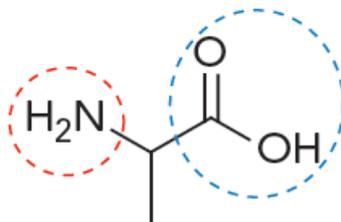


19 Établir le diagramme de prédominance d'un acide α -aminé

1. L'alanine porte un groupe **carboxyle** et un groupe **amine** :



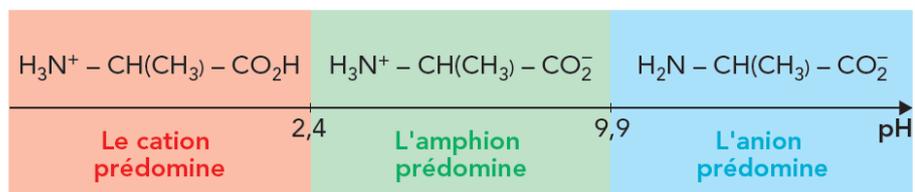
2. L'amphion formé a pour formule :
 $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO}_2^-$

qui peut se noter $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO}_2^-$

3. L'amphion appartient aux deux couples :

$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO}_2\text{H} / \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO}_2^-$
et $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO}_2^- / \text{H}_2\text{N} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO}_2^-$

4. Le diagramme de prédominance de l'alanine est :



21 Calculer le pH d'une solution de base forte

1. La dissolution de l'hydroxyde de sodium étant totale, l'équation de la réaction de dissolution s'écrit :



2. La stœchiométrie de la réaction indique qu'à l'état final on a :

$$[\text{HO}^-]_{\text{f}} = C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Le pH de la solution de base forte est alors :

$$\text{pH} = 14 + \log C = 14 + \log(5,0 \times 10^{-2}) = 12,7.$$

3. Si on dilue dix fois la solution S, on aura, dans la solution S' :

$$[\text{HO}^-]'_{\text{f}} = C = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d'où :

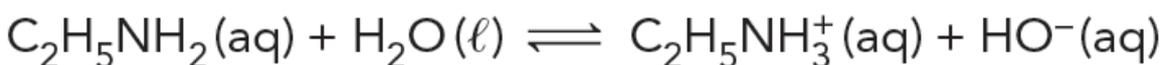
$$\text{pH} = 14 + \log C = 14 + \log(5,0 \times 10^{-3}) = 11,7.$$

26 Solution aqueuse d'éthanamine

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

Les couples mis en jeu sont :

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+(\text{aq})/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{O}(\ell)/\text{HO}^-(\text{aq})$,
donc l'équation de la réaction entre l'éthanamine et l'eau s'écrit :



2. $\text{pH} = 11,3$, donc :

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11,3} = 5,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (on garde deux chiffres significatifs).

3. On en déduit :

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{5,0 \times 10^{-12}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4. Voir le tableau d'avancement en fin de chapitre, p. 144.

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

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

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

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

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.

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

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

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log C = 14 - 2 = 12.$$

29 Dioxyde de carbone et pH de l'eau de mer

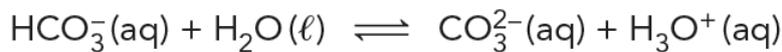
1. Les couples mis en jeu sont $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ et $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$, donc :



De l'expression de $K_{A1} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$, on peut déduire :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$$

2. Les couples mis en jeu sont $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ et $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$, donc :



De l'expression de $K_{A2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}$, on peut déduire :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}$$

3. a. $\text{p}K_{A1}$ correspond au croisement des deux dernières courbes.

En effet, en ce point, $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}$

donc :

$$\text{p}K_{A1} = 6,3.$$

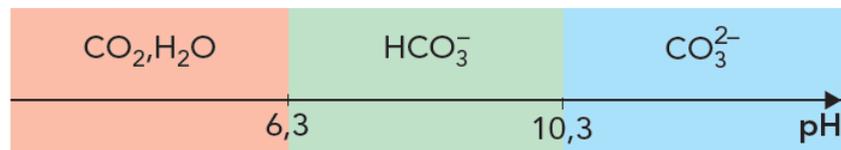
$\text{p}K_{A2}$ correspond au croisement des deux premières courbes.

En effet, en ce point, $[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}$

donc :

$$\text{p}K_{A2} = 10,3.$$

b. Le diagramme de prédominance des espèces $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\ell)$, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ est :



4. Si le pH diminue, la concentration en ions carbonate CO_3^{2-} va être encore plus faible qu'elle ne l'est déjà à $\text{pH} = 8,2$.

Cette diminution du pH a pour conséquence que la réaction, inverse de celle dont l'équation est écrite en 2, est favorisée. Elle peut entraîner ainsi la dissolution des coquilles de ces organismes.

31 L'eau distillée et son pH

1. L'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



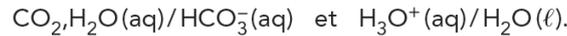
2. Le produit ionique de l'eau est :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot [\text{HO}^-]_f$$

3. À 25 °C, la valeur de K_e est :

$$K_e = 1,0 \times 10^{-7} \times 1,0 \times 10^{-7} = 1,0 \times 10^{-14}.$$

4. Les couples acido-basiques mis en jeu dans l'équation de la réaction entre le dioxyde de carbone dissous et l'eau sont :



5. La constante d'acidité K_A associée à la réaction précédente est :

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

De l'expression précédente, on déduit :

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

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

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

6. Si $\text{pH} = 5,7$:

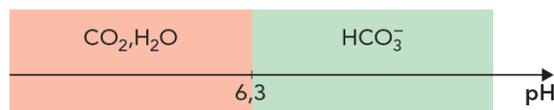
$$\log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} = \text{pH} - \text{p}K_A = 5,7 - 6,4 = -0,7.$$

$$\log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} < 0, \quad \text{donc} \quad \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} < 1,$$

$$\text{soit : } [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} > [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}$$

L'espèce prédominante dans cette eau distillée est donc $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$.

7. Le diagramme de prédominance des espèces $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ et $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ est :



8. Voir le tableau d'avancement en fin de chapitre, p. 144.

9. La stœchiométrie de la réaction et le tableau d'avancement conduisent à la relation :

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

Or, $\text{pH} = 5,7$, d'où :

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 10^{-5,7} = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

10. De la relation trouvée en 5, on déduit :

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} = 10^{-0,7}$$

$$\begin{aligned} \text{donc : } [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} &= \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{10^{-0,7}} = \frac{2,0 \times 10^{-6}}{2,0 \times 10^{-1}} \\ &= 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

11. Du tableau d'avancement, on déduit :

$$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} \cdot V = C \cdot V - x_f = C \cdot V - [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \cdot V$$

$$\begin{aligned} \text{d'où } C &= [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \\ &= 2,0 \times 10^{-5} + 2,0 \times 10^{-6} = 2,2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$