

3 – RÉACTIONS ACIDOBASIQUES

Plan du chapitre

1 Acido-basicité en solution aqueuse	3
1.1 Couple acide-base	3
1.2 Réaction acido-basique	4
1.3 Autoprotolyse de l'eau	4
1.4 pH d'une solution	5
1.5 Constante d'acidité	7
1.6 Diagramme de prédominance et diagramme de distribution	8
1.7 Cas des acides aminés	11
2 Étude des réactions acido-basiques en solution	14
2.1 Réaction des acides et des bases avec l'eau	14
2.2 Réaction impliquant deux couples quelconques	18
3 Solution tampon	20
3.1 Définition d'une solution tampon	20
3.2 Préparation d'une solution tampon	21
4 Titrages acido-basiques	21
4.1 Définition et suivi d'un titrage	21
4.2 Titrages pH-métriques	22
4.3 Indicateur coloré	23
Exercices	24
Travaux dirigés	29

Programme officiel – Premier semestre – **Thème C – constitution et transformations de la matière**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<p>C.2.2. Application aux transformations modélisées par des réactions acide-base</p> <p>Couple acide-base. Constante d'acidité K_a d'un couple, constantes d'acidité des couples acide-base de l'eau.</p>	<p>Reconnaître un couple acide-base. Écrire l'équation de la réaction associée à la constante d'acidité d'un couple donné.</p>
<p>pH, diagramme de prédominance, diagramme de distribution ; tracé et exploitation. Application aux acides aminés ; point isoélectrique.</p>	<p>Extraire les valeurs de constantes d'acidité de courbes de distribution et de diagramme de prédominance. Capacité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couples acide-base, et déterminer la valeur du point isoélectrique d'un acide aminé.</p>
<p>Réaction acide-base ; relation entre la constante thermodynamique d'équilibre et les constante d'acidité des couples mis en jeu.</p>	<p>Reconnaître une réaction acido-basique à partir de son équation. Écrire l'équation de la réaction acide-base modélisant une transformation en solution aqueuse et déterminer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre.</p>
<p>Mise en solution d'un acide ou d'une base dans l'eau, modèle des acides et bases forts, des acides et des bases faibles. Exemples usuels d'acides et de bases : nom, formule et caractère faible ou fort des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, éthanoïque, du dioxyde de carbone aqueux, de la soude, la potasse, l'ion hydrogénocarbonate, l'ion carbonate, l'ammoniac.</p>	<p>Identifier le caractère fort ou faible d'un acide ou d'une base à partir d'informations fournies (pH d'une solution de concentration donnée, espèces présentes dans l'état final, constante d'acidité K_a). Citer l'influence de la constante d'acidité et de la concentration de l'acide ou de la base sur le taux d'avancement de la réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau.</p>
<p>Exploitation de diagrammes de prédominance et état final d'un système.</p>	<p>Extraire les données thermodynamiques pertinentes de tables pour étudier un système en solution aqueuse. Utiliser les diagrammes de prédominance pour identifier des espèces incompatibles ou prévoir la nature des espèces majoritaires. Déterminer la composition d'un système dans l'état final pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique, en simplifiant éventuellement les calculs à l'aide d'hypothèses adaptées. Mettre en œuvre une réaction acide-base pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.</p>
<p>Solution tampon.</p>	<p>Citer les propriétés d'une solution tampon, et les relier à sa composition. Citer des couples acide-base jouant un rôle de tampon dans des systèmes biologiques ou géologiques.</p>

Protégé par la licence Creative Commons
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

1 Acido-basicité en solution aqueuse

1.1 Couple acide-base

Acide de Brønsted et base de Brønsted

Un **acide de Brønsted** est un **donneur de H^+** , c'est-à-dire susceptible de libérer un proton H^+ .
Une **base de Brønsted** est un **accepteur de H^+** , c'est-à-dire susceptible de capter un proton H^+ .

Couple acide base

Par libération d'un H^+ , l'acide HA est converti en sa **base conjuguée** A^- . Inversement par capture d'un H^+ , la base A^- est convertie en son **acide conjugué** HA.

HA et A^- forment un **couple acide-base** : $HA = A^- + H^+$.

Quelle est la base conjuguée de ...

- l'acide sulfurique H_2SO_4
- l'acide phosphorique H_3PO_4
- l'acide chlorhydrique HCl
- l'ion ammonium NH_4^+

Quelle est l'acide conjugué de ...

- l'ion hydroxyde HO^-
- l'ammoniac NH_3
- l'ion carbonate CO_3^{2-}

Application 1 : donner la base conjuguée de ...

- l'acide perchlorique $HClO_4$
- l'éthanol C_2H_5OH
- l'acide bromhydrique HBr
- l'acide nitrique HNO_3
- l'acide éthanoïque CH_3CO_2H

Donner l'acide conjugué de ...

- l'ion borate BO_2^-
- l'ion hydrogénosulfite HSO_3^- .
- l'ion sulfure S^{2-}
- l'ion phosphate PO_4^{3-}
- la méthanimine CH_3NH_2
- l'ion fluorure F^-

Ampholyte

Un **ampholyte** (ou une **espèce amphotère**) est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple. Il peut se comporter soit en acide soit en base.

Donner les couples des ampholytes suivants.

- eau H_2O
- ion hydrogénocarbonate HCO_3^-
- ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-}

Application 2 : dans quels couples les ampholytes suivants sont-ils impliqués ?

- ion dihydrogénophosphate H_2PO_4^-
- ion hydrogénéocitrate $\text{HO}_2\text{C} - \text{CO}_2^-$
- l'ion hydrogénosulfure HS^-

1.2 Réaction acido-basique

En solution aqueuse, l'ion H^+ a une durée de vie très courte. La libération d'un H^+ par un acide est *immédiatement* suivie par sa capture par une base.

Réaction entre un acide et une base

En solution aqueuse, les ions H^+ sont échangés entre un acide HA et une base B^- :



Écrire la réaction acido-basique ...

- entre l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et l'ion hydroxyde HO^-
- entre l'ammoniac NH_3 et l'ion oxonium H_3O^+
- entre l'acide phosphorique H_3PO_4 et l'eau

Application 3 : écrire la réaction acido-basique ...

- entre l'acide perchlorique HClO_4 et l'ion borate BO^{2-}
- entre l'acide propanoïque et l'ammoniac
- entre l'acide nitrique HNO_3 et l'acide éthanoïque

1.3 Autoprotolyse de l'eau

En solution aqueuse, il est impératif de prendre en compte le solvant lorsqu'on fait de l'acido-basicité car l'eau a des propriétés acido-basiques.

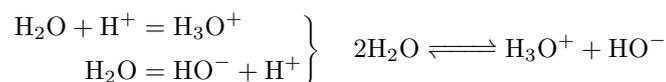
Couples acide-base de l'eau

L'eau est la base du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$, avec H_3O^+ l'ion **oxonium**.

L'eau est l'acide du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$, avec HO^- l'ion **hydroxyde**.

Autoprotolyse de l'eau

L'eau réagit sur elle-même selon la réaction d'**autoprotolyse** de l'eau, qui a toujours lieu en solution aqueuse :



Produit ionique de l'eau

La constante d'équilibre de cette réaction s'appelle le **produit ionique de l'eau** noté K_e . À l'équilibre en solution aqueuse, la relation suivante est **toujours vérifiée** :

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = K_e} \quad \text{avec } K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

K_e et $\text{p}K_e$

En chimie, p est l'opérateur $-\log$, avec \log le logarithme décimal.
On note $\text{p}K_e = -\log K_e$, soit $\text{p}K_e = 14$ à 25°C .

1.4 pH d'une solution

1.4.1 Définition

L'acidité d'un milieu est reliée à la quantité de protons H^+ disponibles dans le milieu. Les protons réagissent souvent très rapidement avec de nombreux groupes fonctionnels organiques, et de nombreux composés inorganiques. L'acidité gouverne un grand nombre de phénomènes, parmi lesquels :

- la précipitation
- l'oxydoréduction
- la catalyse, y compris enzymatique
- etc

Protons et ions oxonium

En solution aqueuse, les protons H^+ se trouvent en fait sous forme d'ions oxonium H_3O^+ , parfois notés $\text{H}_{(\text{aq})}^+$, car tout proton libre dans l'eau réagit avec H_2O .

Attention ! Dans certains domaines de la chimie, on écrit H^+ ce qui est en réalité H_3O^+ .

Mesure de l'acidité

Par définition, le pH d'une solution est :

$$\boxed{\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}} \quad \text{avec } C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

En omettant C° , ceci est équivalent à : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Domaine de validité de la formule

Cette définition du pH est valable pour des solutions « assez diluées », en pratique tant que :
 $[\text{H}_3\text{O}^+] \leq 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-] \leq 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Application 4 : domaine de validité de la formule du pH

Montrer que la condition $[\text{H}_3\text{O}^+] \leq 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-] \leq 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ correspond à $0 \leq \text{pH} \leq 14$.

1.4.2 Milieu acide, basique et neutre

pH de l'eau pure

Le pH de l'eau pure, c'est-à-dire exempte de tout ion ou molécule dissoute, est : $\text{pH} = 7,0$.

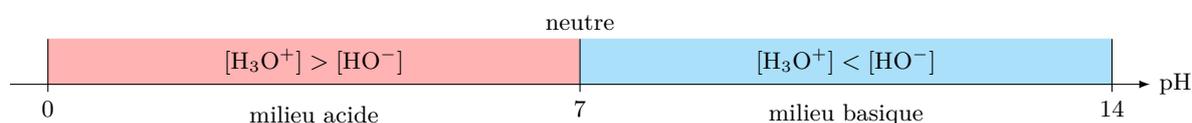
Démonstration (à connaître)

Milieu acide et milieu basique

On appelle **milieu acide** un milieu tel que $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$, soit tel que $\text{pH} < 7$.

On appelle **milieu neutre** un milieu tel que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$, soit tel que $\text{pH} = 7$.

On appelle **milieu basique** un milieu tel que $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$, soit tel que $\text{pH} > 7$.



Démonstration (à connaître)

1.4.3 Mesure du pH

Le pH se mesure avec un pH-mètre sur lequel sont branchées deux électrodes :

- l'électrode de verre (sensible au pH du milieu),
- une électrode de référence (par exemple l'électrode au calomel saturé ECS ou l'électrode au sulfate mercurieux ESM).

Le pH-mètre mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes :

$$e = E_{\text{verre}} - E_{\text{ref}}$$



(a) électrode de verre



(b) ECS

Le pH-mètre convertit la mesure en valeur du pH, car $e = A - B \times \text{pH}$, avec A et B deux constantes. L'étalonnage du pH-mètre permet la détermination de A et B :

- soit à l'aide de deux solutions de pH connus,
- soit avec une solution de pH connu et la température.

1.4.4 Précision des mesures de pH

L'électrode de verre est un dispositif peu précis : pas mieux que 10%, ce qui correspond à une précision de l'ordre de 0,05 sur la valeur du pH.

Écriture d'un pH

Un pH s'écrit avec 1 chiffre après la virgule, éventuellement 2.

Application 5 : précision d'un pH

Calculer le pH d'une solution contenant des ions H_3O^+ à la concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (soit 10% de plus) et $0,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (soit 10% de moins).

Calcul général

Calculer la variation de pH lorsqu'on augmente la concentration en ion H_3O^+ de 10% et quand on la diminue de 10%, partant d'une valeur quelconque de pH.

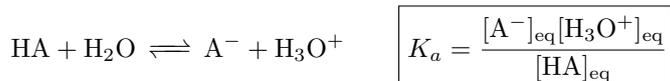
1.5 Constante d'acidité

1.5.1 Définition

Pour comparer les aptitudes des différents acides à libérer un H^+ , on a choisi de comparer l'avancement de leur réaction avec l'eau.

Constante d'acidité d'un couple acide-base

La **constante d'acidité** K_a du couple HA/A^- est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide HA avec l'eau :



On note : $\text{p}K_a = -\log K_a$, ce qui est équivalent à $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$.

1.5.2 Formule de Henderson

Lorsqu'un couple acide-base est présent dans l'eau, la réaction de HA sur l'eau a toujours lieu et pour cette réaction $Q_{\text{eq}} = K_a$ lorsqu'on parvient à l'équilibre.

Formule de Henderson

Pour n'importe quel couple acide-base HA/A^- présent à l'équilibre, on a :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}$$

Démonstration (à connaître)

1.5.3 pK_a des couples de l'eau

pK_a du couple H_3O^+/H_2O

Pour le couple H_3O^+/H_2O : $pK_a = 0$

Démonstration (à connaître)

pK_a du couple H_2O/HO^-

Pour le couple H_2O/HO^- : $pK_a = 14$

Démonstration (à connaître)

1.6 Diagramme de prédominance et diagramme de distribution

On considère un couple acide-base HA/A^- dans une solution où ne se déroulent que des réactions acidobasiques. Une certaine quantité totale de ce couple est mis en solution, soit : $C_0 = [HA]_{ini} + [A^-]_{ini}$. Cette quantité totale reste constante :

- si HA est consommé, il est converti en une quantité égale de A^- ,
- si A^- est consommé, il est converti en une quantité égale de HA .

autrement dit, quelle que soit l'état final atteint : $[HA] + [A^-] = C_0$, mais les proportions des deux formes peuvent changer.

1.6.1 Diagramme de prédominance

Domaines de prédominance

HA prédomine sur A^- , soit $[HA] > [A^-]$ si et seulement si $pH < pK_a$.
 A^- prédomine sur HA , soit $[A^-] > [HA]$ si et seulement si $pH > pK_a$.
 $[HA] = [A^-]$ si et seulement si $pH = pK_a$.

Démonstration (à connaître)

Diagramme de prédominance



Diagramme de prédominance d'un monoacide

Couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$: $\text{p}K_a = 4,8$



Diagramme de prédominance d'un diacide

Couple $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$: $\text{p}K_{a1} = 6,3$, et couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$: $\text{p}K_{a2} = 10,3$



Application 6 : diagramme de prédominance

Tracer le diagramme de prédominance de l'ammoniac NH_3 . Pour le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $\text{p}K_a = 9,2$.
Tracer le diagramme de prédominance de l'acide oxalique $\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$, un diacide pour lequel $\text{p}K_{a1} = 1,2$ et $\text{p}K_{a2} = 4,3$.
Tracer le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique H_3PO_4 , un triacide pour lequel $\text{p}K_{a1} = 2,1$, $\text{p}K_{a2} = 7,2$ et $\text{p}K_{a3} = 12,4$.

Application 7 : domaine de négligeabilité

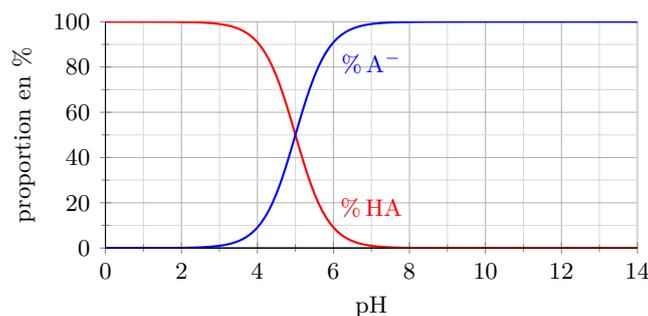
Déterminer dans quel domaine de pH $[\text{HA}] > 10 \times [\text{A}^-]$ (base négligeable devant son acide conjugué) puis dans quel domaine de pH on a $[\text{A}^-] > 10 \times [\text{HA}]$ (acide négligeable devant sa base conjuguée).

1.6.2 Diagramme de distribution

Proportion de HA et A^-

Pour une quantité totale $C_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$, déterminer la proportion de HA et la proportion de A^- en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et du K_a du couple.

Diagramme de distribution



Tracer un diagramme de distribution avec Python

```
1 """Importation des bibliothèques"""
2 import numpy as np
3 import matplotlib.pyplot as plt
4
5 """Saisie de la constante d'acidité du couple étudié"""
6 pKa=4.8
7
8 """Définition de la fonction renvoyant la proportion d'acide"""
9 def HA(x):
10     return 1/(1+10**(x-pKa))
11
12 """Création d'une liste de valeurs de pH"""
13 # commande np.linspace(borne1 , borne2 , nb de points)
14 pH = np.linspace(0,14,100)
15
16 """Création d'une liste de valeurs des proportions de l'acide et de la base"""
17 propHA = HA(pH)
18 propA = 1 - propHA
19
20 """Tracé du diagramme"""
21 # plt.plot(abscisses , ordonnées , 'options de tracé' , label = 'légende')
22 plt.plot(pH,propHA, 'r-', label='acide')
23 plt.plot(pH,propA, 'b-', label='base')
24 plt.grid(True)
25 plt.xlabel('pH')
26 plt.ylabel('proportions')
27 plt.legend()
28 plt.show()
```

Script plus compact

```
1 """Importation des bibliothèques"""
2 import numpy as np
3 import matplotlib.pyplot as plt
4
5 """Saisie de la constante d'acidité du couple étudié"""
6 pKa=9.2
7
8 """Définition de la fonction renvoyant la proportion d'acide"""
9 def HA(x):
10     return 1/(1+10**(x-pKa))
11
12 """Création d'une liste de valeurs de pH"""
13 pH = np.linspace(0,14,100)
14
15 """Tracé du diagramme"""
16 plt.plot(pH,HA(pH), 'r-', label='acide')
17 plt.plot(pH,1-HA(pH), 'b-', label='base')
18 plt.grid(True)
19 plt.xlabel('pH')
20 plt.ylabel('proportions')
21 plt.legend()
22 plt.show()
```

Application 8 : diagramme de distribution d'un diacide

Soit un diacide H_2A ; on note $pK_{a1} = 2$ et $pK_{a2} = 4$ pour les couples H_2A/HA^- et HA^-/A^{2-} . Soit C_0 la concentration totale de ce diacide. En notant $[H_3O^+] = h$, montrer que les proportions des trois formes sont :

$$\frac{[H_2A]}{C_0} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}} ; \quad \frac{[HA^-]}{C_0} = \frac{1}{\frac{h}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{h}} ; \quad \frac{[A^{2-}]}{C_0} = \frac{1}{\frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{h}{K_{a2}} + 1}$$

Tracé du diagramme de distribution

Adapter le script Python pour réaliser le tracé des courbes de distribution :

- écrire une fonction $H2A(x)$ renvoyant la proportion de H_2A , et une fonction $A(x)$ renvoyant la proportion de A^{2-} ;
- tracer les courbes donnant les proportions de H_2A en rouge, de HA^- en noir et de A^{2-} en bleu ;
- insérer une légende.

1.7 Cas des acides aminés

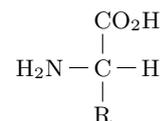
1.7.1 Les différentes formes acido-basiques d'un acide aminé

Un acide aminé possède une fonction acide carboxylique et une fonction amine :

- le pK_a de la fonction acide carboxylique est autour de 2,
- le pK_a de la fonction amine est autour de 9.

À $pH = 7$:

- la fonction acide carboxylique est sous forme carboxylate $-CO_2^-$,
- la fonction amine est sous forme ammonium $-NH_3^+$



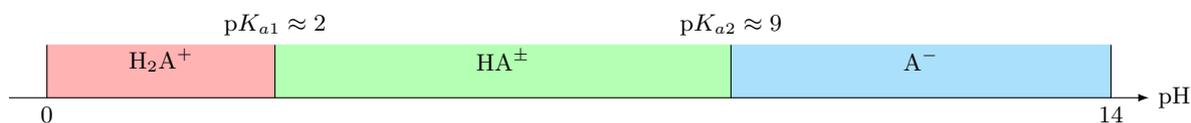
Couples d'un acide aminé

Un acide aminé intervient donc dans deux couples acido-basiques :

- H_2A^+/HA^\pm avec $1,8 < pK_{a1} < 2,6$,
- HA^\pm/A^- avec $8,8 < pK_{a2} < 10,6$.

À pH biologique, un acide aminé est sous forme **amphionique** ou **zwitterionique** = il comporte une charge \oplus et une charge \ominus .

Diagramme de prédominance d'un acide aminé



Application 9 : diagramme de prédominance de la valine

Tracer le diagramme de prédominance de la valine $(CH_3)_2CH-CH(NH_2)-CO_2H$, pour lequel $pK_{a1} = 2,3$ et $pK_{a2} = 9,6$. Préciser les espèces dans chaque domaine.

Le diagramme de prédominance se complique lorsque la chaîne latérale R porte aussi une fonction ayant des propriétés acido-basiques, ce qui advient pour 7 acides aminés essentiels.

Diagramme de prédominance de la lysine

Le groupe latéral de la lysine est $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Pour cet acide aminé : $\text{p}K_{a1} = 2,2$, $\text{p}K_{a2} = 9,2$ et $\text{p}K_{a3} = 10,7$ pour le groupe latéral.



Application 10 : tracer le diagramme de prédominance de l'acide aspartique

Le groupe latéral de l'acide aspartique est $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Pour cet acide aminé : $\text{p}K_{a1} = 2,0$, $\text{p}K_{a2} = 3,9$ pour le groupe latéral et $\text{p}K_{a3} = 10,0$.

1.7.2 Point isoélectrique d'un acide aminé

Un acide aminé sans groupe latéral ionisable existe sous trois formes : un cation H_2A^+ , un zwitterion neutre HA^\pm et un anion A^- . La charge totale moyenne Q_{AA} portée par l'acide aminé par unité de volume est la somme des charges q portées par chacune de ses formes par unité de volume :

$$Q_{AA} = q_{\text{H}_2\text{A}^+} + q_{\text{HA}^\pm} + q_{\text{A}^-} = q_{\text{H}_2\text{A}^+} + q_{\text{A}^-} = [\text{H}_2\text{A}^+] \times 1 + [\text{A}^-] \times (-1)$$

Attention ! la charge est ici en fait le nombre de charge. Pour l'ion Na^+ , le nombre de charge est +1, ce qui correspond à une charge $+e$ (en coulomb).

Point isoélectrique

Le point isoélectrique pI d'un acide aminé est la valeur du pH pour lequel la charge totale moyenne de l'acide aminé est nulle.

Pour un acide aminé sans groupe latéral ionisable : $\text{pI} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2}$

Démonstration (à connaître)

Calculer la charge totale moyenne et le point isoélectrique avec Python

Pour un acide aminé sans groupe ionisable sur la chaîne latérale, on part du script donnant les proportions des différentes formes d'un diacide.

```
1 """Importation des bibliothèques"""
2 # Le module optimize de la bibliothèque scipy permet
3 # de faire des calculs algébriques
4 import numpy as np
5 import matplotlib.pyplot as plt
6 import scipy.optimize as optim
7
8 """Saisie des constantes d'acidité de l'acide aminé"""
9 pKa1 = 2.4
10 pKa2 = 9.6
11
12 """Définition des fonction renvoyant les proportions des trois formes"""
13 def H2A(x):
14     return 1/(1+10**(x-pKa1)+10**(2*x-pKa1-pKa2))
15 def A(x) :
16     return 1/(10**(pKa1+pKa2-2*x)+10**(pKa1-x)+1)
17 def HA(x) :
18     return 1-H2A(x)-A(x)
19
20 # Définition de la fonction renvoyant la charge totale moyenne"""
21 def charge(x) :
22     return H2A(x)-A(x)
23
24 """Création d'une liste de valeurs de pH"""
25 pH = np.linspace(0,14,100)
26
27 """Tracé des diagrammes"""
28 plt.figure(1)
29 plt.plot(pH, calculAH2(pH), 'r-', label='H2A')
30 plt.plot(pH, calculAH(pH), 'g-', label='HA')
31 plt.plot(pH, calculA(pH), 'b-', label='A')
32 plt.grid(True)
33 plt.xlabel('pH')
34 plt.ylabel('proportions')
35 plt.legend()
36
37 plt.figure(2)
38 plt.plot(pH, charge(pH), 'k-')
39 plt.grid(True)
40 plt.xlabel('pH')
41 plt.ylabel('charge_moyenne_AA')
42
43 plt.show()
44
45 """Recherche du point isoélectrique"""
46 # La commande bisect détermine le zéro d'une fonction sur un intervalle.
47 # Il est essentiel que la fonction change de signe dans cet intervalle:
48 # optim.bisect(fonction, minimum de l'intervalle, maximum de l'intervalle)
49 # La commande round(valeur, nb de chiffre) arrondit le nombre de décimales
50
51 pI=optim.bisect(charge,0,14)
52 print("Valeur_du_point_isoelectrique :",round(pI,2))
```

2 Étude des réactions acido-basiques en solution

2.1 Réaction des acides et des bases avec l'eau

2.1.1 Acides forts et acides faibles

Réaction d'un acide avec l'eau

Lors de la mise en solution d'un acide dans l'eau, il se déroule une réaction dans laquelle l'eau joue le rôle de base :



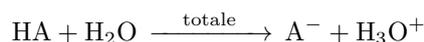
La constante d'équilibre est $K^\circ = K_a$ (par définition).

Réaction d'un acide fort avec l'eau

Du chlorure d'hydrogène HCl ($\text{p}K_a = -6,3$) est mis en solution dans l'eau. Déterminer l'état d'équilibre et le pH atteint pour une concentration introduite $C_0 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Modèle de l'acide fort

On appelle **acide fort** un acide pour lequel $\text{p}K_a < 0$. Sa réaction avec l'eau est totale ou quasiment totale. On peut considérer qu'un acide fort est intégralement converti en autant d'ions oxonium :



Acides forts à connaître

- acide sulfurique H_2SO_4 (quasiment un diacide fort, qui libère 2H^+)
- acide nitrique HNO_3
- chlorure d'hydrogène HCl (acide chlorhydrique), bromure d'hydrogène HBr (acide bromhydrique) et iodure d'hydrogène HI (acide iodhydrique)

Application 11 : l'acide nitrique est un acide fort

De l'acide nitrique ($\text{p}K_a = -1,4$) est mis en solution dans l'eau. Déterminer le taux d'avancement et le pH atteint à l'équilibre pour une concentration introduite $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Réaction d'un acide faible avec l'eau

De l'acide éthanoïque ($pK_a = 4,8$) est mis en solution dans l'eau. Déterminer l'état d'équilibre et le pH atteint pour une concentration introduite $C_1 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ puis $C_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Modèle de l'acide faible

On appelle **acide faible** un acide pour lequel $pK_a > 0$. Sa réaction avec l'eau est limitée.

Acides faibles à connaître

- acide phosphorique H_3PO_4 (acide presque fort)
- acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et tous les acides carboxyliques
- dioxyde de carbone aqueux ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$)
- ion hydrogénocarbonate HCO_3^-

Application 12 : l'acide phosphorique est un acide faible

De l'acide phosphorique ($pK_a = 2,1$) est mis en solution dans l'eau. Déterminer le taux d'avancement et le pH atteint à l'équilibre pour une concentration introduite $C_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.1.2 Bases fortes et bases faibles

Réaction d'une base avec l'eau

Lors de la mise en solution d'une base dans l'eau, il se déroule une réaction dans laquelle l'eau joue le rôle d'acide :



La constante d'équilibre est $K^\circ = K_e/K_a$.

Démonstration (à connaître)

Réaction d'une base forte avec l'eau

De l'éthanolate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$) est mis en solution dans l'eau. Déterminer l'état d'équilibre et le pH atteint pour une concentration introduite $C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'éthanolate de sodium est un électrolyte fort. Pour l'éthanol : $\text{p}K_a = 16$.

Modèle de la base forte

On appelle **base forte** une base pour laquelle $\text{p}K_a > 14$. Sa réaction avec l'eau est totale ou quasiment totale. On peut considérer qu'une base forte est intégralement convertie en autant d'ions hydroxyde :



Bases fortes à connaître

- ion éthanolate $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ (et tous les alcoolates)
- ion hydruure H^-

En tant qu'électrolytes forts entièrement dissociés en leurs ions :

- la soude NaOH (hydroxyde de sodium)
- la potasse KOH (hydroxyde de potassium)

Application 13 : la soude est une base forte

On dissout 10,0 g de soude dans 1,0 L d'eau. Calculer le pH de la solution à l'équilibre.

Réaction d'une base faible avec l'eau

De l'ammoniac NH_3 ($\text{p}K_a = 9,2$) est mis en solution dans l'eau. Déterminer l'état d'équilibre et le pH atteint pour une concentration introduite $C_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ puis $C_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Modèle de la base faible

On appelle **base faible** une base pour laquelle $pK_a < 14$. Sa réaction avec l'eau est limitée.

Bases faibles à connaître

- ammoniac NH_3
- ion phosphate PO_4^{3-}
- ion carbonate CO_3^{2-}
- ion hydrogénocarbonate HCO_3^-

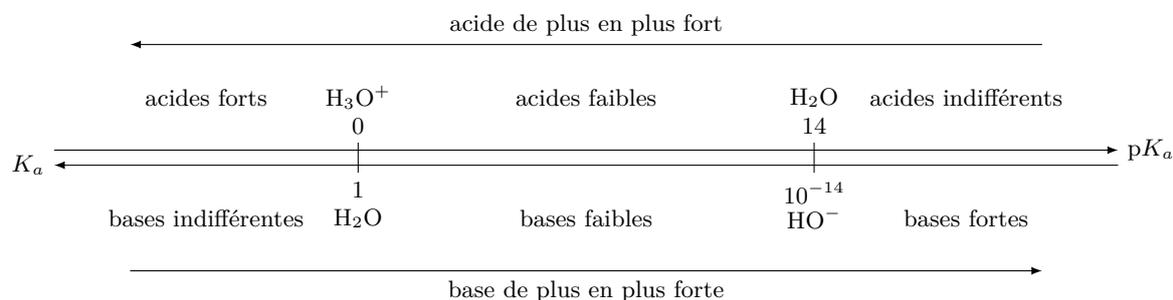
Application 14 : l'ion carbonate est une base faible

On met en solution dans l'eau du carbonate de sodium Na_2CO_3 ($pK_a = 10,3$). Déterminer le taux d'avancement et le pH atteint à l'équilibre pour une concentration introduite $C_0 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le carbonate de sodium est un électrolyte fort.

2.1.3 Échelle des pK_a

Le K_a (donc le pK_a) d'un couple est une mesure de l'aptitude d'un acide à céder un proton et d'une base à capter un proton.

Échelle des pK_a



Acides et bases forts

Un acide fort dans l'eau est un acide plus fort que H_3O^+ . Sa base conjuguée est indifférente : elle ne réagit pas ou quasiment pas en tant que base de Brønsted.

Une base forte dans l'eau est une base plus forte que HO^- . Son acide conjugué est indifférent : il ne réagit pas ou quasiment pas en tant qu'acide de Brønsted.

Facteurs influençant l'état d'équilibre d'une réaction acidobasique

L'avancement d'une réaction entre un acide et l'eau ou entre une base et l'eau dépend :

- de la constante d'équilibre donc de K_a ou pK_a (voir échelle des pK_a),
- de la concentration initiale (voir les exemples de l'acide faible dans l'eau et de la base faible dans l'eau).

2.2 Réaction impliquant deux couples quelconques

Réaction entre un acide et une base

La réaction entre l'acide HA_1 (couple HA_1/A_1^-) et la base B_2^- (couple HB_2/B_2^-) s'écrit :



Sa constante d'équilibre s'exprime toujours en fonction de K_a des couples mis en jeu.

Démonstration

Déterminer la constante d'équilibre de la réaction entre :

- l'ion HCO_3^- et l'ion oxonium
- l'ion HCO_3^- et l'ion hydroxyde
- l'ion HCO_3^- sur lui-même

On donne $pK_{a1} = 6,3$ pour le couple $(CO_2, H_2O)/HCO_3^-$, et $pK_{a2} = 10,3$ pour le couple HCO_3^-/CO_3^{2-} .

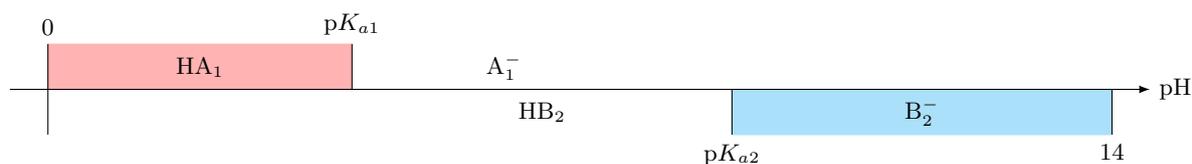
Application 15 : déterminer les constantes d'équilibre des réactions entre

- l'ammonium NH_4^+ et l'eau
- l'éthanoate $CH_3CO_2^-$ et l'eau
- l'éthanoate $CH_3CO_2^-$ et l'oxonium
- l'ammonium NH_4^+ et l'hydroxyde
- l'ammonium NH_4^+ et l'éthanoate $CH_3CO_2^-$
- l'ammoniac et l'acide éthanoïque

On donne $pK_{a1} = 9,2$ pour le couple NH_4^+/NH_3 , et $pK_{a2} = 4,7$ pour le couple $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$.

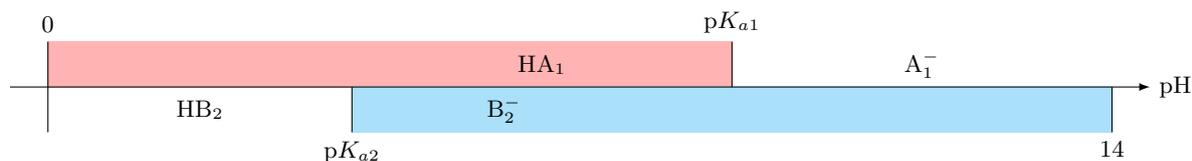
Espèces incompatibles

Un acide HA_1 et une base B_2^- qui ont des **domaines de prédominance disjoints** (= sans valeur de pH commune) sont dites **incompatibles**. Pour la réaction entre eux : $K^\circ > 1$.



Espèces compatibles

Un acide HA_1 et une base B_2^- qui ont des **domaines de prédominance partiellement commun** (= ayant des valeurs de pH communes) sont dites **compatibles**. Pour la réaction entre eux : $K^\circ < 1$.



Application 16 : espèces compatibles et incompatibles

Déterminer si les espèces suivantes sont compatibles ou incompatibles :

- HCO_3^- et NH_3
- CO_3^{2-} et NH_4^+
- CH_3CO_2^- et NH_4^+

couple	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	$(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
$\text{p}K_a$	4,7	6,3	9,2	10,3

Transformation acido-basique en solution

Dans une solution aqueuse contenant des acides et des bases, il se déroule une transformation impliquant toutes les espèces acidobasiques en solution :

- l'eau réagit sur elle-même (autoprotolyse)
- chaque acide réagit avec l'eau
- chaque base réagit avec l'eau
- chaque acide réagit avec chaque base

Modélisation de la transformation

Dans les cas simples, on peut déterminer l'état final avec une bonne approximation par la méthode suivante :

- on identifie l'acide le plus fort présent et la base la plus forte présente ;
- l'état final correspond à l'état d'équilibre de la réaction entre eux (selon les méthodes vues dans le chapitre sur les équilibres) ;
- les concentrations de toutes les espèces non impliquées dans équilibre étudié peuvent être calculées, en considérant la valeur du pH par rapport aux domaines de prédominance, et à l'aide du produit ionique de l'eau K_e et des constantes d'acidité K_a de tous les couples présents (ou par la formule de Henderson).

Exemple 1

Déterminer l'état d'équilibre atteint à partir d'un mélange contenant initialement NH_4^+ à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et CH_3CO_2^- à $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exemple 2

Déterminer l'état d'équilibre atteint à partir d'un mélange contenant initialement NH_3 à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exemple 3

Déterminer l'état d'équilibre atteint à partir d'un mélange contenant initialement NH_3 à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exemple 4

Déterminer l'état d'équilibre atteint à partir d'un mélange contenant initialement $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et HO^- à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exemple 5

Déterminer l'état d'équilibre atteint à partir d'un mélange contenant initialement NH_3 à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et H_3O^+ à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

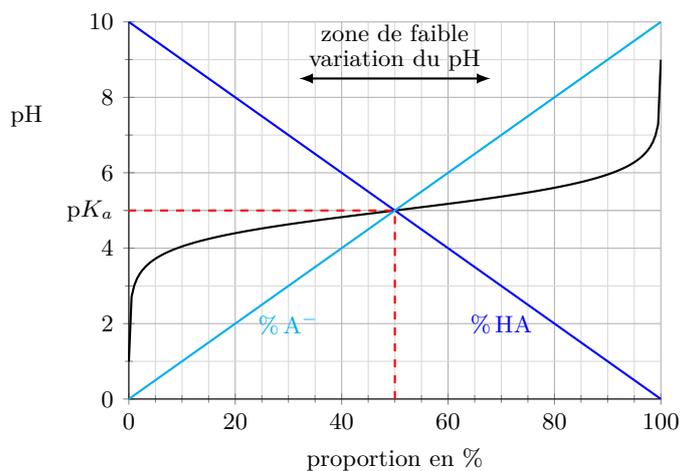
Exemple 6 : solution d'ampholyte

Déterminer l'état d'équilibre atteint à partir d'une solution contenant initialement HCO_3^- à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3 Solution tampon

3.1 Définition d'une solution tampon

Soit une solution contenant un couple HA/A^- à la concentration totale $C_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ constante. Si le pH de la solution change, les proportions des deux espèces évoluent.



Solution tampon

Une **solution tampon** contient un mélange d'un acide et de sa base conjuguée en proportions comparables (autour de 50%). Son pH est proche du $\text{p}K_a$ du couple (égal pour des proportions exactement égales à 50%).

Propriétés d'une solution tampon

Le pH d'une solution tampon varie peu lors :

- d'une dilution modérée
- d'un ajout modéré d'acide
- d'un ajout modéré de base

Importance des solutions tampon :

- en biologie, le pH du sang est maintenu entre 7,35 et 7,45 principalement par le tampon $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$ ($\text{p}K_a = 6,3$),
- l'eau océanique est un tampon autour de 8,2 (en moyenne) grâce aux couples $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$,
- en chimie, pour contrôler le pH lors de certaines réactions,
- en chimie pour étalonner les pH-mètres.

3.2 Préparation d'une solution tampon

Caractéristiques d'une solution tampon

Une solution tampon est caractérisée par deux paramètres.

- Le pH de la solution tampon qui est relié au rapport des deux espèces $[A^-]/[HA]$.
- La concentration totale du couple acide-base utilisé $C_0 = [HA] + [A^-]$. Plus C_0 est grande, plus le pouvoir tampon est grand.

Préparation d'une solution tampon

On veut préparer un litre de solution tampon ammoniac (couple NH_4^+/NH_3 , $pK_a = 9,2$) de pH = 9,0 et de concentration totale $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On dispose d'une solution d'ammoniac NH_3 à la concentration $C_1 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'une solution de chlorure d'ammonium ($NH_4^+ + Cl^-$) à la concentration $C_2 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4 Titrages acido-basiques

4.1 Définition et suivi d'un titrage

Définition d'un titrage acido-basique

Un titrage acido-basique consiste à déterminer une quantité de matière d'une espèce dans un échantillon en faisant réagir cette espèce dans une réaction acido-basique.

Conditions nécessaires sur la réaction

La réaction mise en jeu (réaction support du titrage) doit être totale, rapide et unique.

En fonction de la nature du titrage, on peut utiliser une ou plusieurs méthodes pour repérer l'équivalence.

Suivi par pH-métrie

La pH-métrie consiste à mesurer le pH au cours du titrage. L'équivalence est repérée par un saut de pH ;

Suivi par conductimétrie

La conductimétrie consiste à mesurer la conductivité au cours du titrage. L'équivalence est repérée par une rupture de pente de la conductivité,

Utilisation d'un indicateur coloré

Si on utilise un indicateur coloré, l'équivalence est repérée par un changement de couleur.

4.2 Titrages pH-métriques

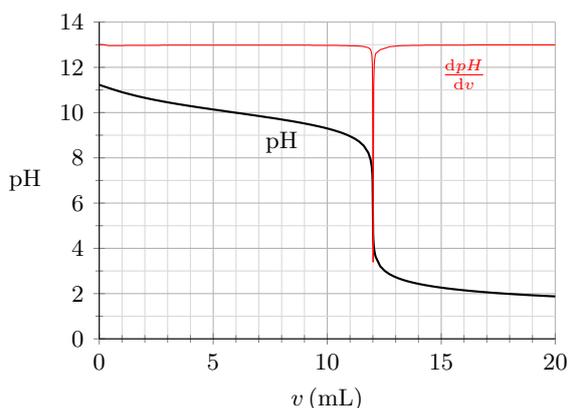
Principe

L'équivalence correspond à une brusque variation du pH (saut de pH). Le pH à l'équivalence permet de déterminer l'espèce majoritaire à l'équivalence et d'en déduire la ou les réactions qui ont eu lieu entre le début du titrage et l'équivalence.

Exemple du titrage d'une monobase

On introduit dans un bécher 10,0 mL d'une solution d'ions phénate PhO^- , de concentration inconnue C_0 , on ajoute environ 20 mL d'eau distillée, et on réalise le titrage par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On donne pour PhOH/PhO^- : $\text{p}K_a = 10,0$.

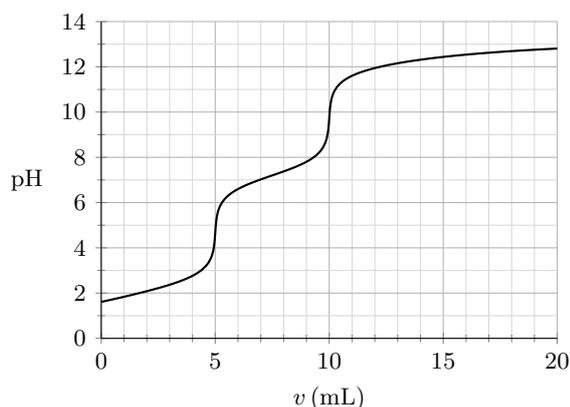
Déterminer la réaction support du titrage, et montrer qu'elle est totale. Calculer la concentration de la solution d'ions phénate. Où peut-on lire le $\text{p}K_a$ du couple sur la courbe ?



Exemple du titrage d'un polyacide

On réalise le titrage d'un volume $V_0 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide phosphorique H_3PO_4 , de concentration C_0 inconnue, par une solution de soude de concentration $C_b = 4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, suivie par pH-métrie. Pour l'acide phosphorique : $\text{p}K_{a1} = 2,1$, $\text{p}K_{a2} = 7,2$ et $\text{p}K_{a3} = 12,4$.

Déterminer les réactions qui ont lieu dans chaque partie du titrage. Évaluer la concentration C_0 de l'acide phosphorique.



4.3 Indicateur coloré

Indicateur coloré acido-basique

Un indicateur coloré est un couple acidobasique HInd/Ind^- dont les deux formes acido-basiques n'ont pas la même couleur.

Choix d'un indicateur coloré

Un indicateur coloré est utilisable si le changement de couleur a lieu à l'équivalence du titrage, autrement dit si le $\text{p}K_a$ du couple HInd/Ind^- est proche du pH à l'équivalence.

Précaution à prendre

On doit ajouter une faible quantité d'indicateur dans le milieu réactionnel pour que sa consommation soit négligeable par rapport à celle du réactif à titrer.

Choix d'un indicateur coloré

Proposer un indicateur pour repérer l'équivalence du titrage de l'ion phénate, et préciser le changement de couleur observé.

nom de l'indicateur	couleur acide	zone de virage	couleur basique
violet de méthyle	jaune	0,1 – 1,5	bleu
bleu de thymol (1 ^{re} virage)	rouge	1,2 – 1,8	jaune
bleu de bromophénol	jaune	3,0 – 4,6	violet
orange de méthyle (héliantine)	rouge	3,1 – 4,4	jaune
vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
rouge de méthyle	rouge	4,4 – 6,2	jaune
rouge de bromophénol	jaune	5,2 – 6,8	pourpre
bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
rouge de phénol	jaune	6,4 – 8,2	rouge
bleu de thymol (2 ^e virage)	jaune	8,0 – 9,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2 – 9,8	rose
thymolphtaléine	incolore	9,3 – 10,5	bleu
jaune d'alizarine GG	jaune clair	10,0 – 12,1	jaune violet
bleu d'épsilon	orangé	11,6 – 13,0	violet

Exercices

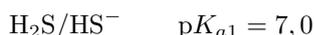
Application du cours

Exercice 1 : composition d'une solution de base faible

On prépare une solution d'ion cyanure CN^- ($\text{p}K_a = 9,3$) de concentration $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'eau. Préciser les concentrations à l'équilibre de toutes les espèces présentes, et évaluer la valeur du pH.

Exercice 2 : composition d'une solution d'ampholyte

On prépare une solution d'ion hydrogénosulfure HS^- de concentration $3,0 \cdot 10^{-3}$ molaire. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre, et évaluer le pH.



Exercice 3 : influence de K_a et C_0 sur le taux de dissociation

On introduit dans l'eau un acide faible HA à la concentration initiale C_0 . On suppose que la réaction est peu avancée.

1. En faisant les approximations adéquates, exprimer le taux d'avancement α en fonction de C_0 et de la constante d'acidité K_a du couple HA/A⁻.
2. Commenter l'évolution de α en fonction de K_a d'une part, et de C_0 d'autre part.

Exercice 4 : pH d'un mélange

On mélange 0,50 L d'une solution d'ions borate BO_2^- ($\text{p}K_{a2} = 9,1$) à la concentration $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 0,50 L d'une solution d'acide fluorhydrique HF ($\text{p}K_{a1} = 3,2$) à la concentration $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer les concentrations de toutes les espèces à l'équilibre, et évaluer le pH.

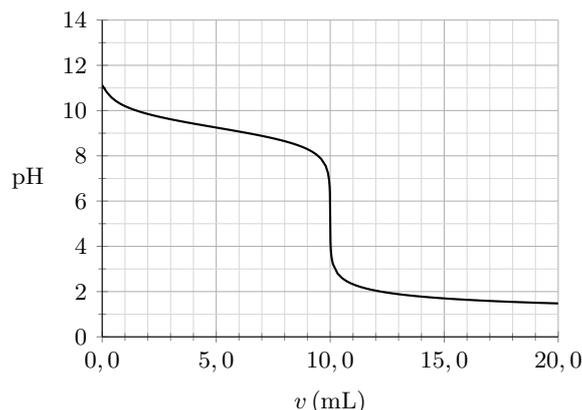
Exercice 5 : pouvoir tampon d'une solution

1. Calculer le pH d'une solution A d'ions hypochlorite de sodium NaClO (pour HClO/ClO⁻ : $\text{p}K_a = 7,5$) de concentration $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. À 1,0 L de A, on ajoute sans variation de volume $8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide chlorhydrique. Calculer (avec 2 décimales) le pH de la solution B ainsi préparée.
3. On ajoute $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'acide chlorhydrique à la solution B. Calculer le pH final.
4. On ajoute $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de soude à la solution B. Calculer le pH final.
5. Comment peut-on qualifier la solution B ? Quelles sont ses propriétés ?
6. Calculer le pouvoir tampon de B défini par $\beta = \frac{\Delta C}{\Delta \text{pH}}$, où ΔC représente la variation de concentration d'acide ou de base ajoutée : $\Delta C = \frac{n_{\text{acide ou base ajouté}}}{V_{\text{solution}}}$.

Exercice 6 : titrage d'une base faible

On se propose de réaliser le titrage d'une solution aqueuse d'ammoniaque NH_3 ($\text{p}K_a = 9,2$ pour le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$). La courbe ci-dessous est la simulation du titrage de 10 mL d'ammoniac à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par de l'acide chlorhydrique à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Quelles sont les électrodes nécessaires pour suivre ce titrage par pH-métrie ?
2. Proposer un indicateur coloré permettant de repérer l'équivalence, à l'aide de la simulation ci-dessous.



On réalise le titrage de $V = 100$ mL d'une solution d'ammoniac de concentration inconnue C par de l'acide chlorhydrique de concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en présence de l'indicateur coloré adéquat. Le volume équivalent, noté V_E , vaut 8,0 mL.

3. Calculer la concentration C de la solution utilisée.

zones de virage d'indicateurs : phénolphtaléine	8,3 – 10,0	bleu de bromothymol	6,0 – 7,3
rouge de méthyle	4,2 – 6,3	héliantine	3,4 – 4,4

Entraînement

Exercice 7 : évaluation du pH de l'eau distillée

Dans cet exercice, on souhaite évaluer le pH de l'eau distillée en équilibre avec l'atmosphère. Si l'eau distillée est laissée assez longtemps au contact de l'atmosphère, du CO_2 se dissout dans l'eau et parvient à une concentration d'équilibre qui vaut $9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette concentration est maintenue constante du fait de l'alimentation permanente en dioxyde de carbone de la solution par l'atmosphère.

1. Quelle est la réaction acido-basique qui a lieu dans le milieu réactionnel ? Calculer sa constante d'équilibre.
2. Évaluer le pH de l'eau à l'équilibre.

Le dioxyde de carbone dissous ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$) est un diacide pour lequel $\text{p}K_{a1} = 6,3$ et $\text{p}K_{a2} = 10,3$.

Exercice 8 : préparation d'une solution tampon

On veut préparer $V_0 = 1,0$ L d'une solution tampon de $\text{pH} = 4,5$ et de concentration totale en tampon $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en utilisant le couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ($\text{p}K_a = 4,8$). On dispose des produits suivants :

- solution d'acide éthanöique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à la concentration $C_1 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- solution d'éthanoate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$) à la concentration $C_2 = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) à la concentration $C_3 = 11,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- soude NaOH en pastilles (masse molaire $M = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

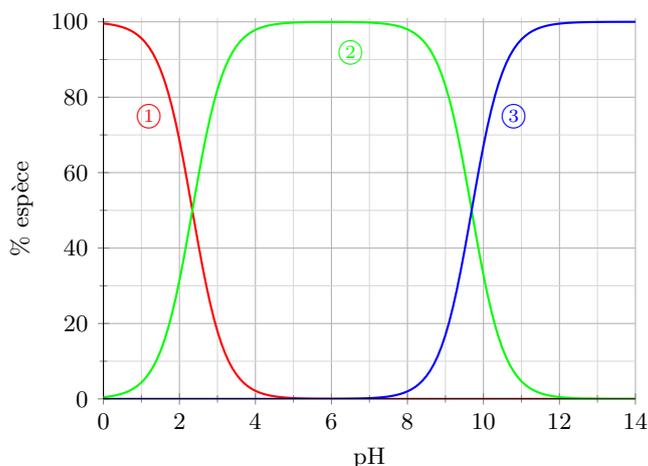
Proposer deux méthodes différentes. Préciser la verrerie utilisée et le mode opératoire. Indice¹.

Exercice 9 : point isoélectrique d'acides aminés

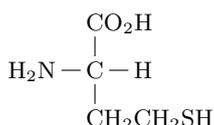
On donne la courbe de répartition des formes acido-basiques de l'alanine, acide aminé dont le groupe latéral est $-\text{CH}_3$, en fonction du pH.

1. Commencer par déterminer la composition molaire de la solution tampon

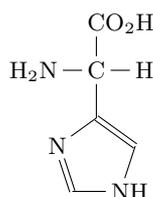
1. Préciser à quelle forme acido-basique de l'alanine correspond chacune des courbes.
2. Déterminer les pK_a de l'alanine et la valeur du point isoélectrique. Indice²



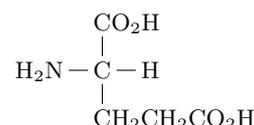
On donne les structures de trois acides aminés : la méthionine, l'histidine et le glutamate (ou acide glutamique). Pour ces deux derniers, le groupe latéral porte une fonction ayant des propriétés acido-basiques.



méthionine



histidine



glutamate

3. Attribuer à chacun de ces acides aminés les valeurs des points isoélectriques : 3,22 ; 5,75 et 7,59. Indice³

Exercice 10 : détermination du point isoélectrique de l'acide aspartique

L'acide aspartique est un acide aminé dont la chaîne latérale a pour formule $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Les pK_a sont : $pK_{a1} = 2,0$, $pK_{a2} = 3,9$ (pour la chaîne latérale) et $pK_{a3} = 10,0$. On appelle C_0 la concentration totale en acide aspartique.

1. Écrire les quatre formes acido-basiques de l'acide aspartique et préciser la charge de chacune d'elles.
2. Établir les expressions donnant les proportions des quatre formes acido-basiques de l'acide aspartique en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ et des K_a .

3. Expliquer ce que fait l'instruction suivante, utilisant la bibliothèque numpy :

```
1 pH = np.linspace(0,14,100)
```

La fonction ci-dessous renvoie la proportion de la forme la plus acide de l'acide aspartique en fonction du pH :

```
1 def H3A(x):
2     return 1/(1+10**(x-pKa1)+10**(2*x-pKa1-pKa2)+10**(3*x-pKa1-pKa2-pKa3))
```

2. Dans quel cas particulier la valeur d'un pH donne-t-elle celle d'un pK_a ?

3. Déterminer la nature des fonctions présentes sur la chaîne latérale, et en déduire approximativement le pK_a correspondant.

4. Écrire trois fonctions $H_2A(x)$, $HA(x)$ et $A(x)$ renvoyant les proportions des trois autres formes de l'acide aspartique en fonction du pH.
5. Écrire une fonction $charge(x)$ renvoyant la charge moyenne totale de l'acide aspartique en fonction du pH.

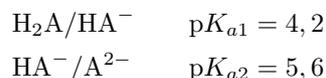
La commande `bisect` du module `optimize` permet de trouver le zéro d'une expression entre deux valeurs extrêmes, avec la syntaxe `optim.bisect(fonction, minimum, maximum)`.

6. Écrire une ligne de code renvoyant le point isoélectrique pI .
7. Compléter le script ci-dessous pour déterminer le point isoélectrique de l'acide aspartique.

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 pKa1 =
5
6 def H3A(x):
7     return 1/(1+10**(x-pKa1)+10**(2*x-pKa1-pKa2)+10**(3*x-pKa1-pKa2-pKa3))
8
9 def charge(x):
10
11 pH = np.linspace(0,14,100)
12
13 pI =
14
15 print(' Valeur du point isoélectrique : ',round(pI,2))
```

Exercice 11 : titrage de deux acides ou d'un diacide

On veut doser une solution d'acide succinique, un diacide carboxylique $HO_2C(CH_2)_2CO_2H$ qu'on notera H_2A . Pour cet acide, on donne :



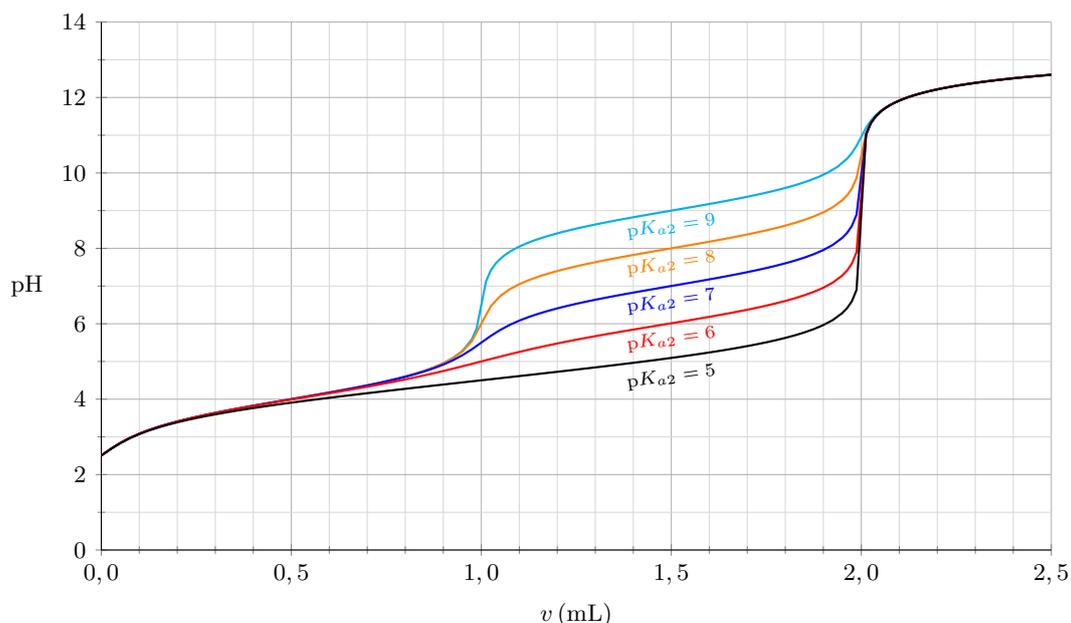
On prélève un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ de la solution d'acide succinique, qu'on dose par une solution de soude de concentration $C_b = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La courbe de titrage fait apparaître une unique équivalence, repérée par un saut de pH, atteinte pour un volume $V_E = 14,2 \text{ mL}$. Le pH à l'équivalence est proche de 9.

1. Quelles sont les espèces restant en solution à l'équivalence ? En déduire la transformation qui a eu lieu entre le début du titrage et l'équivalence.
2. Établir une relation entre V_0 , C_b , V_E et la concentration C_0 de l'acide succinique. Calculer C_0 .

On souhaite interpréter le fait qu'on n'obtienne qu'une seule équivalence lors du titrage précédent. Pour cela, on va analyser un ensemble de simulation de titrages.

On considère un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ de solution aqueuse dans laquelle sont dissous deux acides HA_1 et HA_2 tous les deux à la concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On effectue le titrage de ce mélange à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On représente ci-dessous la simulation du titrage dans cinq cas :

- pour le couple HA_1/A_1^- , $pK_{a1} = 4$
- pour le couple HA_2/A_2^- , $pK_{a2} = 5 ; 6 ; 7 ; 8$ ou 9 .



3. Écrire les réactions susceptibles de se produire au cours du titrage, et calculer leurs constantes d'équilibre.
4. Énoncer un critère simple sur les pK_a des deux acides permettant de déterminer s'ils sont dosés simultanément ou successivement.
5. Peut-on déterminer les concentrations des deux acides ? Discuter selon les cas. Faire le lien avec le titrage de l'acide succinique.

Exercice 12 : titrage colorimétrique d'un mélange d'acides

On prépare deux solutions identiques de volume $V_0 = 20,0$ mL contenant un mélange d'acide nitrique (concentration C_1) et d'acide phosphorique (concentration C_2). La première solution est additionnée d'une goutte d'héliantine, et la seconde d'une goutte de phénolphtaléine. On dose chaque solution par de la soude décimolaire ($C_b = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ; l'indicateur vire après ajout de $V_E = 28,0$ mL dans le premier cas, et de $V'_E = 36,0$ mL dans le second.

1. Identifier les espèces qui sont dosées au virage de chacun des deux titrages réalisés. On pourra s'aider d'un diagramme de prédominance des espèces de l'acide phosphorique.
2. Quelles sont les concentrations des deux acides dans la solution initiale ?

H_3PO_4 : $pK_{a1} = 2,2$; $pK_{a2} = 7,2$; $pK_{a3} = 12,4$
 HNO_3 : acide fort

zones de virage : phénolphtaléine 8,3 – 10,0
 héliantine 3,4 – 4,4

Travaux dirigés

Exercice 1 : préparation du PBS (phosphate buffered saline)

Le PBS est une solution très utilisée en recherche car elle permet le lavage des cellules sans les endommager. Son pH est compatible avec le milieu vivant, et sa concentration en ions Na^+ , K^+ et Cl^- rend la solution isotonique du milieu intracellulaire.

Composition du PBS :

Sodium : $157 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
Potassium : $5,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
Phosphate total : $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
pH = 7,2

On souhaite préparer un volume $V_0 = 1,0 \text{ L}$ de PBS, à partir des composés commerciaux suivants :

- hydroxyde de sodium (Na^+ , HO^-)_(s) en pastilles,
- chlorure de sodium (Na^+ , Cl^-)_(s) en poudre,
- chlorure de potassium (K^+ , Cl^-)_(s) en poudre.
- solution aqueuse de H_3PO_4 à la concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

1. Calculer le volume d'acide phosphorique à utiliser.
2. Tracer un diagramme de prédominance des espèces de l'acide phosphorique. Quelles sont celles qui sont majoritaires à pH = 7,4 ? Calculer leurs concentrations dans la solution à ce pH.
3. En déduire les réactions qui ont eu lieu pour passer de la solution initiale à la solution tampon désirée. Sont-elles totales ?
4. Calculer la quantité de matière, puis la masse de soude nécessaire à la préparation.
5. Calculer les masses des autres composés à introduire.



couple	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$
$\text{p}K_a$	2,1	7,2	12,4

TABLE 1 – $\text{p}K_a$ de l'acide phosphorique.

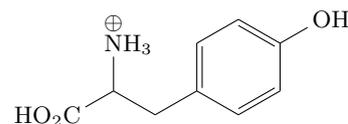
sel	H_3PO_4	NaOH	NaCl	KCl
$M (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	98,0	40,0	58,44	74,55

TABLE 2 – Masse molaire de quelques composés commerciaux.

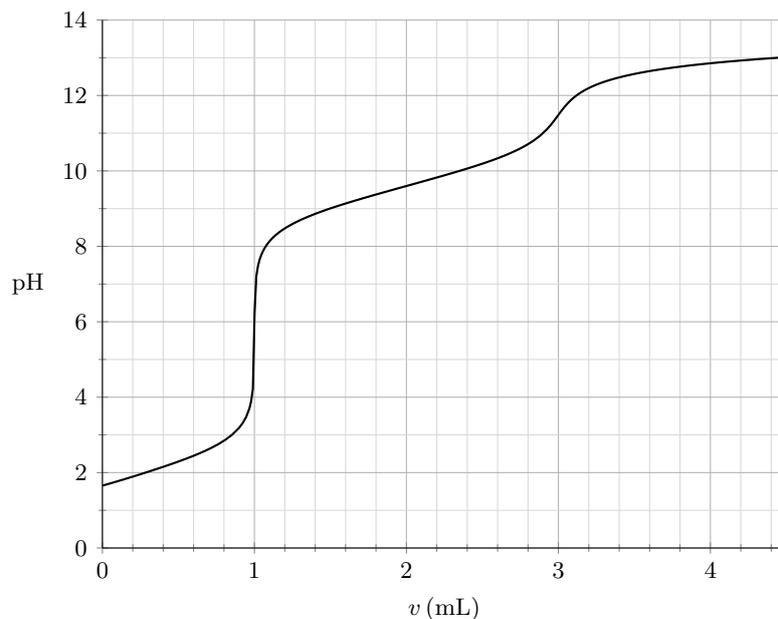
Exercice 2 : titrage d'un acide aminé

La tyrosine est un acide aminé portant un groupe acide sur sa chaîne latérale. En milieu très acide, il se trouve sous la forme suivante, notée H_3A^+ . Les $\text{p}K_a$ de la tyrosine sont :

$$\text{p}K_{a1} = 2,20 \quad \text{p}K_{a2} = 9,11 \quad \text{p}K_{a3} = 10,07$$



Le titrage de $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de tyrosine sous sa forme H_3A^+ de concentration inconnue C_0 par la soude de concentration $C = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a été suivi par pH-métrie ; on note v le volume de réactif titrant ajouté. La courbe obtenue est représentée ci-dessous.



1. Évaluer graphiquement les valeurs du pH aux deux points équivalents, et en déduire la forme majoritaire de la tyrosine aux équivalences.
2. En déduire la ou les réactions qui ont lieu dans chacun des domaines de la courbe. Écrire leurs équations-bilan et calculer leurs constantes d'équilibre.
3. Calculer la concentration C_0 .

Exercice 3 : calcul de l'état d'équilibre de mélanges

On dispose des trois solutions suivantes.

- Solution A : acide chlorhydrique à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Solution B : hydroxyde de sodium à $7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Solution C : ammoniac à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans les questions suivantes, plusieurs réactions sont susceptibles de se produire. À l'issue de chaque réaction, analyser les espèces présentes pour déterminer si l'état obtenu est bien un état d'équilibre.

1. Déterminer l'état final et le pH obtenus par mélange de 100 mL de A et 100 mL de B.
2. Déterminer l'état final et le pH obtenus par mélange de 100 mL de A et 100 mL de C.
3. Déterminer l'état final et le pH obtenus par mélange de 200 mL de A, 50 mL de B et 50 mL de C.
4. Déterminer l'état final et le pH obtenus par mélange de 100 mL de A, 50 mL de B et 50 mL de C.