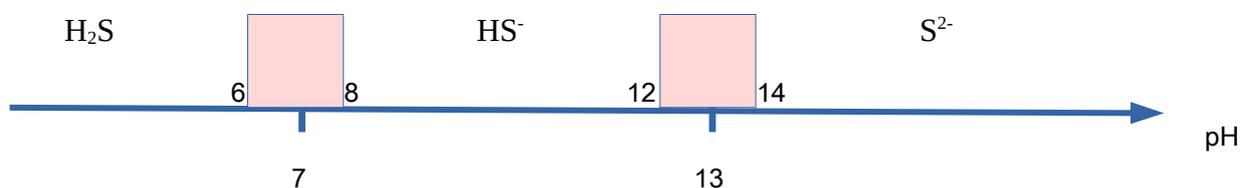
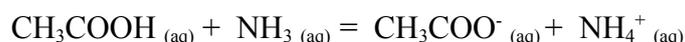


Correction Exercices acide/base C6.

EXERCICE 1-Établir un diagramme de prédominance



EXERCICE 2-Calcul d'une constante d'équilibre



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]}$$

$$\text{p}K_{\text{A}1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$

$$K_{\text{A}1} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{-4,8}$$

$$\text{p}K_{\text{A}2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

$$K_{\text{A}2} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-9,2}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = K_{\text{A}1} / K_{\text{A}2}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$K = 10^{4,4} = 2,5 \cdot 10^4$$

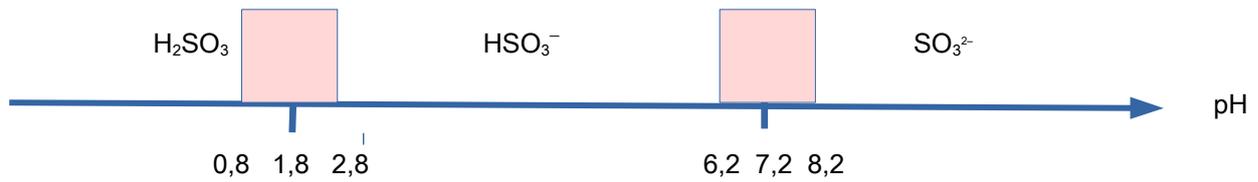
EXERCICE 3-Les courbes de distribution

1 Les différentes formes basiques issues du diacide sulfureux sont évidemment HSO₃⁻ et SO₃²⁻. Plus une forme est protonée (porteuse de protons H⁺), plus elle est dominante à bas pH. On en déduit que la courbe en traits pointillés bleus est associée à H₂SO₃, celle en trait plein vert à HSO₃⁻ et celle en traits alternés rouge à SO₃²⁻.

2 D'après la relation de Henderson ($\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \right)$), le pH est égal au pK_A du couple lorsque les deux formes acide et basique coexistent en même proportion.

Par lecture graphique, on en déduit

$$\text{p}K_{\text{A}}(\text{H}_2\text{SO}_3 / \text{HSO}_3^-) = 1,8 \text{ et } \text{p}K_{\text{A}}(\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}) = 7,2$$



4

Compte tenu des courbes de distribution, la concentration en forme la plus basique SO_3^{2-} est négligeable à $\text{pH} = 2,5$.

On lit sur les courbes qu'à ce pH (verticale au niveau de $\text{pH} = 2,5$)

les proportions valent $\text{pHSO}_3^- = 82\%$ (courbe verte) et $\text{pH}_2\text{SO}_3 = 18\%$ (courbe bleue).

d'où on déduit les concentrations,

$$[\text{HSO}_3^-] = 0,82c_0 = 0,82 \times 2,0 \times 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } [\text{H}_2\text{SO}_3] = 0,18c_0 = 0,18 \times 2,0 \times 10^{-3} = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

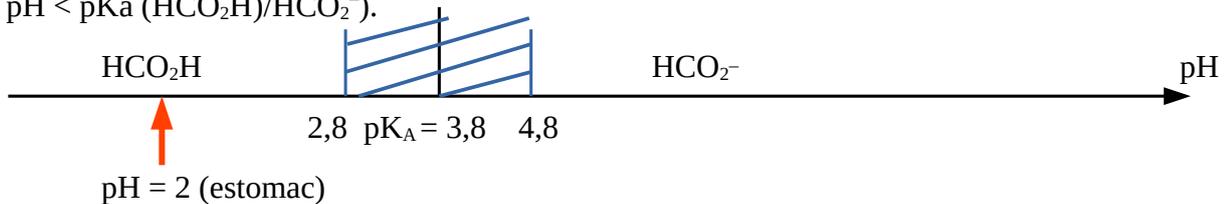
EXERCICE 4

1.1. L'acide formique est un acide selon Brønsted car il peut céder un proton H^+ suivant la demi-équation : $\text{HCO}_2\text{H} = \text{H}^+ + \text{HCO}_2^-$

1.2. L'acide formique réagissant avec l'eau des tissus, l'équation de la réaction chimique à l'origine des brûlures est : $\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{HCO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+$ (c'est un équilibre car l'acide formique est un acide faible : $0 < \text{pK}_A = 3,8 < 14$).

2. L'estomac du tamanoir

2.1. Dans l'estomac des tamanoirs ($\text{pH} = 2$) donc l'espèce prédominante est l'acide formique car $\text{pH} < \text{pK}_A$ ($\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$).



2.2.

Si l'acide formique était un acide fort, on pourrait écrire $\text{pH} = -\log c$ (car on aurait alors avec une réaction totale $[\text{H}_3\text{O}^+] = c$) avec c concentration en acide formique apporté.

Donc $c = 10^{-\text{pH}}$ soit $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ car $\text{pH} = 2$.

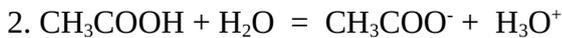
Cependant, l'acide formique est un acide faible : sa réaction avec l'eau n'est pas totale ; pour arriver à un pH aussi acide, la concentration en acide formique apporté doit être supérieure à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.3. Les tamanoirs se nourrissant presque exclusivement de fourmis, ils écrasent les fourmis dans leur bouche et c'est l'acide formique des fourmis qui permet leur propre digestion en maintenant le pH de l'estomac du tamanoir à une faible valeur.

EXERCICE 5

1. Si l'acide était fort, il serait totalement dissocié il donnerait CH_3COO^- et H_3O^+ et dans l'état final $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = c$ ce qui donnerait alors $\text{pH} = -\log c = -\log(2,0 \times 10^{-3}) = 2,7$.

Or le pH est supérieur à 2,7 ce qui signifie que la concentration en ions hydronium est inférieure à c ; l'acide n'est donc pas totalement dissocié ce n'est pas un acide fort.



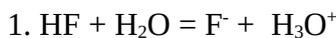
E.I.	c	∞	0	0
E.F.	$c - x_f$	∞	x_f	x_f

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = x_f = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,9} = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = c - x_f = 2,0 \times 10^{-3} - 1,26 \times 10^{-4} = 1,87 \times 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

$$K_A = \frac{([\text{CH}_3\text{COO}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f)}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = \frac{(1,26 \times 10^{-4})^2}{(1,87 \times 10^{-3})} = 8,5 \times 10^{-6}$$

EXERCICE 6



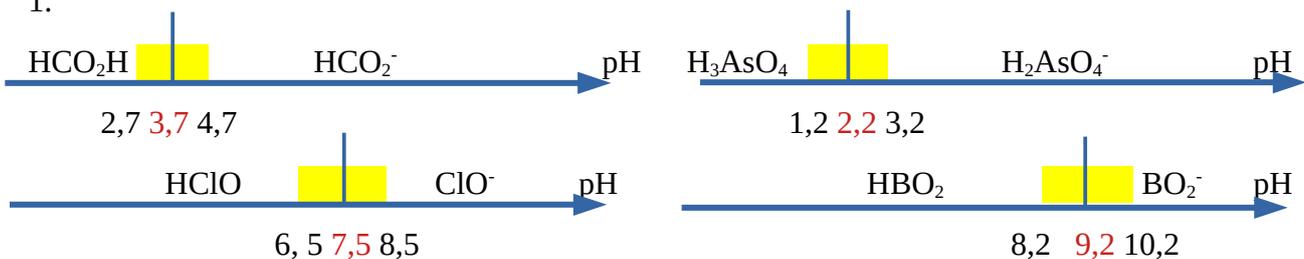
2. Relation d'Henderson: $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \right)$

	acide			=	base		
	HF	+	H_2O		F^-	+	H_3O^+
E.I.	c_1		∞		0		0
E.F.	$c_1 - x_f$		∞		x_f		x_f
	0,1-0,05 = 0,05				0,05		0,05

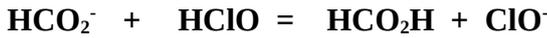
$$\text{pH} = 3,2 + \log \left(\frac{x_f}{(c_1 - x_f)} \right) = 3,2 .$$

EXERCICE 7

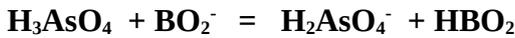
1.



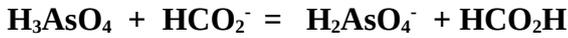
2. $K_A = \frac{[\text{base}].[H^+]}{[\text{acide}]}$ et $K_A = 10^{-pK_A}$



$K_a = \frac{([HCO_2H][ClO^-][H^+])}{([HCO_2^-][H^+][HClO])} = \frac{K_{A3}}{K_{A1}} = 10^{-(7,5-3,7)} = 10^{-3,8}$ $K_a = 1,6 \cdot 10^{-4}$



$K_b = \frac{([H_2AsO_4^-][H^+][HBO_2])}{([H_3AsO_4][BO_2^-][H^+])} = \frac{K_{A2}}{K_{A4}} = 10^{-(2,2-9,2)} = 10^{-7}$ $K_b = 1,0 \cdot 10^{-7}$



$K_c = \frac{([H_2AsO_4^-][H^+][HCO_2H])}{([H_3AsO_4][HCO_2^-][H^+])} = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10^{-(2,2-3,7)} = 10^{1,5}$ $K_c = 31,7$

EXERCICE 8

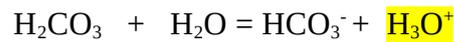
1.

$CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$ $K^\circ = [CO_2]_f / P_{CO_2f}$

$[CO_2]_f = P_{CO_2f} \times K^\circ = 3,37 \cdot 10^{-2} \cdot 35 \cdot 10^{-5} = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$



On met en présence H_2CO_3 et H_2O ; cependant la réaction favorisée est celle en sens inverse (gamma).



E.I. $c \quad \infty \quad 0 \quad 0$

E.F. $c - x_f \quad \infty \quad x_f \quad x_f$

$K = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} = K_{A1} = 10^{-pK_{A1}}$

$K = 10^{-6,4} = \frac{x_f^2}{(c - x_f)} = \frac{x_f^2}{(1,18 \cdot 10^{-5} - x_f)}$

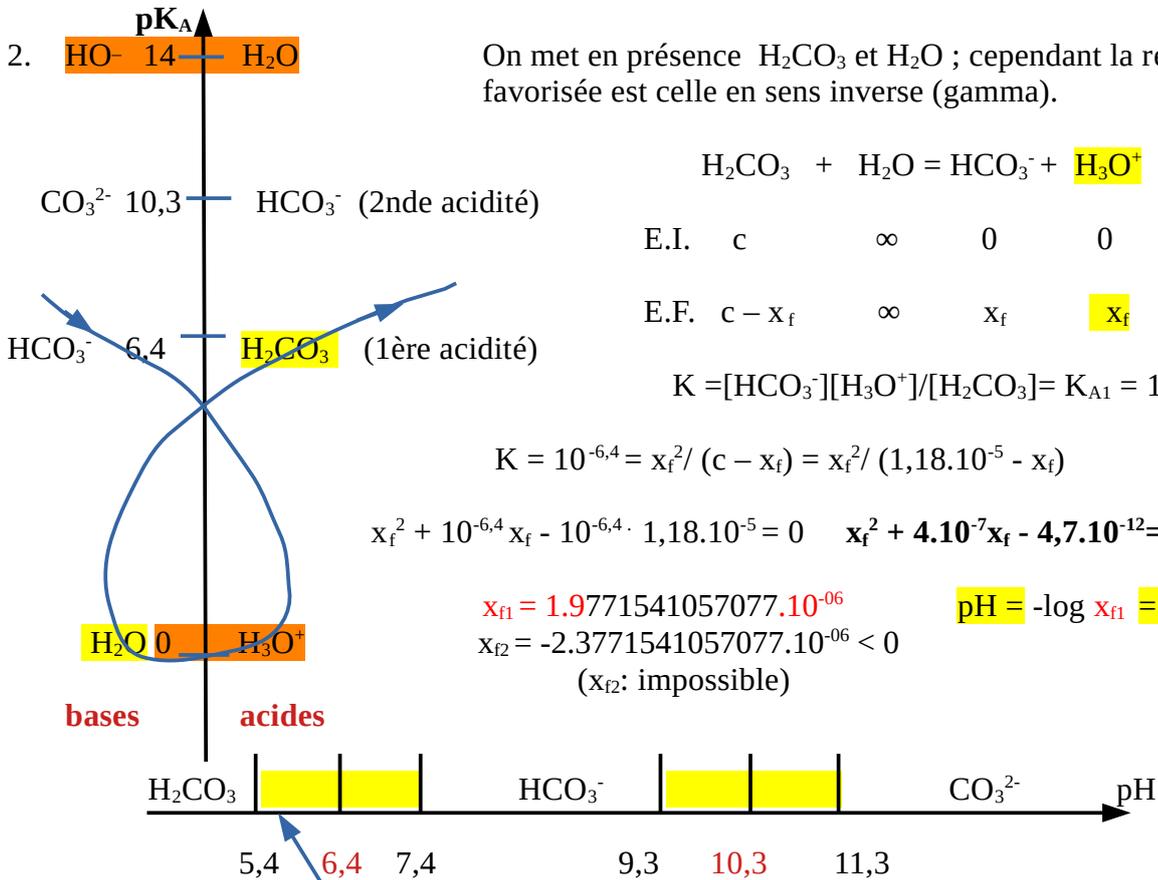
$x_f^2 + 10^{-6,4} x_f - 10^{-6,4} \cdot 1,18 \cdot 10^{-5} = 0$ $x_f^2 + 4 \cdot 10^{-7} x_f - 4,7 \cdot 10^{-12} = 0$

$x_{f1} = 1,9771541057077 \cdot 10^{-6}$

$pH = -\log x_{f1} = 5,7$

$x_{f2} = -2,3771541057077 \cdot 10^{-6} < 0$

(x_{f2} : impossible)



5,7 On n'a considéré que le premier couple H_2CO_3 / HCO_3^- dans les calculs. Cette hypothèse est vérifiée car d'après la valeur du pH obtenue, l'espèce CO_3^{2-} est négligeable.

3. Si PCO_2 augmente alors $CO_{2(aq)}$ augmente (eau de plus en plus acide) et le pH diminue.

4. Autres composés responsables des pluies acides : NO_2 , SO_2 .

