

- ✓ Toutes les solutions aqueuses sont prises à 25°C, température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est $K_e = 10^{-14}$

Ex 01

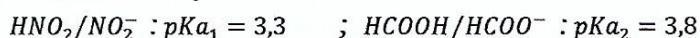
1. Reproduire et compléter le tableau suivant :

Couple	HCN/CN^-	$HCOOH/HCOO^-$	$C_5H_5NH^+/C_5H_5N$
K_a	$4,8 \cdot 10^{-10}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$6,68 \cdot 10^{-6}$
pK_a - log K_a 9,318		3,75	5,18
pK_b	4,681	10,25	8,82

2. Classer par forces croissantes, en le justifiant, les acides et les bases cités dans le tableau.
 3. On considère la réaction de l'acide HCN avec la base pyridine C_5H_5N
- Ecrire l'équation de cette réaction.
 - Calculer sa constante d'équilibre K.

Ex 02

On considère les deux couples acide-base :



- Comparer les forces des deux acides correspondants.
- On mélange les deux solutions aqueuses suivantes :
 - Une solution aqueuse d'acide nitreux HNO_2 de concentration $C_1 = 0,2 \text{ mol. L}^{-1}$ et de volume $V_1 = 100 \text{ mL}$.
 - Une solution aqueuse de méthanoate de sodium $HCOONa$ de concentration $C_2 = 0,4 \text{ mol. L}^{-1}$ et de volume $V_2 = 100 \text{ mL}$.
- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide nitreux et l'ion méthanoate.
- Exprimer la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction des pK_a des deux couples, calculer sa valeur.
- Dresser le tableau d'avancement du système chimique et calculer l'avancement à l'équilibre.
- Calculer les molarités des différentes espèces chimiques, autres que l'eau présente dans le mélange à l'état final. Déduire le pH du mélange.

Ex 03

On donne :

Couple	H_2S/HS^-	NH_3OH^+/NH_2OH	$HOCN/B$	NH_4^+/NH_3	H_3O^+/H_2O
K_a	$10^{-7,04}$	10^{-6}	$10^{-3,66}$	$10^{-9,25}$	$10^{1,74}$

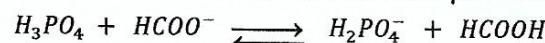
- Donner la formule de la base conjuguée (B) de l'acide $HOCN$.
- a) Montrer que H_2S est un acide faible.

- b) Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple H_2S/HS^-
c) Ecrire l'équation d'ionisation de l'acide H_2S dans l'eau.
3. Classer les couples acide-base du tableau par ordre de force d'acidité croissante.
4. a) Ecrire l'équation de la réaction de l'acide H_2S avec la base NH_2OH .
b) Donner l'expression de la constante d'équilibre K correspondante à cette réaction.
c) Montrer que $K = 10^{-1,04}$
d) Comparer, alors les forces des bases des deux couples : H_2S/HS^- et NH_3OH^+/NH_2OH .

Ex 04

✓ On donne $pK_a(H_3O^+/H_2O) = -1,74$; $pK_b(H_2O/OH^-) = -1,74$

On considère la réaction acide-base modélisée par l'équation :



1. L'acide H_3PO_4 : $pK_{a1} = 2,16$. En déduire si l'acide H_3PO_4 est fort ou faible.
2. a) Ecrire l'équation de la réaction de l'acide H_3PO_4 avec l'eau.
b) En déduire l'expression de la constante d'acidité K_{a1} .
3. a) Donner l'expression de la constante de basicité K_{b2} de la base $HC_2O_4^-$.
b) Justifier que la base $HC_2O_4^-$ est faible. On donne $pK_{b2} = 10,24$.
c) Justifier que l'acide H_3PO_4 est plus fort que HC_2OOH
4. a) Exprimer la constante d'équilibre K relative à l'équation de la réaction entre H_3PO_4 et $HC_2O_4^-$ en fonction de K_{a1} , K_{b2} et K_e .
b) Vérifier que $K = 39,8$.
c) Montrer que la valeur de K est en accord avec la réponse de (3° - c)
5. Au cours d'une expérience, on mélange $n_1 = 10^{-2}$ mol de H_3PO_4 , $n_2 = 10^{-2}$ mol de $HC_2O_4^-$, $n_3 = 10^{-1}$ mol de $H_2PO_4^-$ et $n_4 = 10^{-1}$ mol de HC_2OOH .
a) Montrer que le système formé ne peut pas être en état d'équilibre.
b) Déterminer alors sa composition à l'état d'équilibre.

Ex 05

Dans ce qui suit, on néglige les ions hydronium H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau pure devant ceux présents dans une solution acide. Dans l'eau distillée, on dissout séparément deux acides, l'un A_1H (inconnu) et l'autre CH_3COOH (acide éthanoïque) ; on obtient deux solutions aqueuses respectivement (S_1) et (S_2) de même concentration C et pH : $pH_1 = 2,0$ et $pH_2 = 3,4$

1. a) Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique, noté y , relatif à la réaction d'un acide A_1H avec l'eau.
b) Montrer que le taux d'avancement final s'écrit : $\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C}$
2. Dans une fiole jaugée de capacité $100mL$, contenant un volume $V_1 = 20mL$ de la solution (S_1) de l'acide A_1H , on ajoute un volume $V = 80mL$ d'eau distillée. Après homogénéisation de ce mélange, on obtient une solution (S'_1) de concentration C' .
a) Vérifier que $C' = \frac{C}{5}$
b) Un pH-mètre, qui a permis de mesurer le pH avant et après la dilution, a donné respectivement les valeurs de pH_1 et de pH'_1 tel que $pH'_1 = pH_1 + \log 5$. Montrer que le taux d'avancement final avant dilution τ_f et après dilution τ'_f reste le même.

- c) Vérifier que $C = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$
3. a) Calculer le taux d'avancement final τ_f qui accompagne la dissolution de l'acide éthanoïque dans l'eau.
- b) En déduire que cet acide est faiblement ionisé dans l'eau. ($[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] < 5.10^{-2} [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$)
4. Etablir l'expression du pH de la solution ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$).

Ex.06

On considère une solution aqueuse (S_A) d'un acide faible AH de concentration $C_A = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 2,9$.

On suppose que l'on pourra négliger les ions dus à l'ionisation propre de l'eau.

- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique noté y , relatif à la réaction de l'acide AH avec l'eau.
- a) Exprimer le taux d'avancement final τ_f de la réaction de l'acide AH avec l'eau en fonction du pH et de C_A . Calculer la valeur de τ_f .
- b) Exprimer la constante d'acidité K_a du couple AH/A^- en fonction du pH et de τ_f .
- c) Vérifier que le $\text{p}K_a$ du couple AH/A^- s'écrit : $\text{p}K_a = \text{pH} - \log \tau_f$.
Indiquer l'approximation utilisée.
- Maintenant, on prépare par dilution à l'eau distillée à partir (S_A), deux solutions aqueuses (S_{A1}) et (S_{A2}) de même volume $V = 50 \text{ mL}$, et de concentrations respectives C_{A1} et C_{A2} . En fait, pour obtenir (S_{A1}), on dilue deux fois un volume V_{01} de (S_A) et pour obtenir (S_{A2}), et dix fois un volume V_{02} de (S_A).
 - Préciser la valeur de V_{01} .
 - Décrire brièvement le mode opératoire qui permet de préparer (S_{A1}) en indiquant le matériel adéquat. On dispose de :
 - ✓ Un flacon d'un litre de (S_A) ;
 - ✓ Fioles jaugées de 50 mL, 100 mL et 250 mL ;
 - ✓ Pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL et 25 mL ;
 - Les concentrations, les pH des solutions et les valeurs des τ_f correspondants sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Solution	(S_A)	(S_{A1})	(S_{A2})
Concentration (mol. L^{-1})	0,1	0,05....	0,01....
pH	2,9	3,05	3,1....
τ_f	0,01159	0,0178....	0,0398

$$\begin{aligned} \tau_f &= \frac{10^{-\text{pH}}}{C} \\ L &= 10^{-\text{pH}} = \tau_f \cdot C_A \end{aligned}$$

- c₁) Reproduire puis compléter le tableau précédent en faisant les calculs nécessaires.
 c₂) Calculer la valeur du $\text{p}K_a$ du couple AH/A^- . $\text{p}K_a = \text{pH} - \log(\tau_f)$

Ex.07

On dispose d'une solution (S) aqueuse d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ de concentration molaire initiale $C = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$.

- Ecrire l'équation de la réaction chimique entre l'acide benzoïque et l'eau.
- Quels sont les couples Acide/Base mis en jeu.
- Dresser le tableau d'avancement de la réaction en utilisant l'avancement volumique y . On négligera l'autodissociation de l'eau.

4. Exprimer les concentrations des espèces chimiques présentent à l'équilibre en fonction de C et y_f .
5. a) Sachant que la constante d'acidité du couple $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$ est $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$, calculer y_f .
b) En déduire la valeur du pH de cette solution.
6. a) Calculer le taux d'avancement final τ_f de la réaction de cet acide avec l'eau.
b) En déduire que τ_f peut s'écrire sous la forme : $\tau_f = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$

Ex 08

- On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On dispose de deux solutions aqueuses basiques (S_1) et (S_2) de même concentration C .

- ✓ (S_1) : une solution d'hydroxyde de potassium KOH (base forte) de $pH_1 = 13$.
 - ✓ (S_2) : une solution d'ammoniac NH_3 de $pH_2 = 11,1$.
1. a) Montrer que la concentration $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - b) Dire, en le justifiant, si l'ammoniac NH_3 est une base forte ou faible.
 2. a) Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique de la réaction de l'ammoniac NH_3 avec l'eau.
 - b) Montrer que le pH de la solution (S_2) a pour expression :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log C)$$

- c) Déduire la valeur du pK_a du couple NH_4^+ / NH_3 .
3. A un volume $V = 10 \text{ mL}$ de la solution (S_2), on ajoute un volume $V_0 = 90 \text{ mL}$, on obtient une solution (S'_2) de concentration C' et de pH'_2 . On suppose que la base reste faiblement ionisée. Montrer que :

$$pH'_2 = pH_2 - \frac{1}{2} \log \left(1 + \frac{V_0}{V} \right)$$

4. a) Montrer que l'expression du taux d'avancement final de la réaction de la base ammoniac avec l'eau est :

$$\tau_f = \frac{10^{pH - pK_e}}{C}$$

- b) Calculer les taux d'avancements τ_f et τ'_f avant et après dilution.
- c) Comparer τ_f et τ'_f . Conclure quant à l'effet de la dilution sur l'ionisation de la base.



Série 12

Ex 2)

a) $pK_{a_1} < pK_{a_2}$ $\Rightarrow HNO_2$ est plus fort que $HCOOH$.



$$b) K = \frac{[NO_2^-]_{\text{éq}} \cdot [HCOOH]_{\text{éq}}}{[HNO_2]_{\text{éq}} \cdot [HCOO^-]_{\text{éq}}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[H_3O^+]_{\text{éq}}}$$

$$K = K_{a_1} \cdot \frac{1}{K_{a_2}}$$

$$K = \frac{10^{-pK_{a_1}}}{10^{-pK_{a_2}}} = 10^{pK_{a_2} - pK_{a_1}}$$

$$K = 10^{0,5}$$

$$K = 3,16.$$

		Quantité de matière			
		Équation			
Etat	exact	$HNO_2 + HCOO^- \rightleftharpoons NO_2^- + HCOOH$			
initial	0	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	0	0
interm	x	$C_1 V_1 - x$	$C_2 V_2 - x$	n	n
final	x_f	$C_1 V_1 - x_f$	$C_2 V_2 - x_f$	n_f	n_f

D'après la loi d'action de masse :

$$K = \frac{x_f^2}{(C_1 V_1 - x_f)(C_2 V_2 - x_f)} = \frac{x_f^2}{(0,02 - x_f)(0,06 - x_f)}$$

$$\frac{K}{2M_2} = \frac{x_f^2}{x_f^2 - 0,06 x_f + 8 \cdot 10^{-4}}$$

$$x_f^2(K-1) - 0,06 x_f + 8 \cdot 10^{-4} = 0.$$

$x_f = 0,07 \text{ mol}$ ou $x_f = 0,016 \text{ mol}$.
à rejeter
($x_f < 0,02$)

$$d) \frac{[NO_2^-]_{\text{éq}}}{[HCOO^-]_{\text{éq}}} = \frac{x_f}{V_1 + V_2} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[HCOO^-]_{\text{éq}} = \frac{C_2 V_2 - x_f}{V_1 + V_2} = 12 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[HNO_2]_{\text{éq}} = \frac{C_1 V_1 - x_f}{V_1 + V_2} =$$

$$\text{On a } [H_3O^+] = [H_3O^+]_1 + [H_3O^+]_2.$$

$$\text{avec } pK_{a_1} = 3,3 \rightarrow K_{a_1} = 10^{-pK_{a_1}} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$K_a = \frac{[NO_2^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HNO_2]_{\text{éq}}}$$

$$\text{ssi } [H_3O^+]_1 = \frac{K_{a_1} \cdot [HNO_2]_{\text{éq}}}{[NO_2^-]_{\text{éq}}}$$

$$= 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

de même :

$$pK_{a_2} = 3,8 \rightarrow K_{a_2} = 1,585 \cdot 10^{-4}$$

$$[H_3O^+]_2 = K_{a_2} \cdot \frac{[HCOOH]_{\text{éq}}}{[HCOO^-]_{\text{éq}}}$$

$$= 1,0566 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

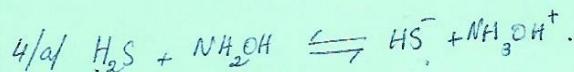
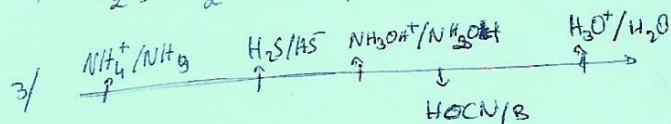
$$= 3,637.$$

Ex 3)

1/ La base conjuguée de $HOCN$ est : OCN^- .

2/a) On a $10^{-7,04} < 10^{-1,74} = K_a(H_3O^+/H_2O)$.
donc H_2S est un acide faible

$$b) K_a = \frac{[HS^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[H_2S]_{\text{éq}}}, \text{ selon la LAN.}$$



b) D'après la loi d'action de l'assise :

$$K = \frac{[HS^-]_{\text{éq}} \cdot [NH_3OH^+]_{\text{éq}}}{[H_2S]_{\text{éq}} \cdot [NH_2OH]_{\text{éq}}}$$

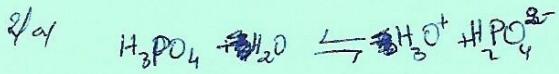
$$c) K = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = \frac{10^{-7,04}}{10^{-6}}$$

$$K = 10^{-1,04}$$

d) $K < 1$ donc ~~l'assise~~ la base du couple NH_3OH^+ est plus forte celle du couple HS^- / NH_2OH^+ .

Ex 04

a/ $pK_{a_1} \in [-1,76, 15,76]$.
donc H_3PO_4 est un acide faible.



b/ D'après la loi d'action de masse :

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [H_2PO_4^{2-}]_{\text{éq}}}{[H_3PO_4]_{\text{éq}}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[H_3PO_4]_{\text{éq}}}$$

3/a/ $K_{b_2} = \frac{[HCOO^-]_{\text{éq}} \cdot [OH^-]_{\text{éq}}}{[HCOOH]_{\text{éq}}}$

b/ $pK_{b_2} = 10,26 \geq pK_b = -1,76$
donc $HCOO^-$ est une base faible.

c/ $pK_{a_2} = pK_e - pK_{b_2}$
 $= 16 - 10,26$
 $= 3,76 > pK_a$.
d'où H_3PO_4 plus fort que $HCOOH$.

4/a/ $K = \frac{[H_2PO_4^{2-}]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [HCOOH]_{\text{éq}} \cdot [OH^-]_{\text{éq}}}{[H_3PO_4]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [HCOO^-]_{\text{éq}} \cdot [OH^-]_{\text{éq}}}$

$$\frac{K_{a_2}}{K_e} / \frac{K_e}{K_{b_2}}$$

b/ $\frac{K}{K_e} = \frac{K_{a_2} \times K_{b_2}}{K_e} = 39,8$.

c/ H_3PO_4 est plus fort que $HWOH$.
c'est parce que $K = 39,8 > 1$

5/a/ $\frac{K_{a_2}}{K_e} = \frac{[H_2PO_4^{2-}]_{\text{éq}} \cdot [HCOOH]_{\text{éq}}}{[H_3PO_4]_{\text{éq}} \cdot [HCOO^-]_{\text{éq}}}$

$$= \frac{n_3 \cdot n_4}{n_1 \cdot n_2}$$

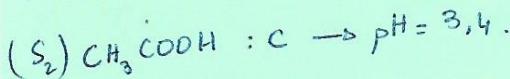
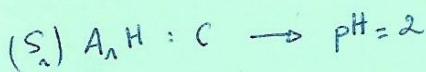
$$= \frac{10^{-2}}{10^{-2} \cdot 10^{-2}}$$

$$= 100 > K = 39,8$$

d'où le système n'est pas en équilibre.

b/

Ex 5



1) Équation		$A_1H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A_1^-$			
Etat	avancement	Quantité de réactifs et de produits Concentr.			
initial	0	C	excès	0	0
intermédiaire	y _t	C - y _t	"	y _t	y _t
final	y _f	C - y _f	"	y _f	y _f

b) $\gamma_f = \frac{y_f}{C} = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}$.

2) V = 100 mL,

V₁ = 20 mL $\rightarrow S_1 : A_1H$.

a) $C' = \frac{n}{V_{tot}^e} = \frac{C \times V_1}{V_1 + 80 \cdot 10^{-3}} = \frac{C}{5}$.

b) $pH'_n = pH_n + \log 5$

$-pH'_n = -pH_n - \log 5$

$10^{-pH'_n} = 10^{-pH_n} \times 10^{-\log 5}$

$10^{-pH'_n} = \frac{10^{-pH_n}}{5}$; or $\frac{1}{C'} = \frac{5}{C}$.

$\Rightarrow \frac{10^{-pH'_n}}{C'} = \frac{10^{-pH_n}}{5} \cdot \frac{5}{C}$

$\frac{10^{-pH'_n}}{C'} = \frac{10^{-pH_n}}{C}$. D'après 1b, $\gamma_f = \frac{10^{-pH}}{C}$

$\Rightarrow \gamma'_f = \gamma_f$.

$\Rightarrow \gamma_f$ reste le même.

c) $\frac{10^{-pH'_n}}{C'} = \frac{10^{-pH_n}}{C}$ $\Rightarrow \frac{10^{-pH'_n}}{C'} = \frac{10^{-pH_n}}{C}$ $\Rightarrow \frac{1}{C'} = \frac{5}{C}$.

$$\Rightarrow \frac{10^{-pH'_n}}{C} = \frac{10^{-pH_n}}{C} \Rightarrow \frac{10^{-pH'_n}}{10^{-pH_n}} = \frac{C}{C} = 5$$

$$\Rightarrow \gamma'_f = \gamma_f = 5$$

puisque γ_f ne change pas après dilution, alors l'acide A_1H est fort.

d'où $\gamma_f = 1$.

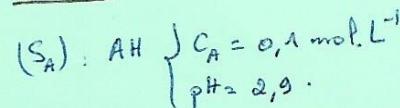
$$\frac{10^{-pH}}{C} = 1 \Leftrightarrow C = 10^{-pH} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

3/a) $\gamma_f = \frac{10^{-pH_2}}{C} = \frac{10^{-3,4}}{10^{-2}} = 0,0398$

b) $\gamma_f < 5 \cdot 10^{-2}$.

donc l'acide éthanique est faiblement ionisé dans l'eau.

Ex 6



1) Équation		$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$			
Etat	avancement	Quantité de réactifs et de produits Concentr.			
initial	0	C_A	excès	0	0
intermédiaire	y	$C_A - y$	"	y	y
final	y _f	$C_A - y_f$	"	y _f	y _f

2/a) $\gamma_f = \frac{y_f}{C_A} = \frac{[H_3O^+]}{C_A} = \frac{10^{-pH}}{C_A} = 1,26$

b) $K_A = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$; $\gamma_f = \frac{y_f}{y_{max}}$

$$= \frac{y_f^2}{C_A - y_f} = \frac{(y_f)(y_f)}{(C_A)(C_A - y_f)}$$

$$= \gamma_f \cdot \frac{10^{-pH}}{1 - \gamma_f} = \gamma_f \cdot \frac{10^{-pH}}{(1 - \gamma_f)}$$

$$= \frac{C_A \cdot \gamma_f^2}{C_A (1 - \gamma_f)} \quad \begin{array}{l} \text{JP fait équation} \\ \text{à }(1 - \gamma_f) \end{array}$$

$$= \frac{C_A \times \gamma_f^2}{1 - \gamma_f} = \frac{0,1 \cdot \gamma_f^2}{1 - \gamma_f} = 10^{-pH} \quad \begin{array}{l} \text{f'approximation} \\ \text{utilisée} \end{array}$$

$$= \frac{\gamma_f^2}{1 - \gamma_f} = \frac{\gamma_f^2}{\gamma_f + 1 - \gamma_f} = \frac{\gamma_f^2}{\gamma_f} = \gamma_f$$

c) puisque l'acide est faible, alors $\gamma_f < 0,05$

$$1 - \gamma_f \approx 1$$

$$K_A = \gamma_f \cdot 10^{-pH}$$

$$pK_A = -\log K_A$$

$$= -\log \gamma_f - \log 10^{-pH}$$

$$pH = -\log \gamma_f$$

$$3/ a/ 2V_1 = 50 \text{ mL}$$

$$\Rightarrow V_1 = 25 \text{ mL}$$

b) Prélever ~~à~~ un volume $V_{0,1} = 25 \text{ mL}$ de (S_0) à l'aide d'une pipette jaugée de 25 mL. Puis le verser dans une flûte jaugée de 50 mL puis compléter par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

$$b/ y_f = [H_3O^+]_{\text{éq}} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log y_f$$

$$pH = 2,61$$

$$6/ \gamma_f = \frac{y_f}{c_{\text{init}}} = \frac{2,479 \cdot 10^{-3}}{0,1}$$

$$= 2,479 \cdot 10^{-2} \approx 2,5 \cdot 10^{-2}$$

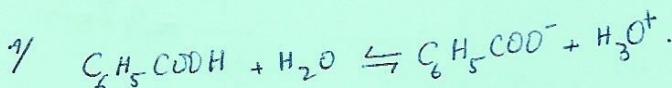
$$b/ \sqrt{\frac{K_a}{c}} = 0,0251 \approx 2,5 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{d'où } \gamma_f = \sqrt{\frac{K_a}{c}}.$$

c)

Ex 4

(S): $C_6H_5COOH : c = 0,1 \text{ mol/L}$.



et les couples mis en jeu sont : H_3O^+/H_2O
 $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$.

3/

Équation		$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H_3O^+$			
Etat	avant et après équilibre	Concentrations			
initial	0	c	excès	0	0
intermed	y	c-y	"	y	y
final	γ_f	$c-\gamma_f$	"	γ_f	γ_f

$$4/ [H_3O^+]_{\text{éq}} = [C_6H_5COO^-]_{\text{éq}} = y_f \text{ (approximation)}$$

$$[C_6H_5COOH]_{\text{éq}} = c - y_f.$$

$$5/ a/ K_a = \frac{y_f^2}{c - y_f} = 6,3 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{donc } y_f^2 + y_f \cdot K_a - K_a \cdot c = 0.$$

$$y_f = 2,479 \cdot 10^{-3} \text{ ou } y_f = -1,79 \cdot 10^{-3}$$

Ex 08

1/a) ~~Ammonium et KOH sont dans l'eau~~

$$pH = 13 \rightarrow 10^{-pH} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-13}$$

$$\text{d'où } [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-13}} = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

or KOH est une base forte.

$$\text{d'où } [\text{OH}^-] = C = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

b) $pH_2 = 11, 1 \neq pH_1 = 13$.

avec les deux solutions ont la même concentration
donc NH₃ est une base faible.

2/b)

Equation		$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$			
Estat	avancement moléculaire	Concentrations molaires			
initial	0	C	exces	0	0
intermed	y	C-y	"	y	y
final	y _f	C-y _f	"	y _f	y _f

$$4 [\text{OH}^-] = y_f = 10^{-pK_e + pH}$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3]_{y_f} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Propriété

$$= \frac{(C - y_f)}{y_f} \cdot 10^{-pH} = \frac{(C - y_f) \cdot 10^{-pH}}{10^{pH - pK_e}}$$

$$= C(1 - \gamma_f) \cdot 10^{pK_e - 2pH}$$

or l'ion est faible $\rightarrow 1 - \gamma_f \approx 1$.

$$\text{d'où } K_a = C \cdot 10^{pK_e - 2pH}$$

$$pK_a = -\log C - \log (10^{pK_e - 2pH})$$

$$pK_a = -\log C - pK_e + 2pH$$

$$pH = \frac{1}{2} [pK_a + pK_e + \log C]$$

c) par suite:

$$pK_a = 2pH - pK_e - \log C$$

$$= 9,2$$

3/ On a :

$$pH_2 = \frac{1}{2} [pK_e + pK_a + \log (C')]$$

$$= \frac{1}{2} [pK_e + pK_a + \log (\frac{V C}{V + V_0})]$$

$$= pH_2 - \frac{1}{2} \log (\frac{V + V_0}{V})$$

$$= pH_2 - \frac{1}{2} \log (1 + \frac{V_0}{V})$$

$$4/ \gamma_f = \frac{y_f}{C} = \frac{10^{pH - pK_e}}{C} \quad (\text{d'après la question})$$

$$b) \gamma_f = \frac{10^{pH_2 - pK_e}}{C} = \frac{10^{11,1 - 14}}{10^{-1}}$$

$$= 0,01259 = 1259 \cdot 10^{-2}$$

$$\gamma_f' = \frac{10^{pH_1 - pK_e}}{C'} = \frac{10^{pH_2 - pK_e} \times 10^{-\frac{1}{2} \log}}{C'}$$

$$= 3,98 \cdot 10^{-2}$$

$\gamma_f < \gamma_f'$, la dilution de la base favorise la dilution de la base.
l'ionisation