

Correction des exercices 26-27-33-34 p343-345

Exercice n°26

1. La réaction de l'éthanamine avec l'eau conduit à un équilibre.

Les couples mis en jeu sont : $C_2H_5NH_3^+ (aq) / C_2H_5NH_2 (aq)$ et $H_2O (l) / HO^- (aq)$,
Donc l'équation de la réaction entre l'éthanamine et l'eau s'écrit :



2. D'après l'énoncé : $pH = 11,3$, donc : $[H_3O^+]_f = 10^{-pH} = 10^{-11,3} = 5,00 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

3. Le produit ionique de l'eau a pour expression : $K_e = [H_3O^+]_f \cdot [HO^-]_f$

Ainsi : $[HO^-]_f = \frac{K_e}{[H_3O^+]_f} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{5,00 \cdot 10^{-12}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

4. Dressons le tableau d'avancement

L'avancement maximal serait atteint si on avait, à l'état final (théorique) :

$$n_0 - x_{\max} = C \cdot V - x_{\max} = 0, \text{ soit } x_{\max} = C \cdot V$$

Equation		$C_2H_5NH_2 (aq) + H_2O (l) \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ (aq) + HO^- (aq)$			
Instant	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Initial	$x = 0$	n_0	solvant	0	0
Intermédiaire	x	$n_0 - x$	solvant	x	x
Final (réel)	x_f	$n_0 - x_f$	solvant	x_f	x_f
Final (si la transformation est supposée totale)	x_{\max}	$n_0 - x_{\max} = 0$	solvant	x_{\max}	x_{\max}

Par ailleurs, d'après le tableau d'avancement : $x_f = n(HO^-)_f = [HO^-]_f \cdot V$

On en déduit que =
$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[HO^-]_f \cdot V}{C \cdot V} = \frac{[HO^-]_f}{C}$$

5.
$$\tau = \frac{2,0 \times 10^{-3}}{1,0 \times 10^{-2}} = 0,20.$$

On en conclut que l'avancement final ne représente que 20 % de l'avancement maximal. La réaction est bien limitée et conduit à un équilibre. La base est bien faible.

6. a. Si l'éthanamine était une base forte dans l'eau, τ aurait eu la valeur 1 (soit $x_f = x_{\max}$, réaction totale).

b. Le pH de la solution serait alors égal à :

$$pH = -\log [H_3O^+]_f = -\log (K_e/[HO^-]_f) = pK_e + \log C = 14 - 2 = 12. \quad (\text{si la base est forte alors } C = [HO^-]_f)$$

Exercice n°27

1. En milieu très acide, c'est la forme acide du couple HInd/Ind⁻ qui prédomine.

La courbe qui débute à pH = 0 à la valeur 100 % est celle qui correspond à la forme acide HInd.

L'autre courbe correspond à la forme basique Ind⁻.

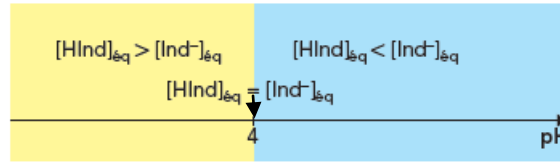
2. On a la relation , $pH = pK_A + \log \frac{[Ind^-]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q}}$ donc lorsque $pH = pK_A$ aucune des deux espèces ne prédomine :

on a, dans la solution, $[HInd]_{\acute{e}q} = [Ind^-]_{\acute{e}q}$.

Sur le graphe, cela correspond au croisement des deux courbes : on a 50 % de chacune des espèces.

Au point de croisement, on a $pH = pK_A$, donc $pK_A = 4$ pour le couple $HInd / Ind^-$.

3. Le diagramme de prédominance du couple $HInd / Ind^-$ est donc :



4. Dans une solution dont le pH prend la valeur 2, l'indicateur coloré prend une teinte jaune.

À $pH = 4$, il prend une teinte verte et à $pH = 9$ une teinte bleue.

5.

$$P(HInd) = \frac{[HInd]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q} + [Ind^-]_{\acute{e}q}} = \frac{[HInd]_{\acute{e}q}}{C}$$

$$P(Ind^-) = \frac{[Ind^-]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q} + [Ind^-]_{\acute{e}q}} = \frac{[Ind^-]_{\acute{e}q}}{C}$$

Equation		$HInd(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons In^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
Instant	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Initial	$x = 0$	n_0	solvant	0	0
Intermédiaire	x	$n_0 - x$	solvant	x	x
Final (réel)	x_{eq}	$n_0 - x_{eq}$	solvant	x_{eq}	x_{eq}

En effet, à l'équilibre : $n(HInd)_{eq} = n(HInd)_i - x_{eq}$

Or $x_{eq} = n(In^-)_{eq}$

Par conséquent : $n(HInd)_{eq} = n(HInd)_i - n(In^-)_{eq} \leftrightarrow n(HInd)_i = n(HInd)_{eq} + n(In^-)_{eq}$ (1)

Ainsi, en divisant (1) par V on obtient : $[HInd]_0 = C = [HInd]_{eq} + [In^-]_{eq}$

6. Au $pH = 3,5$, on lit sur le graphe :

$P(HInd) = 75\% = 0,75$ et $P(Ind^-) = 25\% = 0,25$

Ce qui conduit à :

$[HInd]_{\acute{e}q} = P(HInd) \times C = 0,75 \times 20 = 15 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$

et $[Ind^-]_{\acute{e}q} = P(Ind^-) \times C = 0,25 \times 20 = 5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$.

7. On utilise la relation : $pH = pK_A + \log \frac{[Ind^-]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q}}$

• Lorsque : $\frac{[In^-]}{[HInd]} < \frac{1}{10}$ alors $\log \frac{[In^-]}{[HInd]} < \log \frac{1}{10}$ soit $\log \frac{[In^-]}{[HInd]} < -1$

Donc : $pK_A + \log \frac{[In^-]}{[HInd]} < pK_A - 1$ soit $pH < pK_A - 1$

Par conséquent, l'indicateur coloré conserve sa teinte acide lorsque $pH < 3$

Autre méthode : On a : $\frac{[In^-]}{[HInd]} = \frac{P(In^-)}{P(HInd)} = \frac{1}{10}$

Ainsi : $P(Hind) = 10. \times P(In^-)$

D'où : $P(Hind) + P(In^-) = 10. \times P(In^-) + P(In^-) = 11 \times P(In^-) = 100\%$

On en déduit : $P(In^-) = 100/11 = 9,1\%$

La limite entre la teinte acide (jaune) et la teinte sensible (verte) se situe lorsque :

$P(Ind^-) = 0,09$ et $P(HInd) = 0,91$.

Sur le graphe, cela correspond à $pH = 3$.

On utilise un raisonnement analogue pour déterminer les autres domaines de pH

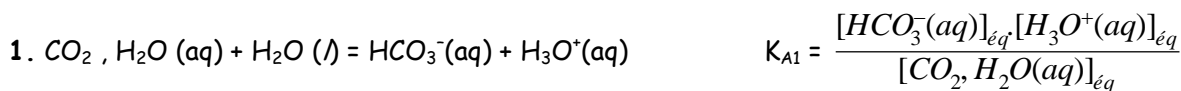
- Lorsque : $\frac{[In^-]}{[Hind]} > 10$ alors $\log \frac{[In^-]}{[Hind]} < \log 10$ soit $\log \frac{[In^-]}{[Hind]} > 1$

Donc : $pK_A + \log \frac{[In^-]}{[Hind]} > pK_A + 1$ soit $pH > pK_A + 1$

Par conséquent, l'indicateur coloré prend sa teinte basique lorsque $pH > 5$

La zone comprise entre $pH = 3$ et $pH = 5$ est la zone de virage de l'indicateur coloré.

Exercice n°33



Donc : $pK_{A1} = -\log K_{A1} = -\log \frac{[HCO_3^-(aq)]_{\acute{e}q} [H_3O^+(aq)]_{\acute{e}q}}{[CO_2, H_2O(aq)]_{\acute{e}q}}$

$\leftrightarrow pK_{A1} = -\log \frac{[HCO_3^-(aq)]_{\acute{e}q}}{[CO_2, H_2O(aq)]_{\acute{e}q}} - \log [H_3O^+(aq)]_{\acute{e}q}$

$\leftrightarrow pK_{A1} = -\log \frac{[HCO_3^-(aq)]_{\acute{e}q}}{[CO_2, H_2O(aq)]_{\acute{e}q}} + pH \leftrightarrow pH = pK_{A1} + \log \frac{[HCO_3^-(aq)]_{\acute{e}q}}{[CO_2, H_2O(aq)]_{\acute{e}q}}$

2. $\log \frac{[HCO_3^-(aq)]_{\acute{e}q}}{[CO_2, H_2O(aq)]_{\acute{e}q}} = pH - pK_{A1}$

$\leftrightarrow \frac{[HCO_3^-(aq)]_{\acute{e}q}}{[CO_2, H_2O(aq)]_{\acute{e}q}} = 10^{pH - pK_{A1}} = 10^{7,4 - 6,1} = 10^{1,3} \leftrightarrow \frac{[HCO_3^-(aq)]_{\acute{e}q}}{[CO_2, H_2O(aq)]_{\acute{e}q}} = 20$

3. Si $[CO_2, H_2O(aq)]$ augmente alors le rapport $\frac{[HCO_3^-(aq)]_{\acute{e}q}}{[CO_2, H_2O(aq)]_{\acute{e}q}}$ diminue.

Si, au voisinage du muscle, la concentration en dioxyde de carbone dissous dans le sang augmente, le rapport précédent diminue, ce qui implique que le pH diminue. Le sang s'acidifie.

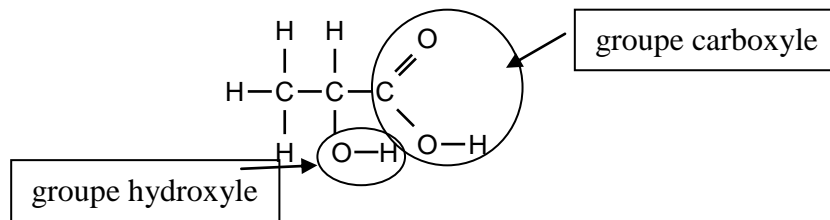
4a. Si, au voisinage du muscle, la concentration du dioxyde de carbone dissous augmente, l'équilibre associé à la réaction (2) évolue dans le sens direct.

En conséquence, le dioxyde de carbone excédentaire est consommé et fixé par l'hémoglobine qui a apporté le dioxygène vers le muscle.

b. Au voisinage du poumon, la concentration du dioxygène dissous dans le sang augmente. L'équilibre associé à la réaction (2) évolue dans le sens inverse. En conséquence, le dioxyde de carbone est libéré par l'hémoglobine qui fixe le dioxygène. Il est ensuite expiré par les poumons.

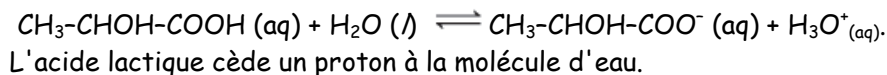
c. En évacuant le dioxyde de carbone dissous produit par les cellules (qui est responsable de la diminution de pH du sang), la respiration permet de réguler cette valeur du pH et de la maintenir dans le domaine de valeurs compatible avec la vie.

L'acide lactique



5. Un acide est une espèce chimique capable de céder au moins un proton H^+ .

6. Les couples mis en jeu sont : $\text{CH}_3\text{-CHOH-CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{-CHOH-CO}_2^-$ et $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$



7. On calcule tout d'abord les quantités initiales des espèces HCO_3^- et $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$:

$$n(\text{HCO}_3^-)_i = [\text{HCO}_3^-]_i \cdot V = 2,7 \cdot 10^{-2} \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})_i = [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_i \cdot V = 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Equation		AH (aq)	$+ \text{HCO}_3^- \text{ (aq)}$	\rightleftharpoons	$\text{A}^- \text{ (aq)}$	$+ \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O (aq)}$
État initial	$x = 0$ $n \text{ (mol)}$	$n_0 = 3,0 \cdot 10^{-4}$	$n_1 = [\text{HCO}_3^-]_i \times V$ $= 2,7 \cdot 10^{-2} \times 0,100$ $n_1 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ $n_1 = 27 \cdot 10^{-4}$		0	$n_3 = [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_i \times V$ $n_3 = 1,4 \cdot 10^{-3} \times 0,100$ $n_3 = 1,4 \cdot 10^{-4}$
État intermédiaire	x	$n_0 - x$	$n_1 - x$		x	$n_3 + x$
État final	$x = x_{\text{max}}$ $= 3 \cdot 10^{-4}$	0	$24 \cdot 10^{-4}$		$x_{\text{max}} = 3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4} + x_{\text{max}} = 4,4 \cdot 10^{-4}$

Les quantités de matière des réactifs sont des grandeurs positives ou nulles :

$$\text{Ainsi : } n(\text{AH}) = n(\text{AH})_i - x \geq 0 \quad \text{et} \quad n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{HCO}_3^-)_i - x \geq 0$$

$$\text{Soit : } x \leq n(\text{AH})_i = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{et} \quad x \leq n(\text{HCO}_3^-)_i = 27 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Ces deux inéquations sont simultanément vérifiées lorsque : $x \leq 3,0 \cdot 10^{-4}$, donc $x_{\text{max}} = 3,0 \cdot 10^{-4}$ mol
 AH est donc réactif limitant car il conduit à l'avancement maximal le plus faible, $x_{\text{max}} = 3 \cdot 10^{-4}$ mol.

On en déduit l'état final du système.

8. D'après le tableau d'avancement : $[\text{HCO}_3^-]_f = \frac{n_1 - x_{\text{max}}}{V} = \frac{24 \cdot 10^{-4}}{0,100} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_f = \frac{n_3 + x_{\text{max}}}{V} = \frac{4,4 \cdot 10^{-4}}{0,100} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

9. D'après la question 1 : $\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^- \text{ (aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O (aq)}]_{\text{éq}}}$

$$\text{pH} = 6,1 + \log \frac{2,4 \cdot 10^{-2}}{4,4 \cdot 10^{-3}}$$

$$\text{pH} = 6,8 \text{ après effort}$$

$$\text{avant l'effort : } \text{pH} = 6,1 + \log \frac{2,7 \cdot 10^{-2}}{1,4 \cdot 10^{-3}} = 7,4$$

Après l'effort, le pH du sang est passé de 7,4 à 6,8. Cela est bien conforme aux prévisions faites à la question 3.

Exercice n°34

1. a. Les couples mis en jeu sont $\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$ et $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$.

L'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'eau est :

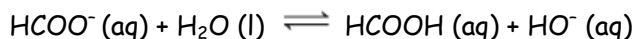


b. La constante d'acidité associée au couple de l'acide nitreux est :

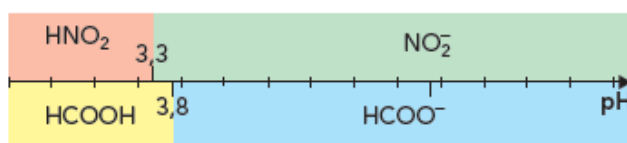
$$K_A = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{éq}}}$$

2. L'ion méthanoate étant la base d'un couple, il réagit avec l'eau considérée en tant qu'acide. Les couples mis en jeu sont donc $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$.

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



3. a. Les domaines de prédominance des deux couples acide / base mis en jeu sont représentés ci-dessous :



b. La solution d'acide nitreux a un pH égal à 2,0 ; c'est l'espèce HNO_2 qui y prédomine.

La solution de méthanoate de sodium a un pH égal à 8,7 ; c'est l'ion méthanoate HCOO^- qui y prédomine.

4. Les couples mis en jeu sont $\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$ et $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$.

De plus, le système atteint un état d'équilibre.

L'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'ion méthanoate est donc :



5. a. Les quantités initiales de réactifs sont :

- pour l'acide nitreux :

$$n_1 = C_1 \cdot V_1 = 0,20 \cdot 200 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

- pour le méthanoate de sodium :

$$n_2 = C_2 \cdot V_2 = 0,40 \cdot 200 \cdot 10^{-3} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

b. Voir exercice précédent (tableau à compléter)

Equation					
Instant	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Initial	$x = 0$				
Intermédiaire	x				
Final (réel)	x_f				

6. Les concentrations des différentes espèces chimiques présentes à l'équilibre sont :

$$[\text{HNO}_2]_f = \frac{n_f(\text{HNO}_2)}{2 \cdot V} = \frac{0,7 \times 10^{-2}}{2 \times 200 \times 10^{-3}}$$
$$= 1,75 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HCOO}^-]_f = \frac{n_f(\text{HCOO}^-)}{2 \cdot V} = \frac{4,7 \times 10^{-2}}{2 \times 200 \times 10^{-3}}$$
$$= 1,18 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{HCOOH}]_f = \frac{n_f(\text{HCOOH})}{2 \cdot V} = \frac{3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 200 \times 10^{-3}}$$
$$= 8,25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [\text{NO}_2^-].$$

Car $x_f = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

7. On considère par exemple le $\text{p}K_{A1}$ du couple de l'acide nitreux. Son expression conduit à :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log \frac{[\text{NO}_2^-]_f}{[\text{HO}_2]_f} = 3,3 + \log \frac{8,25 \times 10^{-2}}{1,75 \times 10^{-2}} = 4,0.$$

Le même calcul mené à partir du $\text{p}K_{A2}$ du couple de l'acide méthanoïque conduit au même résultat.