



11 bis quai de Turenne
44000 Nantes
02 40 20 33 20

Site internet : www.cours-galien.fr



"Le hasard ne favorise que les esprits préparés" Louis Pasteur

NOM :

VILLE :

Prénom :

Note sur : / 40

INTERNAT PHARMACIE

EXERCICE N°4

40 POINTS

Date : Samedi 21 mars 2009 & Dimanche 22 mars 2009



Exercice n°4

- 1 -



Question 1 : Quel est le pH d'une solution A constituée par $5 \cdot 10^{-4}$ moles d'acide aminé HA dans 50 mL d'eau sachant que HA est amphotère ($pK_{a1} = 2,34$; $pK_{a2} = 9,60$) ?

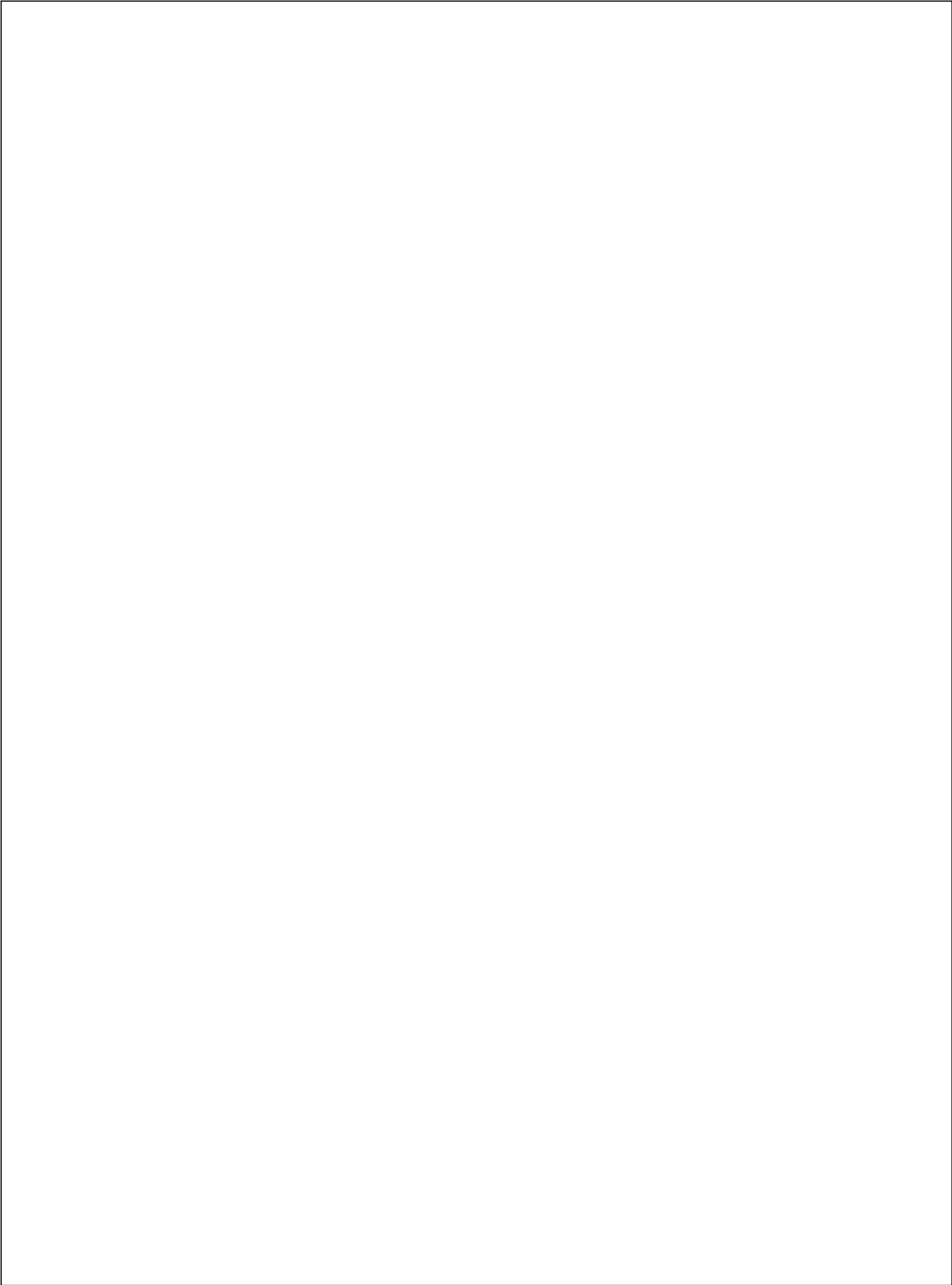
Question 2 : Quel est le pH d'une solution B d'acide chlorhydrique à 10^{-2} mol.L⁻¹ ?

Question 3 : On mélange A et 50 mL de B. Quel est le pH de la nouvelle solution obtenue ?

Empty rectangular box for the answer to the previous question.

Question 4 : On ajoute à cette dernière solution 10 mL de soude à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Quel est le pH obtenu ?

Empty rectangular box for the answer to Question 4.





11 bis quai de Turenne
44000 Nantes
02 40 20 33 20

Site internet : www.cours-galien.fr



"Le hasard ne favorise que les esprits préparés" Louis Pasteur

CORRECTION

INTERNAT PHARMACIE

EXERCICE N°4

PH

Date : Samedi 21 mars 2009 & Dimanche 22 mars 2009



Correction exercice n°4 : pH

- 1 -

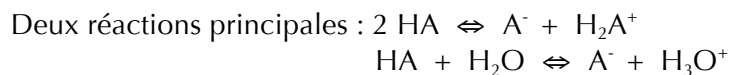


Question 1 : Quel est le pH d'une solution A constituée par $5 \cdot 10^{-4}$ moles d'acide aminé HA dans 50 mL d'eau sachant que HA est amphotère ($pK_{a1} = 2,34$; $pK_{a2} = 9,60$) ?

$$C = n / V$$

$$C = 5 \cdot 10^{-4} / 0,05$$

$$C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$



$$C = [\text{HA}] + [\text{A}^-] + [\text{H}_2\text{A}^+]$$

$pK_{a2} - pC > 1 \Rightarrow$ Hypothèse 1 : $[\text{A}^-]$ très négligeable devant $[\text{HA}]$

$pK_{b1} - pC > 1 \Rightarrow$ Hypothèse 2 : $[\text{H}_2\text{A}^+]$ très négligeable devant $[\text{HA}]$

$$C = [\text{HA}]$$

Electroneutralité des charges : $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_2\text{A}^+]$

$$\frac{K_{a2} \times [\text{HA}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{[\text{HA}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left(1 + \frac{C}{K_{a1}} \right) = K_{a2} \times C$$

$$\text{pH} = -\log \sqrt{\left(\frac{K_{a2} \times C}{1 + \frac{C}{K_{a1}}} \right)}$$

$$\text{pH} = -\log \sqrt{7,9 \cdot 10^{-13}}$$

$$\text{pH} = 6,05$$

Vérification des hypothèses : - Hypothèse 1 : $\text{pH} < pK_{a2} - 1$

- Hypothèse 2 : $\text{pH} > pK_{a1} + 1$



Question 2 : Quel est le pH d'une solution B d'acide chlorhydrique à 10^{-2} mol.L $^{-1}$?

C'est un acide fort, on a donc $\text{pH} = \text{pC}$

$$\text{pH} = -\log 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 2$$

Question 3 : On mélange A et 50 mL de B. Quel est le pH de la nouvelle solution obtenue ?

$$C = [\text{HA}] + [\text{A}^-] + [\text{H}_2\text{A}^+]$$

D'après les pH des solutions A ($\text{pH}=6,05$) et B ($\text{pH}=2$), on fait l'hypothèse de seconde acidité de l'amphotère négligeable.

$$C = [\text{HA}] + [\text{H}_2\text{A}^+]$$

Ce sont $5 \cdot 10^{-4}$ mol de HA issues de la solution A qui ont été apportées à la nouvelle solution.

$$\text{On a donc } C = n_{\text{HA}} / V_{\text{total}}$$

$$C = 5 \cdot 10^{-4} / 0.1$$

$$C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Réaction principale : $\text{H}_2\text{A}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{A}^+]}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}]}{C - [\text{HA}]}$$

Aussi $[\text{HA}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ car ils sont apportés en quantités égales dans la nouvelle solution ($5 \cdot 10^{-4}$ mol pour chacun)

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] - K_{a1} \times C = 0$$



Cela revient à résoudre une équation du second degré.

$$\text{Calcul du discriminant de l'équation : } \Delta = 1,1229 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{On a ainsi deux racines : } [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 3,01295 \cdot 10^{-3}$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = -7,58384 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log(3,01295 \cdot 10^{-3})$$

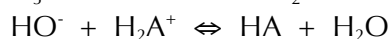
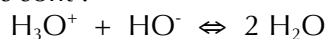
$$\text{pH} = 2,52$$

L'hypothèse de seconde acidité de l'amphotère négligeable est ensuite vérifiée : on a bien $\text{pH} < \text{pKa}_2 - 1$.

Question 4 : On ajoute à cette dernière solution 10 mL de soude à 0,05 mol.L⁻¹. Quel est le pH obtenu ?

Cela revient à ajouter $5 \cdot 10^{-4}$ mol de HO^- . Ces $5 \cdot 10^{-4}$ mol de soude vont réagir avec les $3 \cdot 10^{-4}$ mol de H_3O^+ (car $\text{pH} = 2,52$) et $2 \cdot 10^{-4}$ mol de H_2A^+ (car $[\text{H}_2\text{A}^+] = C - [\text{H}_3\text{O}^+]$). La soude n'est donc pas en quantité suffisante pour agir sur HA.

Les deux réactions principales sont :



Il y a donc $2 \cdot 10^{-4}$ mol d'HA produits lors du mélange. Or on avait déjà $3 \cdot 10^{-4}$ mol d'HA dans la solution ($[\text{HA}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$). Ainsi après mélange, la quantité totale de HA dans la solution est de $5 \cdot 10^{-4}$ mol.

On se retrouve alors dans la même situation que pour le calcul du pH de la solution A à un facteur de dilution près.

$$C = n_{\text{HA}} / V_{\text{total}}$$

$$C = 5 \cdot 10^{-4} / 0,110$$

$$C = 4,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Calcul du pH : } \text{pH} = -\log \sqrt{\left(\frac{\text{Ka}_2 \times C}{1 + \frac{C}{\text{Ka}_1}} \right)}$$

$$\text{pH} = -\log \sqrt{5,7 \cdot 10^{-13}}$$

$$\text{pH} = 6,12$$

Les hypothèses de la question 1 sont également vérifiées.

