

EXO 1 :

a)-Compléter le tableau suivant

Complexe	Charge de l'élément central	I.de coordination	nomenclature
$[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$			
$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$			
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$			
			ion tétraamminecuivre (II)
			ion tétrahydroxoaluminiumate (III)
			dithiocyanatmercure(II)

b)- soient les deux complexes : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ et $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{-3}$ de $\text{p}K_c = -12$ et -13 (K_c : la constante de stabilité)

-le quel de ces deux complexes est le plus stable - justifier

-écrire les deux réactions de complexation (formation) de ces complexes et exprimer les deux constantes de stabilités.

EXO 2 :

1-Le tableau ci-dessous donne le degré d'ionisation de l'acide acétique pour des solutions de plus en plus diluées :compléter le tableau

Ca_0 (mol/L)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	
pH	2,9	3,4		4,4	5,1
α en %			13		73

2-donner la relation $\alpha = f(\text{pH})$ pour les bases faibles puis la calculer dans la cas de NH_3 de $\text{p}K_a = 9.2$ $\text{pH} = 9.8$ 3- On mélange deux volumes égaux de HNO_2 $10^{-6.5}$ M, $\text{p}K_a = 3.35$ et HF 10^{-7} M, $\text{p}K_a = 3.2$ Calculer le pH de la solution obtenue (ne pas négliger l'auto protolyse de l'eau, $\text{p}K_e = 14$).4-Calculer le pH d'une solution de carbonate de sodium 10^{-3} M $\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,35$ $\text{p}K_{a1}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,25$

EXO 3:

On dispose de quatre solutions aqueuses, toutes quatre à $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L : une solution de HCOOH (solution S1), une solution de HCOONa (solution S2), une solution de HCl (solution S3) et une solution de NaOH (solution S4).

1-En admettant les approximations usuelles vérifiées, calculer le pH de chacune de ces solutions.

2-On mélange deux à deux des volumes égaux des quatre solutions précédentes :

a) S1 et S2 : on obtient la solution A

b) S1 et S3 : on obtient la solution B

c) S1 et S4 : on obtient la solution C

d) S2 et S3 : on obtient la solution D

e) S2 et S4 : on obtient la solution E

f) S3 et S4 : on obtient la solution F

Pour chacune de ces solutions :

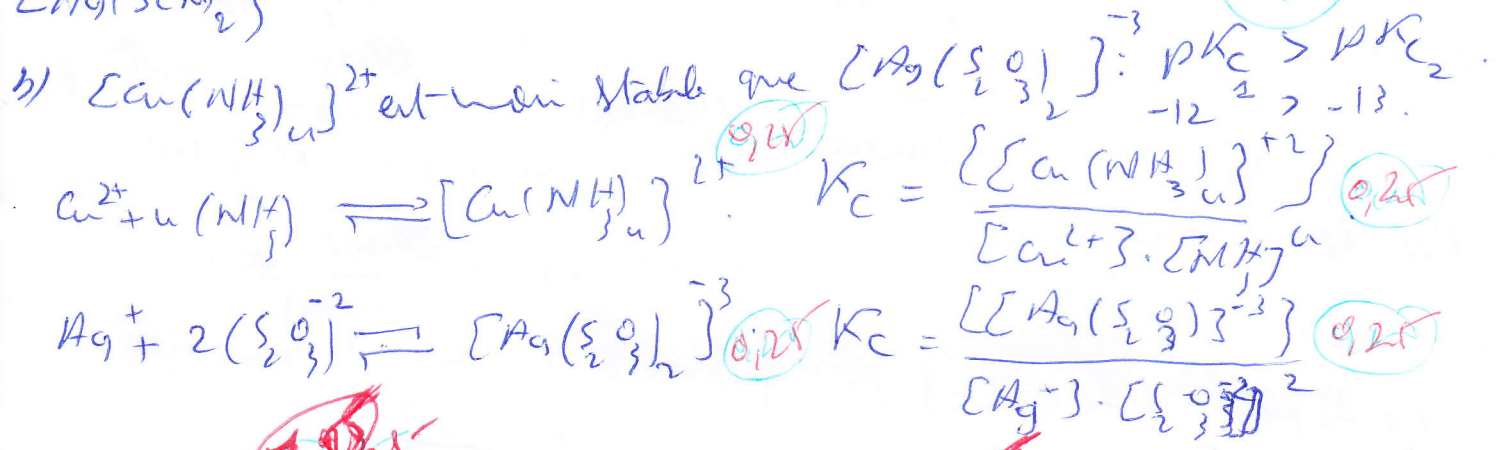
-Calculer le pH de la solution obtenue (on supposera les approximations usuelles vérifiées)

Données à 25°C : $\text{p}K_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,7$.

التمارين (المحور الثاني) - التمارين

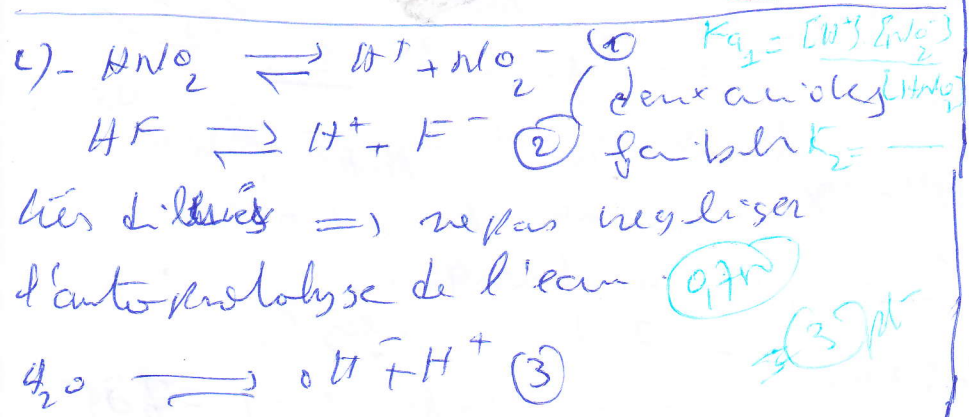
Exo 1: 5,00 pt

complexe	charge	Inde d'oxydation	nomenclature
$[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$	(III)	6	ion tétrahydroxodichloroaluminate(III)
$[CrCl_2(H_2O)_4]^+$	(III)	6	ion dichlorotétraaquachrome(III)
$[Co(NO_2)(NH_3)_3]$	(III)	6	ion nitrotriamminecobalt(III)
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	(II)	4	ion tétrammmincuivre(II)
$[Al(NH_3)_6]^{3+}$	(III)	4	ion tétrahydroxodiamminealuminium(III)
$[Al(OH)_4]^-$	(III)	2	dithio-cyanatocobalt(II)
$[Ag(SCN)_2]$	(I)		



Exo 2: (1) 8,00 pt

C_0 M.	10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
pH	2,9	3,4	3,9	4,4	5,1
α en %	1,3	4	13	38,8%	73



bilan de charge:

$[H_3O^+] = [NO_2^-] + [F^-] + [OH^-]$ 0,15

$[H_3O^+] = \frac{K_{a1} \cdot C_1}{(C_1 - [H_3O^+])} + \frac{K_{a2} \cdot C_2}{(C_2 - [H_3O^+])} + \frac{K_e}{[H_3O^+]}$ 0,75

$pH = -\frac{1}{2} \log \left(\dots \right)$ 0,15

On a: $[H_3O^+] = \alpha C_0 = 10^{-10,4}$
 $\Rightarrow \alpha_1 = \frac{10^{-pH}}{C_0} = \frac{10^{-2,9}}{10^{-2}} = 1,3\%$
 $\alpha_2 = \frac{10^{-3,4}}{10^{-2}} = 24\%$ 1,25
 $pH_3 = -\log \alpha_3 \cdot C_3 = -\log 0,13 \times 10^{-3} = 3,9 - 4,4 = 5,1$
 $\alpha_4 = \frac{10^{-4,4}}{10^{-5}} = 36\%$
 $C_5 = \frac{10^{-5,1}}{\alpha_5} = \frac{10^{-5,1}}{0,73} = 10^{-5,7}$

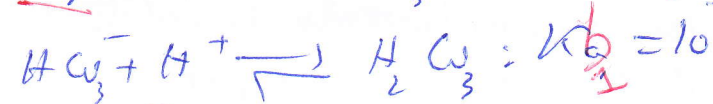
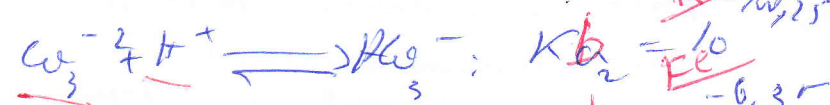
$[H_3O^+] = K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2 + K_e$
 $[H_3O^+] = (K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2 + K_e)^{\frac{1}{2}}$
 $\Rightarrow pH = -\frac{1}{2} \log (K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2 + K_e)$ 0,15
 $pH = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{10^{-6,5} \cdot 10^{-2}}{10^{-9,8}} + \frac{10^{-3,3} \cdot 10^{-2}}{10^{-4,2}} + 10^{-14} \right)$ 0,75

calculer de pH de Na_2CO_3

Na_2CO_3 sel (=)



CO_3^{2-} est une base forte (di-base)



Donc: $K_{a1} > K_{a2}$ ($\Rightarrow$) $K_b < K_{b2}$

$\Rightarrow \text{DPK}_b \geq 2 \Rightarrow$

l'équation (1) est prédominante

$\Rightarrow$ pH tend vers le pH d'une base faible.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log C_b) \\ &= 7 + \frac{1}{2} (6,35 + \log 10^{-3}) \\ &= 7 + \frac{1}{2} (6,35 - 3) = 7,175 \end{aligned}$$

Ex 3: ~~7,175~~ **7,175**

l'approximation Donat-Munich



acide faible $\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log C)$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (3,75 + \log 2 \cdot 10^{-2}) = 2,69$$



HCOO^- (base faible):



$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log C_{\text{sel}})$$

$$= 7 + \frac{1}{2} (3,75 + \log 2 \cdot 10^{-2}) = 7,69$$



$$\text{pH} = -\log C = -\log (2 \cdot 10^{-2})$$

$$\text{pH} = 1,69$$

(4): S_4 : NaOH : base forte.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 + \log C_b \\ &= 14 + \log 2 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 12,30$$

(5): pH du mélange.

(a): $\text{S}_1 + \text{S}_2$: dose: $n_1 = n_2$ point

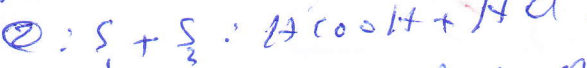
$\Rightarrow$: Solution obtenue est la solution tampon



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

$$[\text{base}] = [\text{acide}] \Rightarrow$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a = 3,75$$

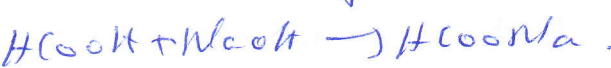


donc mélange Ac. fort + Ac. faible

$\text{H}^+ \rightarrow$ acide fort $\Rightarrow$

$$\text{pH} = -\log C = -\log \frac{C}{2} \quad (\text{dilution})$$

$$= -\log 10^{-2} = 2$$



pH sel toujours:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log C_b)$$

$$= 7 + \frac{1}{2} (3,75 + \log 10^{-2}) = 7,375$$



acide faible:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C) = \frac{1}{2} (3,75 - \log 10^{-2})$$

$$\text{pH} = 2,25$$

(5): $S_t + S_u$: base pair + base
 base $\rightarrow$ pH base base
 $pH = 14 + \log c_b = 14 + \log 10^{-2}$
 $pH = 14 - 2 = 12$ 12

(6): $S_3 + S_u$: $ac_{tot} + base$ base base
 $HCl + NaOH \Rightarrow H_2O + NaCl$
 $pH = pH_{H_2O} = [7]$ 7

mit Ex 2:
 Relation entre α et pH
 pour le base pair.
 $B_{OH} \rightleftharpoons B^+ + OH^-$ (base pair)

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[B_{OH}]} = \frac{c \alpha [OH^-]}{c - c \alpha}$$

$$\alpha [OH^-] = K_b \Rightarrow \frac{K_b}{1 - \alpha} = \frac{K_b}{[OH^-]} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

$$\frac{K_b}{K_a \cdot \frac{K_w}{[H^+]}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \Rightarrow \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

$$\Rightarrow pH - pK_a = \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \Rightarrow$$

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = 10^{pH - pK_a} \Rightarrow \alpha = \frac{10^{pH - pK_a}}{1 + 10^{pH - pK_a}}$$

pour NH_3 : $\alpha = \frac{10^{9,2 - 9,8}}{1 + 10^{9,2 - 9,8}}$
0,15
 $\alpha = 15\%$

hand calculation:

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_b - \log C_b)$$

$$= pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2} (pK_b - pK_a) - \log C_b.$$

$$= 14 - \frac{1}{2} (14 - pK_a - \log C_b).$$

$$= 14 - 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_b).$$

$$= 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_b)$$