

CORRECTION DES EXERCICES

Exercice 5 page 334 :

1. On utilise la formule $pH = -\log [H_3O^+]$. On calcule :

vinaigre : $pH = 3,1$;

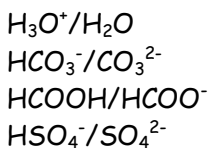
eau pure : $pH = 7,0$;

eau de Javel : $pH = 11,5$.

2. Le vinaigre a un pH inférieur a 7,0, il s'agit donc d'une solution acide ; l'eau pure est neutre et l'eau de Javel est une solution aqueuse basique.

Exercice 10 page 335 :

Les couples acide-base sont :



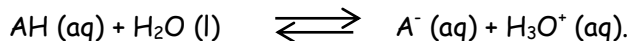
Exercice 12 page 335 :

Les concentrations sont indiquées en $mol.L^{-1}$.

| | pH | $[H_3O^+]$ | $[HO^-]$ |
|-------------------|------|-----------------------|-----------------------|
| Solution 1 | 2,6 | $2,5 \times 10^{-3}$ | $4,0 \times 10^{-12}$ |
| Solution 2 | 4,3 | $5,2 \times 10^{-5}$ | $1,9 \times 10^{-10}$ |
| Solution 3 | 10,9 | $1,3 \times 10^{-11}$ | $7,8 \times 10^{-4}$ |

Exercice 15 page 335 :

L'équation de la réaction est :



2. a. On construit un tableau d'avancement, qui fournit directement l'expression de $x_{max} = c \times V = 5,0 \times 10^{-3}$ mol.

La quantité maximale d'ions oxonium pouvant être formée est notée x_{max}

| Equation chimique | | $AH_{(aq)}$ | + | H_2O | \longrightarrow | $A^-(aq)$ | + | $H_3O^+(aq)$ |
|--------------------|---------------------|---------------------------------|---|---------|-------------------|-----------|---|-----------------------------|
| Etat du système | Avancement (en mol) | $n(AH)$ | | Solvant | | $n(A^-)$ | | $n(H_3O^+)$ |
| Etat initial | 0 | $c \times V = 5 \times 10^{-3}$ | | Solvant | | 0,0 | | 0,0 |
| Etat intermédiaire | x | $5 \times 10^{-3} - x$ | | Solvant | | x | | x |
| Etat final | x_f | $5 \times 10^{-3} - x_f$ | | Solvant | | x_f | | $x_f = 3,17 \times 10^{-4}$ |

On calcule la quantité de matière d'acide présente au début $n(AH) = c \times V$ soit $n(AH) = 0,025 \times 200 \times 10^{-3}$ mol d'où $n(AH) = 5 \times 10^{-3}$ mol

On peut calculer l'avancement final grâce à la quantité de matière d'ion oxonium présent en solution :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 10^{-\text{pH}} \times V \text{ d'où } n(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2,8} \times 200 \times 10^{-3} = 3,17 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

On en déduit $n(\text{A}^-) = x f = 3,17 \times 10^{-4} \text{ mol}$ et $n(\text{AH}) f = n(\text{AH}) - x f$ soit $n(\text{AH}) f = 4,68 \times 10^{-4} \text{ mol}$

On s'aperçoit que x_{max} est tel que $n(\text{AH}) - x_{\text{max}} = 0$ d'où $x_{\text{max}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

b. La concentration finale en ions oxonium vaut

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La quantité d'ions oxonium formés est obtenue en multipliant la concentration précédente par le volume V :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) f = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 10^{-2,8} \times 0,200 = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

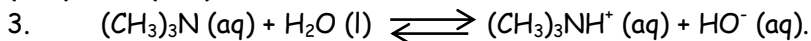
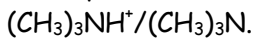
c. La quantité d'ions oxonium formés est inférieure à la quantité maximale pouvant être libérée : la réaction entre l'acide ascorbique et l'eau n'est pas totale donc l'acide ascorbique est un acide faible.

Exercice 21 page 336 :

1. Cette amine a des propriétés basiques en solution car le pH de la solution est supérieur à 7,0.

2. La formule de l'espèce conjuguée de cette amine est l'ion triméthylammonium $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$.

Le couple acide-base correspondant est :



4. Le pH est supérieur à la valeur du pKa : c'est donc la forme basique, la triméthylamine, qui prédomine en solution.

5. La constante d'acidité de ce couple s'écrit :

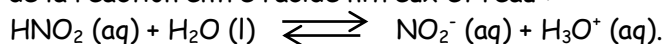
$$K_a = \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{N}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+]}$$

$$\text{Ainsi } \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{N}]}{[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-\text{p}K_a}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{-9,8 + 11,5} = 50.$$

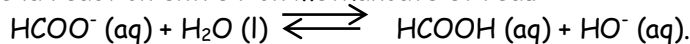
Ce résultat montre à nouveau la prédominance de la forme basique.

Exercice 17 page 336 :

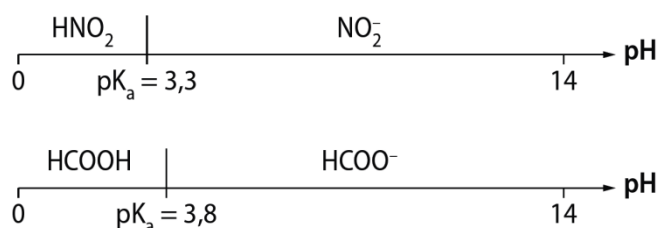
1. a. L'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'eau :



b. L'équation de la réaction entre l'ion méthanoate et l'eau :



2. a. Les diagrammes de prédominance sont :

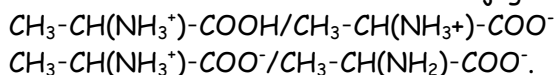


b. Le pH de la solution d'acide nitreux est inférieur au pKa du couple, c'est donc l'acide conjugué HNO₂ qui prédomine ; le pH de la solution d'ion méthanoate est supérieur au pKa du couple, c'est donc la base conjuguée HCOO⁻ qui prédomine.

Exercice 20 page 336 :

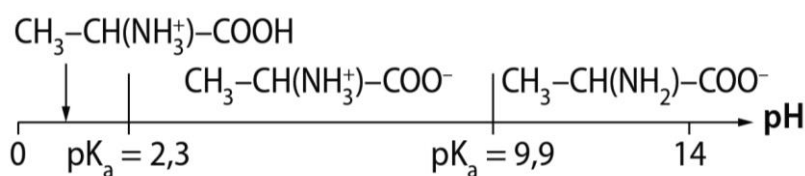
1. $-NH_2$ est un groupe amine et $-COOH$ est un groupe carboxyle. Le groupe carboxyle a des propriétés acides en solution et le groupe amine a des propriétés basiques.

2. On constitue les deux couples acide/base auxquels appartiennent ces espèces en sachant qu'il y a une différence d'un H^+ entre l'acide et la base conjuguée :



3. Le premier couple comporte la forme acide et la forme basique du groupe carboxyle, sa valeur est $pK_{a1} = 2,3$. Le second couple comporte la forme acide et la forme basique du groupe amine, sa valeur est $pK_{a2} = 9,9$.

4. Le diagramme de prédominance est donc :

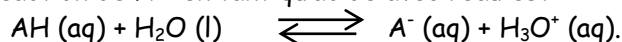


Exercice 25 page 337-338 :

1. a. Un acide selon Bronsted est une espèce capable de céder un proton.

b. La forme acide du couple AH_2^+/HA est AH_2^+ ; HA est la forme basique de ce couple. La forme acide du couple HA/A^- est HA ; A^- est la forme basique de ce couple.

2. a. L'équation de la réaction de HA en tant qu'acide avec l'eau est



C'est le deuxième couple qui intervient ici.

b. L'expression de la constante d'acidité du couple utilise est :

$$K_{a2} = \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$$

Or $K_{a2} = 10^{-pK_{a2}} = 10^{-7} = 1,0 \times 10^{-7}$.

c. D'après l'expression précédente, l'expression littérale du rapport est :

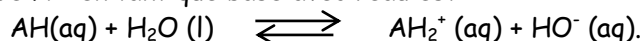
$$\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]_f}$$

2. Sa valeur est :

$$\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]_f} = \frac{10^{-pK_{a2}}}{10^{-pH}} = \frac{1,0 \times 10^{-7}}{1,0 \times 10^{-10}} = 1,0 \times 10^3$$

d. Ce rapport est très supérieur à 1 : l'espèce prédominante est donc A^- . La couleur de la solution est bleue.

3.a. L'équation de la réaction de HA en tant que base avec l'eau est :

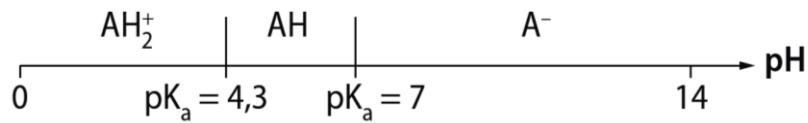


C'est le premier couple qui est mis en jeu.

b. La constante d'acidité du couple mis en jeu est :

$$K_{a1} = \frac{[AH]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH_2^+]_f}. \text{ Or } K_{a1} = 10^{-pK_{a1}} = 10^{-4,3} = 5,0 \times 10^{-5}$$

4.a. Le diagramme de prédominance des espèces AH_2^+ , AH et A^- est :



b. Le sol peut avoir des caractéristiques acide, neutre ou basique selon sa composition ou les apports effectués.

Les fleurs d'hortensias peuvent donc avoir des couleurs différentes suivant la nature du sol puisque les différentes espèces conjuguées ont des couleurs variées.

Exercice 22 page 355 :

1. Sa réaction avec l'eau est quasi totale.

2. L'hydroxyde de sodium.

3. $pH = 14 + \log c = 14 + \log 2 \times 10^{-2} = 12,3$.

4. Si on dilue 100 fois une base forte, le pH diminue de 2 unités : la base est une base forte.

Exercice 30 page 356-357 :

1.a. $pH = pKa + \log ([HCO_3^-]_f / [CO_2(aq), H_2O(l)]_f)$.

b. $pH = 6,1 + \log \frac{24}{1,2} = 7,4$.

2.a. En système fermé, la concentration de HCO_3^- devient donc $24 - 2 = 22 \text{ mmol.L}^{-1}$ et la concentration, en CO_2 : $1,2 + 2 = 3,2 \text{ mmol.L}^{-1}$.

b. Le pH vaut donc $pH = 6,1 + \log 22/3,2 = 6,9$.

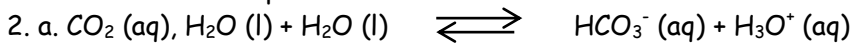
3.a. Elle est plus faible.

b. En système ouvert : $pH = 6,1 + \log 22/1,2 = 7,4$.

4. En système ouvert, le tampon bicarbonate du sang est nettement plus efficace qu'en système fermé.

Exercice 31 page 357 :

1. C'est un milieu tampon.



$$K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$$

b. $\text{p}K_a = -\log K_a = -\log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$

$$\text{p}K_a = -\log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} - \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

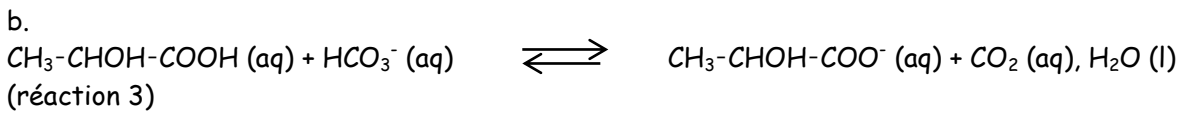
$$\text{p}K_a = -\log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} + \text{pH}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$$

c. $\log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} = \text{pH} - \text{p}K_a$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a} = 10^{7,4 - 6,1} = 10^{1,3} = 20.$$

3. a. $\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-$



4. a. Il y a formation de CO_2 d'après la réaction précédente.

b. Si $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$ augmente, alors le rapport $\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$ diminue.

On a établi que $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$ diminue.

Donc le pH doit diminuer.

c. C'est bien ce qu'indique le texte : « diminution locale du pH sanguin du fait de la réaction en abondance de dioxyde de carbone dissous dans le sang ».

5. a. $\text{pH} = 6,1 + \log \frac{2,4 \times 10^{-2}}{4,4 \times 10^{-3}}$.

pH = 6,8 après effort.

b. Avant effort pH = 7,4 : on vérifie bien que le pH a diminué.