

EXERCICE N°1 :

1°) a- La dilution en 1/10 d'une solution d'acide fort augmente le pH d'une unité or on a :

$$\Delta \text{pH}_1 = 2,3 - 1,3 = 1$$

⇒ L'acide A₁ est un acide fort.

$$\Delta \text{pH}_2 = \Delta \text{pH}_3 = 3,8 - 3,3 = 0,5$$

b- Déterminer la concentration de la base utilisée aux cours des dosages.

Valeur de C₁ : Le pH de (S₁) est donné par la relation $\text{pH} = -\log C_1$

$$\Leftrightarrow C_1 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,3} = 0,05 \text{ mol. L}^{-1} \Rightarrow C_1 = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}$$

Valeur de C_B : a l'équivalence du dosage de l'acide fort A₁ par la soude qui est une base forte on a :

$$C_A V_A = C_B V_{BE} \Leftrightarrow C_1 V_A = C_B V_{BE} \Leftrightarrow C_B = \frac{C_1 V_A}{V_{BE}} = \frac{0,05 \times 20 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-3}} = 0,25 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$C_B = 0,25 \text{ mol. L}^{-1}$$

2°) a- Déterminer les valeurs des concentrations molaire C₂ et C₃.

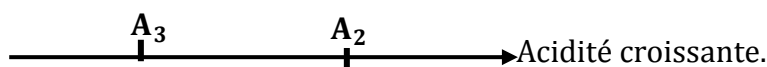
a l'équivalence du dosage on a : $C_A V_A = C_B V_{BE} \Leftrightarrow C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A}$

$$\text{Pour l'acide A}_2 \text{ on a : } C_2 = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} = \frac{0,25 \times 4 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0,05 \text{ mol. L}^{-1} \Rightarrow C_2 = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\text{Pour l'acide A}_3 \text{ on a : } C_3 = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} = \frac{0,25 \times 20 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-3}} = 0,25 \text{ mol. L}^{-1} \Rightarrow C_3 = 0,25 \text{ mol. L}^{-1}$$

b- A même pH, l'acide le plus fort (ou la base la plus forte) est celui (ou celle) qui a le τ_f le plus grand donc la concentration la plus petite.

Or on a $\text{pH}_2 = \text{pH}_3 = 3,3$ et on a aussi $C_2 < C_3$ donc l'acide A₂ est plus fort A₃



3°) a- A₂ et A₃ sont deux acides faibles donc $V_B = 2 \text{ mL} = \frac{1}{2} V_{BE}$ on a $\text{pH} = \text{pK}_a$

On a la relation $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$ Il vient donc $\text{pK}_a - \log C = 2\text{pH} \Leftrightarrow \text{pK}_a = 2\text{pH} + \log C$

On obtient alors pour l'acide A₂ : $\text{pK}_{a_2} = 2\text{pH}_2 + \log C_2 = 2 \times 3,3 + \log 0,05 = 5,29$

$$\text{A}_2 : \text{pK}_{a_3} = 2\text{pH}_3 + \log C_3 = 2 \times 3,3 + \log 0,25 = 5,99$$

b- La dilution d'un acide fort (cas se l'acide A₁) fait augmenté son pH par contre la dilution modérer augmente légèrement le pH des solutions obtenues a la demi équivalence.

Les solutions obtenus a la demi équivalence des dosages des acides faibles A₂ et A₃ sont des solutions tampons donc la dilution modérer ne modifie pas le pH de ces solutions



c- L'acide le plus fort est celui qui a le pK_a le plus petit. Or d'après ce qui précède on a :

$$pK_{a_2} = 5,29 < pK_{a_3} = 5,99 \text{ Donc l'acide } A_2 \text{ est plus fort que l'acide } A_3$$

EXERCICE N°2 :

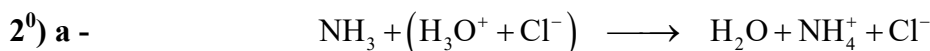
1⁰) a - * Chacune des courbes (1) et (2) admet deux points d'inflexion. Donc les deux bases utilisées sont faibles.

Ou bien : * Pour une base forte de concentration molaire $C_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $pH = 14 + \log C_B = 12$.

Les pH initiaux des solutions (S_1) et (S_2) sont inférieurs à 12. Donc les deux bases utilisées sont faibles.

Ou bien : * Les pH à l'équivalence pH_{E_1} et pH_{E_2} sont inférieurs à 7. Donc les deux bases utilisées sont faibles.

b - Graphiquement on a : $pK_{a_1} = 9,20$ et $pK_{a_2} = 9,90$.



b - A l'équivalence, on obtient une solution de sel $(NH_4^+ + Cl^-)$. L'ion Cl^- est indifférent, il ne réagit pas avec l'eau. L'ion NH_4^+ est l'acide conjugué de la base faible NH_3 , c'est donc un acide faible et il réagit avec l'eau : $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$. La solution obtenue à l'équivalence a donc un caractère acide et $pH_{E_1} < 7$.

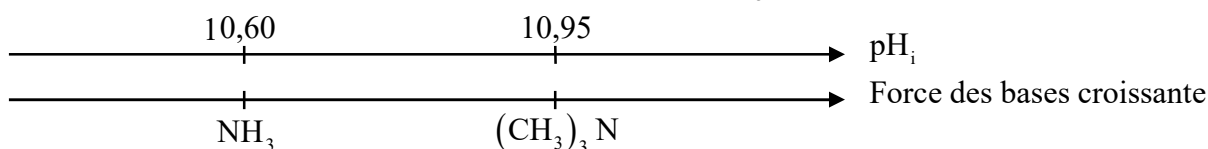
A l'équivalence :

$$n(H_3O^+)_{\text{ajouté}} = n(NH_3)_{\text{initial}} \rightarrow C_A \cdot V_{AE} = C_{B1} \cdot V_B \xrightarrow{C_A = C_{B1}} V_{AE} = V_B \text{ et } V_{AE} = 20 \text{ mL}.$$

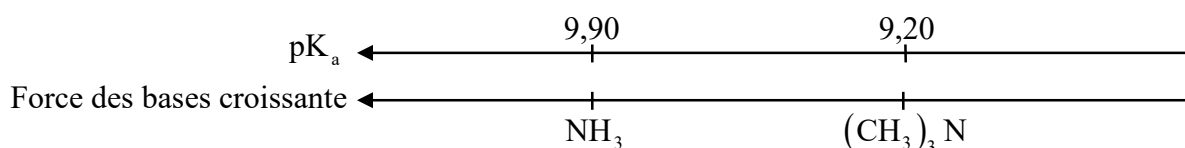
$$\text{Or : } n(NH_4^+)_{\text{formé}} = n(H_3O^+)_{\text{ajouté}} = C_A \cdot V_{AE} \rightarrow C(NH_4^+)_E = \frac{C_A \cdot V_{AE}}{V_B + V_{AE}} \text{ et } pH_{E1} = \frac{1}{2} pK_{a1} - \frac{1}{2} \log \left(\frac{C_A \cdot V_{AE}}{V_B + V_{AE}} \right).$$

$$A.N : pH_{E1} = \frac{1}{2} \cdot 9,20 - \frac{1}{2} \cdot \log \left(\frac{10^{-2} \cdot 20}{20 + 20} \right) \text{ et } pH_{E1} = 5,75.$$

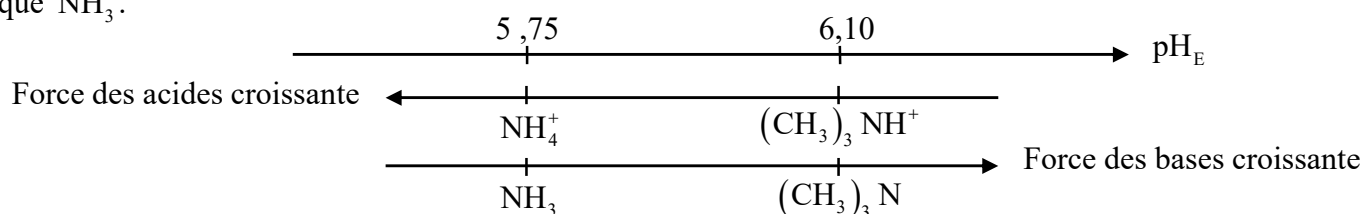
3⁰) * 1^{er} élève : A même concentration, une base est d'autant plus forte que le pH de sa solution aqueuse est plus grand. $C_{B1} = C_{B2}$ et $pH_1(S_1) < pH_1(S_2)$ donc la base $(CH_3)_3 N$ est plus forte que NH_3 .



* 2^{eme} élève : Une base est d'autant plus forte que le pK_a du couple correspondant est plus grand.



* 3^{eme} élève : Une base est d'autant plus forte que son acide conjugué est plus faible. A même concentration, un acide est d'autant plus fort que le pH de sa solution aqueuse est plus petit. Pour le même volume de base V_B et à l'équivalence : $C(NH_4^+)_E = C((CH_3)_3 NH^+)_E$ et $pH_{E1} < pH_{E2}$ donc la base $(CH_3)_3 N$ est plus forte que NH_3 .



4⁰) Dilution de la solution (S₂) : $C'_{B2} = \frac{C_{B2} \cdot V_B}{V_B + V_e}$. A l'équivalence on aura :

$$n(H_3O^+)_{ajouté} = n((CH_3)_3N)_{initial} \rightarrow C_A \cdot V_{AE} = C'_{B2} \cdot (V_B + V_e) = C_{B2} \cdot V_B \xrightarrow{C_A = C_{B2}} V_{AE} = V_B \text{ et } V_{AE} = 20 \text{ mL}$$

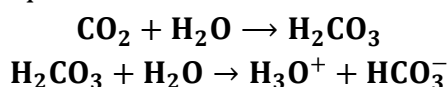
$$n((CH_3)_3NH^+)_{formé} = n(H_3O^+)_{ajouté} = C_A \cdot V_{AE} \rightarrow C((CH_3)_3NH^+)_E = \frac{C_A \cdot V_{AE}}{V_B + V_{AE} + V_e}$$

$$\text{et } pH'_{E2} = \frac{1}{2} pK_{a2} - \frac{1}{2} \log \left(\frac{C_A \cdot V_{AE}}{V_B + V_{AE} + V_e} \right) \cdot A.N : pH'_{E2} = \frac{1}{2} \cdot 9,90 - \frac{1}{2} \log \left(\frac{10^{-2} \cdot 20}{20 + 20 + 40} \right) \text{ et } pH'_{E2} = 6,25.$$

EXERCICE N°3 : Documentaire : la régulation du pH du sang

1^o) Lorsque le pH descend à 7,0, le sang est faiblement, basique car à 37°C, $pK_e = 13,6$. $pH_{\frac{1}{2}} = 6,8$

2^o) Le couple $CO_{2dissous}/HCO_3^-$ ion hydrogénocarbonate participe à une réaction acide base avec le couple H_3O^+/H_2O , l'équation chimique de la réaction :



3^o) Lorsque le pH du sang du sang descend à 7,0 c'est la mort par le coma donc on a :

$$pH = 7 = pK_a + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]_{dissous}} = 6,1 + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]_{dissous}} \Leftrightarrow \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]_{dissous}} = 10^{7-6,1} = 10^{0,9} = 7,94$$

4^o) Les deux processus permettant d'ajuster le pH du sang sont :

- Par les poumons de la concentration $[CO_2]_{dissous}$ en acide volatil à sa valeur normale par un contrôle cérébral de la concentration en dioxyde de carbone soit : $1,2 \pm 0,1 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$.

- Par un ajustement par les reins de la concentration en acide, fixe à sa valeur normale par un contrôle de la concentration en ion hydrogénocarbonate. Pour un pH normal ($pH = 7,40 \pm 0,02$), la concentration en ion hydrocarbonate HCO_3^- est égale à $24 \pm 3 \text{ mmol}$.

EXERCICE N°4 :

1^o) a - A_1H est un acide fort $\rightarrow [H_3O^+]_1 = C_1 \rightarrow 10^{-pH_1} = C_1$. A.N : $C_1 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

b - A_2H est un acide faible $\rightarrow [H_3O^+]_2 < C_2 \rightarrow 10^{-pH_2} < C_2 \xrightarrow{\frac{pH_2 = pH_1}{10^{-pH_1} = C_1}} C_1 < C_2$.

2^o) a - $A_2H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A_2^-$



Les entités chimiques présentes en solution aqueuse sont : A_2H , H_3O^+ , A_2^- et OH^- .

$$\tau_f = \frac{y_f}{y_{\max}} \xrightarrow{y_{\max} = C_2} \tau_f = \frac{y_f}{C_2}.$$

La loi de l'électro neutralité s'écrit : $[H_3O^+] = [A_2^-] + [OH^-]$

$$\rightarrow [A_2^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \xrightarrow{\text{la solution étant acide } [H_3O^+] \gg [OH^-]} [A_2^-] \approx [H_3O^+] \xrightarrow{\frac{[A_2^-] = y_f}{[H_3O^+] = 10^{-pH_2}}} y_f = 10^{-pH_2}.$$

$$\text{donc : } \tau_f = \frac{10^{-pH_2}}{C_2}.$$



$$\mathbf{b} - K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[A_2^-]}{[A_2H]} \rightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].y_f}{C_2 - y_f}$$

$$\tau_f = \frac{y_f}{C_2} \rightarrow y_f = \tau_f.C_2 \text{ donc } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].\tau_f.C_2}{C_2 - \tau_f.C_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].\tau_f.C_2}{C_2(1 - \tau_f)} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].\tau_f}{(1 - \tau_f)} \xrightarrow{[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}_2}} K_a = \frac{10^{-\text{pH}_2}.\tau_f}{(1 - \tau_f)}.$$

$$\mathbf{c} - \text{L'acide est faiblement dissocié} \rightarrow \tau_f \ll 1 \text{ donc : } K_a = 10^{-\text{pH}_2}.\tau_f$$

$$\text{or on a : } \tau_f = \frac{10^{-\text{pH}_2}}{C_2} \rightarrow K_a = \frac{10^{-2.\text{pH}_2}}{C_2} \rightarrow 10^{-2.\text{pH}_2} = K_a.C_2 \rightarrow -2.\text{pH}_2 = \log K_a + \log C_2$$

$$\rightarrow 2.\text{pH}_2 = -\log K_a - \log C_2 = \text{p}K_a - \log C_2 \text{ et } \text{pH}_2 = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_2).$$

$$\mathbf{3^0) a} - \log C_2 = \text{p}K_a - 2\text{pH}_2 \rightarrow C_2 = 10^{\text{p}K_a - 2\text{pH}_2}. \text{ A.N: } C_2 = 10^{4,8-2.3} = 10^{-1,2} \text{ et } C_2 = 6,31.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\mathbf{b} - * [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}_2}. \text{ A.N: } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$* [\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}_2 - \text{p}K_e}. \text{ A.N: } [\text{OH}^-] = 10^{3-14} \text{ et } [\text{OH}^-] = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$* [A_2^-] = y_f = [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow [A_2^-] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$* [A_2H] = C_2 - y_f \rightarrow [A_2H] = C_2 - [A_2^-]. \text{ A.N: } [A_2H] = 63,1.10^{-3} - 10^{-3} \text{ et } [A_2H] = 6,21.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\mathbf{4^0) a} - * \text{ Pour la solution (S'_1) :}$$

$$\text{pH}'_1 = -\log C'_1 = -\log \frac{C_1}{n} = -\log C_1 + \log n \rightarrow \text{pH}'_1 = \text{pH}_1 + \log n$$

$$* \text{ Pour la solution (S'_2) :}$$

$$\text{pH}'_2 = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C'_2) = \frac{1}{2}\left(\text{p}K_a - \log \frac{C_2}{p}\right) = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_2 + \log p) = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_2) + \frac{1}{2}\log p \rightarrow \text{pH}'_2 = \text{pH}_2 + \frac{1}{2}\log p$$

$$* \text{pH}'_1 = \text{pH}'_2 \rightarrow \text{pH}_1 + \log n = \text{pH}_2 + \frac{1}{2}\log p \xrightarrow{\text{pH}_1 = \text{pH}_2} \log n = \frac{1}{2}\log p.$$

$$\mathbf{b} - \text{pH}'_1 = \text{pH}_1 + \log n \rightarrow \log n = \text{pH}'_1 - \text{pH}_1 \text{ et } n = 10^{\text{pH}'_1 - \text{pH}_1}. \text{ A.N: } n = 10^{4-3} \text{ et } n = 10.$$

$$\mathbf{5^0) a} - \text{pH}'''_1 = \text{pH}_1 + \log n \xrightarrow{n=10} \text{pH}'''_1 = 3 + \log 10 \text{ et } \text{pH}'''_1 = 4.$$

$$\text{pH}'''_2 = \text{pH}_2 + \frac{1}{2}\log p \xrightarrow{p=10} \text{pH}'''_2 = 3 + \frac{1}{2}\log 10 \text{ et } \text{pH}'''_2 = 3,5.$$

$$\mathbf{b} - \text{pH}'_1 = \text{pH}_1 + \log n \rightarrow \log n = \text{pH}'_1 - \text{pH}_1 \text{ et } n = 10^{\text{pH}'_1 - \text{pH}_1}. \text{ A.N: } n = 10^{4-3} \text{ et } n = 10.$$

$$\mathbf{5^0) a} - \text{pH}'''_1 = \text{pH}_1 + \log n \xrightarrow{n=10} \text{pH}'''_1 = 3 + \log 10 \text{ et } \text{pH}'''_1 = 4.$$

$$\text{pH}'''_2 = \text{pH}_2 + \frac{1}{2}\log p \xrightarrow{p=10} \text{pH}'''_2 = 3 + \frac{1}{2}\log 10 \text{ et } \text{pH}'''_2 = 3,5.$$

$$\mathbf{b} - \Delta\tau_f = \tau''_f - \tau_f = \frac{10^{-\text{pH}'_2}}{C_2} - \frac{10^{-\text{pH}_2}}{C_2} \xrightarrow{C_2 = \frac{C_2}{10}} \Delta\tau_f = \frac{1}{C_2}(10.10^{-\text{pH}'_2} - 10^{-\text{pH}_2})$$

$$\text{A.N: } \Delta\tau_f = \frac{1}{6,31.10^{-2}}(10.10^{-3,5} - 10^{-3}) \text{ et } \Delta\tau_f = 3,43.10^{-2}.$$

