6. Pour l'acide phosphorique, H_3PO_4, à 25 °C, $K_{a1} = 1.1\text{x}10^{-2}$, $K_{a2} = 7.5\text{x}10^{-8}$, $K_{a3} = 4.8\text{x}10^{-13}$.

a) Calculer les concentrations molaires des différentes espèces dans une solution de 0.1 M en acide phosphorique à un pH de 3.00.

$[H^+] = 10^{-3}$ $\quad [H_3PO_4]_o = 0.1\,M$

$\therefore [H^+]^3 = 10^{-9}$ $\quad pH = fixe.$

$K_1[H^+]^2 = 1.1\times10^{-2}\times10^{-6} = 1.1\times10^{-8}$

$K_1K_2[H^+] = 1.1\times10^{-2}\times7.5\times10^{-8}\times10^{-3} = 8.25\times10^{-13}$

$K_1K_2K_3 = 1.1\times10^{-2}\times7.5\times10^{-8}\times4.8\times10^{-13} = 3.96\times10^{-22}$

6 $\quad$ Dénominateur $= D = [H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3 = 10^{-9} + 1.1\times10^{-8} + 8.25\times10^{-13} + 3.96\times10^{-22}$

$= 1.200\times10^{-8}$

$\alpha_0 = [H^+]^3/D = 10^{-9}/1.200\times10^{-8} = 0.08333 = [H_3PO_4]/[H_3PO_4]_o \quad \therefore [H_3PO_4] = 8.333\times10^{-3}$

$[H_2PO_4^-]/[H_3PO_4]_o = \alpha_1 = K_1[H^+]^2/D = 1.1\times10^{-8}/1.200\times10^{-8} = 0.9167 \quad \therefore [H_2PO_4^-] = \alpha_1[H_3PO_4]_o = 9.17\times10^{-2}$

$[HPO_4^{-2}]/[H_3PO_4]_o = \alpha_2 = K_1K_2[H^+]/D = 8.25\times10^{-13}/1.20\times10^{-8} = 6.88\times10^{-5} \quad \therefore [HPO_4^{-2}] = \alpha_2[H_3PO_4]_o = 6.88\times10^{-6}\,M$

$[PO_4^{-3}]/[H_3PO_4]_o = \alpha_3 = K_1K_2K_3/D = 3.96\times10^{-22}/1.20\times10^{-8} = 3.30\times10^{-14} \quad \therefore [PO_4^{-3}] = \alpha_3[H_3PO_4]_o = 3.30\times10^{-15}$

b) Calculer le pH d'une solution de $5.00\text{x}10^{-3}$ M en NaH_2PO_4.

$H_3PO_4 \underset{}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H_2PO_4^- \overset{2}{\rightleftharpoons} HPO_4^{-2} \rightleftharpoons PO_4^{-3}$

$C = 5.00\times10^{-3}$

$K_1 = 1.1\times10^{-2}$

$K_2 = 7.5\times10^{-8}$

$\therefore [H^+] = \sqrt{\dfrac{K_{a2}C + K_w}{1 + C/K_{a1}}}$

5

$= \sqrt{\dfrac{7.5\times10^{-8}\times5\times10^{-3} + 10^{-14}}{1 + 5.0\times10^{-3}/1.1\times10^{-2}}}$

$= 1.606\times10^{-5}\,M$

$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(1.606\times10^{-5}) = \boxed{4.79}$