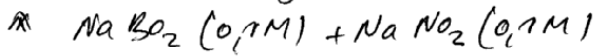
* CH_3COOH (0,1M) + NH_4Cl (0,1M)

l'acide CH_3COOH plus fort que NH_4^+ intervient seul
pour fixer le pH $\Rightarrow pH = 2,9$.



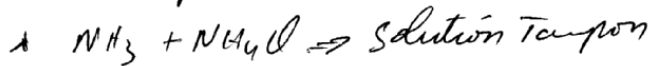
Mélange de deux bases, la plus forte impose le pH de la solution

$$\text{pH} = 14 + \log 10^{-1} = 13$$



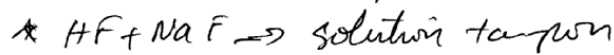
la Base BO_2^- intervient seule pour fixer le pH

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

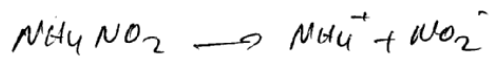
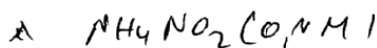


(acide + base conjuguée d'un même couple)

$$\text{pH} = 9,2 + \log \frac{10^{-1}}{10^{-1}} = 9,2$$

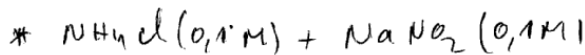


$$\text{pH} = 3,2$$

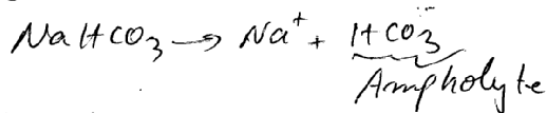
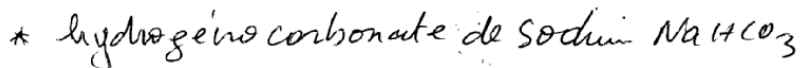


(Mélange d'acide faible et base faible)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = 6,3$$



C'est un mélange de NH_4^+ et $\text{NO}_2^- \Rightarrow \text{pH} = 6,3$



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = 8,3$$

EX N°6

- espèces présentes: OH^- , H_2SO_3 , HSO_3^- , H_3O^+ , SO_3^{2-}

- Conservation de la matière: $|\text{H}_2\text{SO}_3| + |\text{HSO}_3^-| + |\text{SO}_3^{2-}| = C_0 = 0,01\text{M} \cdot \text{V}$

- électroneutralité de la solution

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2[SO_3^{2-}] \quad (2)$$



$$K_{a1} = \frac{[HSO_3^-][H_3O^+]}{[H_2SO_3]} \quad (3)$$



$$K_{a2} = \frac{[SO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_3^-]} \quad (4)$$

la solution est acide donc $[H_3O^+] \gg [OH^-]$

la seconde acidité est assez faible donc $[HSO_3^-] \gg [SO_3^{2-}]$

② donne donc $[H_3O^+] \approx [HSO_3^-]$ et ① donne

$$[H_2SO_3] + [HSO_3^-] \approx C_0 \text{ soit } [H_2SO_3] \approx C_0 - [HSO_3^-]$$

en reportant dans l'expression de K_{a1} , on obtient

$$K_{a1} = \frac{[HSO_3^-]^2}{C_0 - [HSO_3^-]}$$

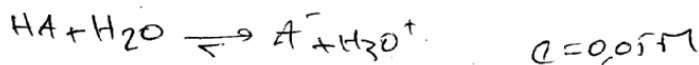
la solution de cette équation du second degré en $[HSO_3^-]$

$$(X^2 + K_{a1}X - K_{a1}C_0 = 0) \text{ conduit à : } [HSO_3^-] = 6,95 \cdot 10^{-3} M$$

Puisque $[H_3O^+] \approx [HSO_3^-]$ en utilisant l'expression de K_{a2}

$$\text{on obtient } K_{a2} = \frac{[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = 6,17 \cdot 10^{-8} M$$

EX N°7



1- si HA est un acide fort : $pH = -\log C$

$$pH = -\log 0,05 = 1,3$$

($pH \neq 1,3 \Rightarrow$ l'acide est faible)

2) - Calcul de pK_a

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c) \Rightarrow 2pH = pK_a - \log c$$

$$pK_a = 2pH + \log c = 2 \times 3,5 + \log 0,05 = 5,7$$

Calcul α : $[H_3O^+] = c\alpha \Rightarrow \alpha = \frac{[H_3O^+]}{c}$

$$pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,5}$$

$$\alpha = \frac{10^{-3,5}}{0,05} \quad \alpha \approx 0.$$

3) - Calcul des concentrations des espèces dissoutes:

$$c = [HA] + [A^-]$$

$$[H_3O^+] = [A^-] = 10^{-3,5} M, \quad [H_3O^+] = 10^{-3,5} M$$

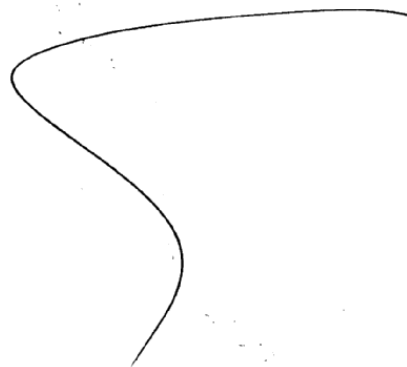
$$[HA] = c = 0,05 M$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,5}} = 10^{-10,5} M$$

ou: $[H_3O^+] = [A^-] = 10^{-3,5} M$

$$[HA] = c - [A^-] = 0,05 - 0,05 \times 0,06 = 0,05 - 0,03 = 0,047$$

$$[HA] \approx 0,047 \approx 0,05 M$$

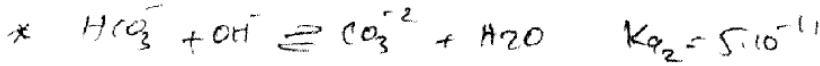


EX N° 08

$$pH = pK_2 + \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \Rightarrow 10,1 = 10,3 + \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

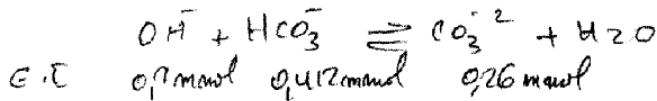
$$\Rightarrow \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-0,2} = 0,63$$

$$[HCO_3^-] = \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{0,63} = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}, \quad [CO_3^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$



$$K = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-][OH^-][H_3O^+]} = \frac{5 \cdot 10^{-11}}{10^{-14}} = 5 \cdot 10^3$$

La réaction est pratiquement quantitative
 dans 0,2 l il y a $1,3 \cdot 10^{-3} \times 0,2 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol } CO_3^{2-}$
 et $2,06 \cdot 10^{-3} \times 0,2 = 4,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol de } HCO_3^- \text{ initialement}$

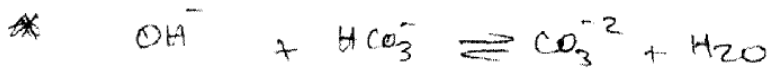


au cours 0,1-x 0,412-x 0,26+x

fin 0 0,312 mmol 0,36 mmol

avancement maximal : $0,1 - x_{\text{Max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{Max}} = 0,1 \text{ mmol}$

$$pH_{\text{fin}} = 10,3 + \log \left(\frac{0,36}{0,312} \right) = 10,36$$



E.I. 1 mmol 0,412 mmol 0,26 mmol

au cours 1-x 0,412-x 0,26+x

fin 0,588 mmol 0 0,672 mmol

avancement maximal : $0,412 - x_{\text{Max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{Max}} = 0,412 \text{ mmol}$

la soude impose le pH $\Rightarrow [OH^-] = \frac{5,88 \cdot 10^{-4}}{0,2} = 2,94 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 $\Rightarrow pH = 14 + \log(2,94 \cdot 10^{-3}) = 11,47$

Ex N° 9

11- la solubilité

$$N = C Z \Rightarrow C = \frac{N}{Z}$$

l'acide nitreux est monovalent donc $Z = 1$

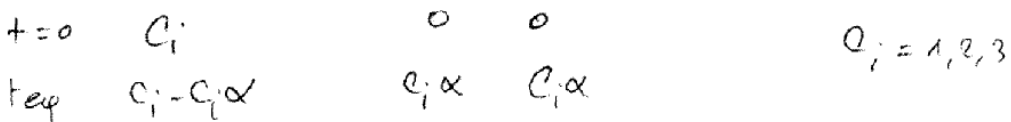
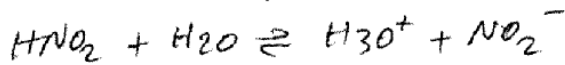
$$C_1 = \frac{N_1}{Z} = \frac{10^{-1}}{1} = 10^{-1} \text{ M}$$

$$C_2 = \frac{N_2}{Z} = \frac{10^{-2}}{1} = 10^{-2} \text{ M}$$

$$C_3 = \frac{N_3}{Z} = \frac{10^{-5}}{1} = 10^{-5} \text{ M}$$

9. Calcul du coefficient de dissociation α pour chaque concentration

10. dissociation partielle de l'acide nitreux



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{C_i \alpha \cdot C_i \alpha}{C_i (1 - \alpha)} = \frac{(C_i \alpha)^2}{(1 - \alpha)}$$

$$\Rightarrow C_i \alpha^2 = K_a (1 - \alpha) \Rightarrow \boxed{C_i \alpha^2 + \alpha K_a - K_a = 0}$$

α_1 pour $C_1 = 10^{-1} \text{ M}$

calcul de pK_a

$$pK_a = -\log K_a \Rightarrow K_a = 10^{-pK_a}$$

$$K_a = 10^{-3,2} = 6,31 \cdot 10^{-4}$$

calcul α_1 : $10^{-1} \alpha_1^2 + 6,31 \cdot 10^{-4} \alpha_1 - 6,31 \cdot 10^{-4} = 0$

$$\Rightarrow \alpha_1 = 7,63 \cdot 10^{-2}$$

alors $C_1 = 10^{-1} \text{ M} \Rightarrow \alpha_1 = 7,63 \%$

le pH correspondant: l'acide nitreux est un acide faible $\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_1) = 2,1$

* calcul du α_2 pour $C_2 = 10^{-2} M$

$$\alpha_2 = 22\% \text{ pour } C_2 = 10^{-2} M$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_2) = 2,6.$$

calcul du α_3 pour $C_3 = 10^{-5} M$.

$$\alpha_3 = 98,4\% \text{ pour } C_3 = 10^{-5} M$$

$$pH = 4,1$$

donc : $C_1 = 10^{-1} M \rightarrow \alpha_1 = 7,63 \cdot 10^{-2}$, $pH = 2,1$

l'acide carbonique est faiblement dissocié

$C_2 = 10^{-2} M \rightarrow \alpha_2 = 22\%$, $pH = 2,6$

l'acide carbonique est dissocié

$C_3 = 10^{-5} M \rightarrow \alpha_3 = 98,4\%$, $pH = 4,1$

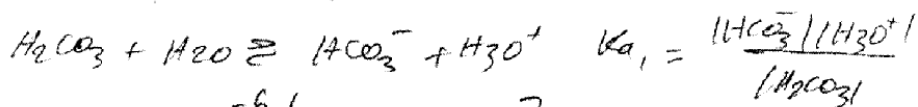
l'acide carbonique est dissocié

en conclusion : $C \downarrow \Rightarrow \alpha \uparrow \Rightarrow$ la dissociation de l'acide augmente avec la dilution

EX N° 10

$$[H_2CO_3] = [CO_2] = 0,03 \cdot 10^{-3} \times 80 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[HCO_3^-] = 27 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$



$$K_{a1} = 10^{-6,1} = 7,95 \cdot 10^{-7} \Rightarrow [H_3O^+] = 7 \cdot 10^{-8}$$

$pH = 7,15$ il n'est pas normal (acidose)

dans ces conditions, $[CO_2] = [H_2CO_3] = 2,2 \cdot 10^{-3} M$

$$[H_3O^+] = \left(\frac{2,2 \cdot 10^{-3} \times 7,95 \cdot 10^{-7}}{27 \cdot 10^{-3}} \right) = 3,53 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

$\Rightarrow pH = 7,45$ il est normal