

TD Chimie des Solutions

Equilibre acide-base, préparation de tampons

Objectif : Assimiler les relations acide-base en sachant écrire les équations de dissociation acide, être capable de réaliser un titrage de solution et maîtriser les mesures de l'acidité (pKa et pH). Comprendre la notion de pouvoir tampon d'une solution, indispensable à la stabilité des protéines et à l'activité catalytique des enzymes biologiques qui fonctionnent habituellement à un pH neutre.

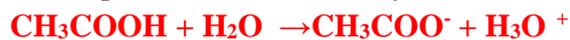
Reconnaître un acide et une base :

Parmi les couples acide/base suivants, dire quelle est la forme basique :



Ecrire les équations de dissociation acide :

Ecrivez les équations de dissociation acide de l'acide acétique (CH_3COOH), de l'acide sulfurique (H_2SO_4) et du dioxyde de carbone.



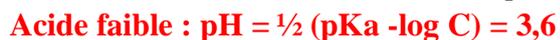
Petit exercice rapide :

Quel est le pH...

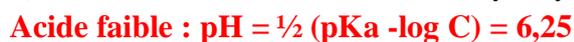
1) D'une solution de 0,5mM d'HCl ?



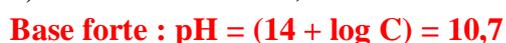
D'une solution de 0,5mM d'acide lactique (pKa = 3,86) ?



3) D'une solution de 0,5mM d'acide cyanhydrique HCN (pKa = 9,2) ?



4) D'une solution de 0,5mM de NaOH ?



QCM

Si la concentration en ions hydroxydes OH dans l'eau à 25°C est 10^{-9} M, quel est le pH de la solution ?

(a) pH = 4 (b) pH = 5 **X** (c) pH = 9 (d) pH = 7

Voici quatre composés portant une fonction acide carboxylique (COOH) et leur pKa, lequel est le moins acide ?

(a) acide lactique 3,86

(b) acide propionique 4,87 **X**

(c) acide acétique 4,75

(d) acide pyruvique 2,49

Une solution tampon est composée d'un mélange

- (a) acide fort/base forte
- (b) acide fort/base faible
- (c) acide faible/base conjuguée **X**
- (d) acide faible/base forte

Quel est l'acide fort ?

- (a) acide chlorhydrique **X**
- (b) acide aminé
- (c) acide ascorbique
- (d) acide acétique

Voir cours de chimie pour comprendre la raison pour laquelle un acide est fort ou faible (capacité de libérer/capter un proton plus ou moins forte selon l'élément considéré).

En pratique, retenir les acides forts et les bases fortes les plus courants...

acide chlorhydrique (HCl), acide bromhydrique (HBr), acide sulfurique (H₂SO₄) sont forts.
hydroxyde de sodium ou soude (NaOH), hydroxyde de potassium ou potasse (KOH) sont forts.

Préparer un tampon

Préparer un litre de tampon phosphate pH 7,00 (pKa à considérer : 6,82) à 1 mol.L⁻¹ à partir de KH₂PO₄ solide (M = 136,09 g.mol⁻¹) et K₂HPO₄ solide (M = 174,18 g.mol⁻¹)

Dans cet exercice, on cherche à savoir combien d'acide et de base il va falloir peser pour préparer ce tampon. Pour cela nous devons savoir le nombre de moles nécessaires pour obtenir le tampon.

On peut calculer le rapport base/acide :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$7 = 6,82 + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$0,18 = \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 10^{0,18} = 1,51$$

Sachant qu'il faut une solution à 1M, on peut également écrire :

$$[\text{A}^-] + [\text{AH}] = 1$$

$$[\text{A}^-] = 1 - [\text{AH}]$$

$$(1 - [\text{AH}]) / [\text{AH}] = 1,51$$

$$1 - [\text{AH}] = 1,51[\text{AH}]$$

$$1 = 2,51 [\text{AH}]$$

$$[\text{AH}] = 1/2,51 = 0,4\text{M}$$

$$\text{Et donc } [\text{A}^-] = 0,6\text{M}$$

Le volume étant de 1 litre, **n_{AH} = 0,4 mol et n_{A⁻} = 0,6 mol.**

$$\text{m}_{\text{AH}} = n_{\text{AH}} \times \text{MA}_{\text{AH}} = 54,76\text{g}$$

$$\text{m}_{\text{A}^-} = n_{\text{A}^-} \times \text{MA}_{\text{A}^-} = 104\text{g}$$

Comparer les tampons :

On dispose de trois solutions de 1l de tampon phosphate pH 7,00 à 0,5M ; 1M ; 2M

Ces solutions sont-elles toutes équivalentes ?

La(les)quelle(s) utiliseriez-vous pour maintenir le pH à 7 malgré l'ajout de 300 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 2,5M ?

Non : elles ont certes le même pH et sont toutes des tampons phosphate, mais elles n'ont pas toutes la même concentration, et donc pas le même nombre de moles d'acide et de base. Elles n'ont donc pas le même pouvoir tampon : la solution à 2M a 2 fois plus de moles d'acide et de base conjuguée que celle à 1M, qui en a elle-même 2 fois plus que la solution à 0,5M :

Nombres de moles\ solution	0,5M	1M	2M
A-	0,3	0,6	1,2
AH	0,2	0,4	0,8

Il faudrait utiliser la troisième solution, à 2M, car c'est la seule à pouvoir absorber un tel ajout : $0,3 \times 2,5 = 0,75$ mol de HCl.

Le premier tampon ne peut en absorber que 0,3 moles, le second 0,6 moles

Deux méthodes de titrage d'une solution d'acide chlorhydrique :

Méthode 1 : 20 mL de solution d'acide chlorhydrique à titrer sont introduits dans un vase de réaction avec de la phénolphthaléine. Une solution d'hydroxyde de sodium 0,1M est introduite dans une burette puis ajoutée goutte à goutte dans le vase de réaction. 12,5 mL de solution d'hydroxyde de sodium sont introduits pour obtenir l'équivalence.

Méthode 2 : 0,1g de carbonate de sodium Na_2CO_3 ($M = 106 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont pesés précisément et dissous en fiole d'Erlenmeyer dans un volume d'eau distillée voisin de 30 mL avec quelques gouttes d'hélianthine. La solution d'HCl est alors versée à la burette jusqu'au virage de l'indicateur coloré : il faut 28,9 mL.

1) Pour chaque méthode, écrire les équations du dosage

Dans un premier temps, HCl se dissout totalement dans l'eau :



Puis on ajoute de la base :



2) A quoi servent l'hélianthine et la phénolphthaléine ?

Ce sont des indicateurs colorés de la réaction

3) Calculer la concentration de la solution d'HCl par les deux méthodes

Méthode 1 :

A l'équilibre, tous les H_3O^+ formés par l'acide chlorhydrique (dont il y a une quantité n_1 en solution) ont été titrés par la soude ajoutée (quantité n_2)

$$n_1 = n_2$$

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$C_1 = C_2V_2/V_1$$

$$C_1 = 0,0625\text{M}$$

Méthode 2 :

A l'équilibre, tous les H_3O^+ formés par l'acide chlorhydrique (dont il y a une quantité n_1 en solution) ont été titrés par le Na_2CO_3 ajoutée (quantité n_2).

Une molécule de Na_2CO_3 réagit avec 2 molécules de HCl , donc la quantité n_2 est deux fois plus petite que n_1 .

$$n_2 = n_1 / 2$$

$$n_1 = 2n_2$$

$$C_1V_1 = 2m/M$$

$$C_1 = 2m / (M V_1)$$

$$C_1 = 0,0625\text{M}$$

On trouve le même résultat par les deux méthodes, ce qui indique que les mesures sont fiables. La solution de HCl était donc à $0,0625\text{M}$.

4) Vous décidez d'utiliser un pH-mètre qui indique que le pH de la solution est de 7,3. A quel résultat vous fiez-vous, pourquoi ? Quelle est la concentration d' HCl en solution à ce pH ?

On aurait effectivement pu directement mesurer le pH, qui nous donne accès à la concentration en ions H_3O^+ ($\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$, d'où $([\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}})$, mais ici ce calcul n'est pas à faire ! En effet, le résultat est aberrant, car mettre de l'acide dans de l'eau ne peut pas conduire à un pH supérieur à 7. Il faut recalibrer ou vérifier ce pH-mètre.

L'aspirine est un acide faible que l'on va noter AH ($\text{pK}_a = 3,5$, $M=180\text{g/mol}$) dans cet exercice. L'ion conjugué acétylsalicylate sera noté A^- . On dissout un comprimé de 500mg d'aspirine dans un verre de 20cl d'eau. Le pH mesuré est de 2,9.

1) Calculez la concentration en aspirine dans le verre d'eau On est en présence d'un acide faible :

$$\text{pH} = 1/2(\text{pK}_a - \log C)$$

$$2\text{pH} = \text{pK}_a - \log C$$

$$\log C = \text{pK}_a - 2\text{pH}$$

$$C = 10^{\text{pK}_a - 2\text{pH}}$$

$$C = 5,01 \text{ mM}$$

2) Quelle est la proportion d'aspirine dans le comprimé ?

$$n = C \times V = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1 \text{ mmol}$$

$$m = n \times M = 180 \text{ mg}$$

$$180/500 = 11,6\%. \quad \text{Il y a donc à peine 36\% d'aspirine dans ce comprimé.}$$

3) On ajoute de la soude NaOH 10mM pour neutraliser l'acidité de l'aspirine.

Calculez le volume équivalent V_{eq} .

C'est un monoacide titré par de la soude (monobase forte), donc à l'équivalence,

$$n_1 = n_2$$

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$V_2 = V_{eq} = C_1V_1/C_2 = 0,1 \text{ l}$$

4) Calculez le pH de la solution à la demi équivalence ($V_{NaOH} = V_{eq}/2$)

A la demi équivalence, on a ajouté 0,05l de NaOH 10mM, soit 0,5mmol de NaOH. On aura donc transformé 1mmol - 0,5 = 0,5 mmol d'aspirine (notée AH) en

acétylsalicylate (noté A^-). L'intégralité de la soude ajoutée a été consommée, il reste donc seulement un mélange des formes AH et A^- , acide faible et base conjuguée !

C'est donc un tampon. $pH = pK_a + \log [A^-]/[AH] = pK_a + \log 0,5/0,5 = pK_a = 3,5$.

De façon générale, lors d'une titration, à la demi-équivalence on a **pH = pKa**.

5) Calculez le pH de la solution pour un volume de soude égal à deux fois le V_{eq} .

Si on ajoute encore de la soude (base forte) alors qu'on a déjà titré l'acide faible, on aura en solution un mélange de base faible et de base forte. L'effet de la base forte va

dominer celui de la base faible qui devient négligeable et on appliquera la formule

d'une base forte... EN TENANT COMPTE DU VOLUME FINAL !

$$V = 20 \text{ cl} + 0,11 + 0,11 = 40 \text{ cl} = 0,4 \text{ l}$$

La quantité d'ions OH^- qu'il y aura correspondra à celle ajoutée après titration, dans le V_{eq} supplémentaire (0,11) : $n = C \times V = 10 \times 10^{-3} \times 0,1 = 1 \times 10^{-3}$

$$[OH^-] = 1 \times 10^{-3} / 0,4 = 0,0025 \text{ M}$$

$$pH = 14 + \log 0,0025 = 11,4$$