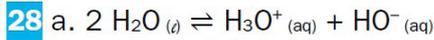


Correction des exercices



b. K_e est le produit ionique de l'eau.

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{(c^0)^2}$$

c. $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

$$pK_e = -\log(K_e) = 14,00$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} > [\text{HO}^-]_{\text{éq}}$ donc la solution est acide.

29 a. L'hydroxyde de sodium est une base forte donc :

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

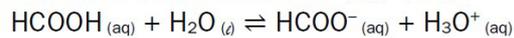
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e (c^0)^2}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

30 $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-\text{pH}} = 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e (c^0)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-\text{p}K_e} (c^0)^2}{c^0 10^{-\text{pH}}} = c^0 10^{-\text{p}K_e + \text{pH}}$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

34 a. L'acide méthanoïque étant un acide, l'eau réagit en tant que base. Le couple de l'eau qui intervient ici est donc $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

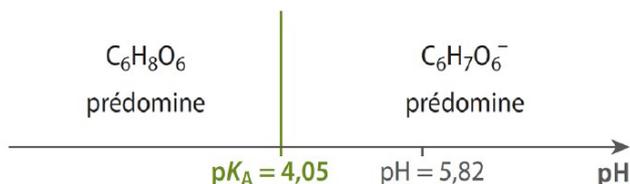


b. Dans l'état final, les réactifs coexistent avec les produits : la réaction est donc limitée et l'acide méthanoïque est un acide faible.

c. K_A correspond à la constante d'équilibre associée à la réaction de l'acide du couple avec l'eau.

$$K_A = \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}} c^0}$$

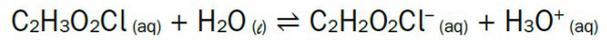
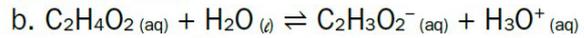
36 a.



b. $\text{pH} > \text{p}K_A$ donc la forme prédominante dans la solution considérée est la forme basique $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$.

41 a. $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-\text{pH}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Pour l'acide chlorhydrique, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c_1$: c'est donc un acide fort.



c.

| | | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ | | | |
|-------------------|--|---|----------------------------------|---|-------------------------------------|
| Av. | Quantité de matière... | ...de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2_{(aq)}$ | ...de $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ | ...de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-_{(aq)}$ | ...de $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ |
| 0 | ...apportée à l'état initial | c_2V | solvant | 0 | 0 |
| $x_{\text{éq}2}$ | ...présente à l'état final | $c_2V - x_{\text{éq}2}$ | solvant | $0 + x_{\text{éq}2}$ | $0 + x_{\text{éq}2}$ |
| $x_{\text{max}2}$ | ...qui serait présente à l'état d'avancement maximal | $c_2V - x_{\text{max}2} = 0$ | solvant | $0 + x_{\text{max}2} = c_2V$ | $0 + x_{\text{max}2} = c_2V$ |

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}2}}{V} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]_{\text{éq}} = \frac{c_2V - x_{\text{éq}2}}{V} = c_2 - \frac{x_{\text{éq}2}}{V} = c_2 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]_{\text{éq}} = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

| | | $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ | | | |
|-------------------|--|---|----------------------------------|--|-------------------------------------|
| Av. | Quantité de matière... | ...de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_{(aq)}$ | ...de $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ | ...de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-_{(aq)}$ | ...de $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ |
| 0 | ...apportée à l'état initial | c_3V | solvant | 0 | 0 |
| $x_{\text{éq}3}$ | ...présente à l'état final | $c_3V - x_{\text{éq}3}$ | solvant | $0 + x_{\text{éq}3}$ | $0 + x_{\text{éq}3}$ |
| $x_{\text{max}3}$ | ...qui serait présente à l'état d'avancement maximal | $c_3V - x_{\text{max}3} = 0$ | solvant | $0 + x_{\text{max}3} = c_3V$ | $0 + x_{\text{max}3} = c_3V$ |

$$[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}3}}{V} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}} = \frac{c_3V - x_{\text{éq}3}}{V} = c_3 - \frac{x_{\text{éq}3}}{V} = c_3 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

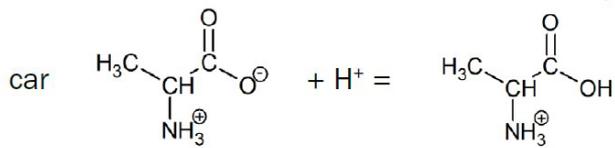
$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

d. $\tau_{r2} = \frac{x_{\text{éq}2}}{x_{\text{max}2}} = \frac{c^0 10^{-\text{pH}}}{c_2} = 0,8 \%$

$$\tau_{r3} = \frac{x_{\text{éq}3}}{x_{\text{max}3}} = \frac{c^0 10^{-\text{pH}}}{c_3} = 40 \%$$

Plus le taux d'avancement final est grand, plus la force de l'acide est grande. Par ordre croissant de force d'acide, on a donc l'acide éthanoïque puis l'acide chloroéthanoïque et enfin, l'acide chlorhydrique.

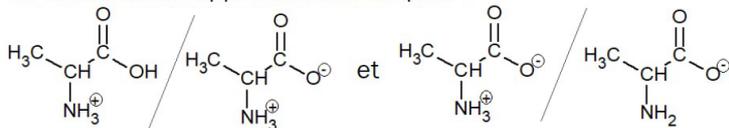
46 a. L'acide conjugué de l'alanine est CC(N)C(=O)O



Sa base conjuguée est CC(N)C(=O)[O-]

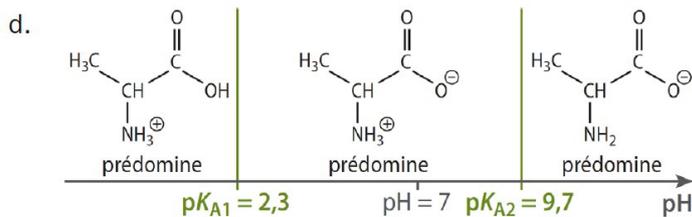
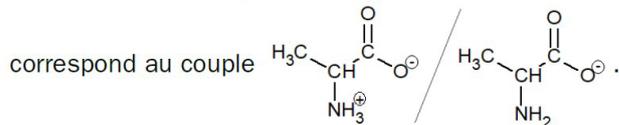
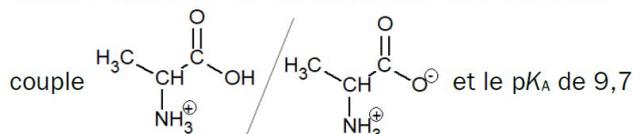


b. Le zwitterion appartient aux couples :



Une telle espèce qui se comporte comme un acide et une base de Brønsted est amphotère.

c. Plus le pK_A est petit, plus la force de l'acide du couple est grande donc le pK_A de 2,3 correspond au

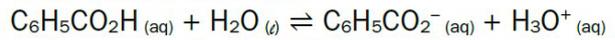


Le zwitterion est donc bien la forme prédominante à $pH = 7$ ($pK_{A1} = 2,3 < pH < pK_{A2} = 9,7$).

53 1. Soit $V = 1,00$ L le volume de solution saturée.

$$c = \frac{m}{MV} = 2,80 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. a. Un acide faible est un acide qui ne réagit pas totalement avec l'eau.



b. La constante d'acidité K_A est la constante d'équilibre associée à la réaction précédente.

$$K_A = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} c^0} \quad \text{et} \quad K_A = 10^{-pK_A} = 6,5 \times 10^{-5}$$

3. a.

| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ | | | | | |
|---|--|---|---|---|--|
| Av. | Quantité de matière... | ...de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ | ...de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ | ...de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$ | ...de $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ |
| 0 | ...apportée à l'état initial | cV | solvant | 0 | 0 |
| x_f | ...présente à l'état final | $cV - x_f$ | solvant | $0 + x_f$ | $0 + x_f$ |
| x_{max} | ...qui serait présente à l'état d'avancement maximal | $cV - x_{\text{max}} = 0$ | solvant | $0 + x_{\text{max}} = cV$ | $0 + x_{\text{max}} = cV$ |

$$cV - x_{\text{max}} = 0 \text{ donc } x_{\text{max}} = cV = 5,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{b. } [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{V}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} = \frac{cV - x_f}{V} = c - \frac{x_f}{V}$$

c. On injecte les relations précédentes dans

$$\text{l'expression du } K_A \text{ (cf 2b)} : \quad K_A = \frac{x_f^2}{(cV - x_f)c^0V}$$

d. L'équation du second degré vérifiée par x_f est donc : $x_f^2 + K_A c^0 V x_f - K_A c c^0 V^2 = 0$

On ne retient pour x_f que la valeur positive :

$$x_f = \frac{-K_A c^0 V + \sqrt{(K_A c^0 V)^2 + 4K_A c c^0 V^2}}{2} = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

e. Le système chimique contient donc finalement $x_f = 2,6 \times 10^{-5}$ mol d'ions oxonium et benzoate, ainsi que $cV - x_f = 5,3 \times 10^{-4}$ mol d'acide benzoïque.

Son pH final est tel que $pH = -\log\left(\frac{x_f}{Vc^0}\right) = 2,9$.

f. τ_f est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal : $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = 4,6 \%$. La réaction de l'acide benzoïque avec l'eau est donc très limitée.

4. a. D'après la loi de Kohlrausch, la solution d'acide benzoïque contenant des ions benzoate et oxonium :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} + \lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-} \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}$$

$$\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-}) \times \frac{x_f}{V} \text{ d'après 3b. Donc } \sigma = a \frac{x_f}{V}$$

b. D'après **3c**, $K_A = \frac{x_f^2}{(cV - x_f)c^0V}$

donc $K_A = \frac{\left(\frac{\sigma V}{a}\right)^2}{\left(cV - \frac{\sigma V}{a}\right)c^0V} = \frac{\left(\frac{\sigma}{a}\right)^2}{\left(c - \frac{\sigma}{a}\right)c^0} = \frac{\sigma^2}{a^2cc^0 - a\sigma c^0}$

$$K_A = \frac{\frac{\sigma^2}{c}}{a^2c^0 - a\frac{\sigma}{c}c^0} \quad \text{soit } \frac{\sigma^2}{c} = -K_Aac^0\frac{\sigma}{c} + K_Aa^2c^0$$

Le coefficient directeur de la droite est donc égal à $-K_Aac^0$, tandis que son ordonnée à l'origine est $K_Aa^2c^0$.

On a donc :

$$a = -\frac{K_Aa^2c^0}{-K_Aac^0} = \frac{5,81 \times 10^{-8}}{1,52 \times 10^{-6}} = 38,2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{et } K_A = \frac{1,52 \times 10^{-6}}{38,2 \times 10^{-3}} = 3,98 \times 10^{-5}.$$

À 25 °C, $K_A = 10^{-\text{p}K_A} = 6,46 \times 10^{-5}$ donc la constante d'acidité augmente avec la température.