

Séquence 5

Réaction chimique par échange de protons et contrôle de la qualité par dosage

Problématique

La séquence 5, qui comporte deux parties distinctes, mais non indépendantes, traite de la réaction chimique par échange de protons et du contrôle de la qualité par dosage.

► Comment déterminer le pH d'une solution aqueuse ?

Il s'agira de savoir le mesurer expérimentalement, de connaître les espèces responsables de ce pH et de savoir calculer le pH de certaines solutions aqueuses. Nous mettrons également en évidence l'importance du contrôle du pH d'une solution aqueuse, notamment en milieu biologique.

► Comment contrôler la qualité d'une solution par dosage ?

Deux types de dosages seront traités :

Le dosage par étalonnage : nous exploiterons des courbes issues de mesures d'absorbance de solutions contenant des espèces colorées (spectrophotométrie, notion étudiée en 1^{re} S) et également de mesures de conductivité (nouvelle grandeur qui sera définie) de solutions contenant des espèces chimiques chargées.

Le dosage par titrage : nous déterminerons la concentration d'une espèce chimique présente dans cette solution, à l'aide d'une réaction chimique. La réaction intervenant dans ce dosage pourra être acido-basique, mais pourra être aussi une réaction d'oxydo-réduction. Nous exploiterons des courbes issues de mesures physiques (pH ou conductivité), ou bien nous utiliserons un indicateur de fin de réaction.

Sommaire

1. Prérequis
2. La nature acide, basique ou neutre d'une solution
3. Les couples acido-basiques
4. Les réactions acido-basiques
5. Dosages par étalonnage
6. Dosages par titrage direct
7. Pour clore la séquence

Prérequis

A

Prérequis pour la réaction chimique par échange de protons

1. Calcul d'une quantité de matière (niveau 2^{nde} et 1^{re} S)

Pour calculer une quantité de matière, il existe trois formules qu'il est possible d'utiliser suivant la nature du composé :

- ▶ la première formule peut s'appliquer pour n'importe quel composé et elle met en jeu sa masse m : $n = \frac{m}{M}$ (M désigne la masse molaire moléculaire du composé);
- ▶ la deuxième formule ne peut s'appliquer qu'aux composés gazeux et elle met en jeu leur volume V : $n = \frac{V}{V_{\text{mol}}}$ (V_{mol} désigne le volume molaire pris dans les conditions de l'expérience);
- ▶ la troisième formule ne peut s'appliquer qu'aux composés en solution et elle met en jeu leur concentration molaire C : $n = C \cdot V_{\text{sol}}$ (V_{sol} désigne le volume de la solution exprimé en litres puisqu'une concentration molaire est donnée, généralement, en mol.L^{-1}).

Test 1

Quelle est la quantité de matière contenue dans 60 g de sulfate de magnésium ?

Test 2

Quelle est la quantité de matière contenue dans 50 L de butane ? En déduire la masse correspondante.

Test 3

Quelle est la quantité de matière de chlorure de magnésium contenue dans 300 mL d'une solution dont la concentration est de 0,5 mol.L^{-1} ? En déduire la masse de sel correspondante.

On donne les masses atomiques en g.mol^{-1} : $H = 1$; $C = 12$; $S = 32$; $Mg = 24$; $O = 16$ et le volume molaire : 24 L.mol^{-1} .

2. Préparer une solution par dissolution ou dilution (rappel de 2^{de})

a) Préparation par dissolution

On dissout une masse m de solide dans un volume de solvant afin d'obtenir un volume V de solution.

Calcul de la masse à peser avec la formule: $m = n \cdot M = C \cdot V \cdot M$

Mise en œuvre expérimentale:

- ▶ Peser précisément la masse de solide dans une coupelle ou une capsule.
- ▶ Introduire le solide dans la fiole jaugée de volume V préalablement rincée à l'eau distillée.
- ▶ Rincer la coupelle et l'entonnoir, l'eau de rinçage allant dans la fiole, de façon à récupérer tous les grains de solide qui sont restés accrochés.
- ▶ Remplir la fiole à moitié avec de l'eau distillée.
- ▶ Agiter jusqu'à dissolution complète du solide.
- ▶ Compléter la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (le bas du ménisque doit être tangent au trait).
- ▶ Boucher puis retourner deux fois la fiole pour homogénéiser le mélange.

Test 4

Calculer la masse de permanganate de potassium solide KMnO_4 à peser pour préparer 2,0 L d'une solution S_0 de permanganate de potassium de concentration $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sachant que la masse molaire du solide KMnO_4 vaut $M = 158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) Préparation par dilution

- ▶ Il est parfois plus facile de préparer une solution de concentration donnée en utilisant une solution déjà existante de même nature. C'est par exemple le cas si la masse de soluté à peser est très petite. On ne peut pas peser 0,02 g de soluté avec une balance précise au $1/10^{\text{e}}$ de gramme.
- ▶ On effectue également des dilutions pour préparer une gamme de solutions étalons.

Diluer une solution aqueuse « mère » consiste à lui **ajouter de l'eau** afin d'obtenir une solution moins concentrée: la solution « fille ».

Pour préparer une solution fille de volume V , de concentration C , à partir d'une solution mère de concentration C_0 , il faut calculer le volume V_0 de solution mère à prélever.

Lors d'une dilution, le volume de la solution augmente, mais la **quantité de soluté** ne change pas, elle **se conserve**:

Quantité de soluté prélevé dans la solution mère = Quantité de soluté présent dans la solution fille

Soit: $C \times V = C_0 \times V_0$

Le facteur de dilution vaut $F = C_0/C = V/V_0$

Mise en œuvre expérimentale :

Le volume de solution mère V_0 est prélevé à l'aide d'une pipette jaugée munie d'un dispositif d'aspiration (propipette). On verse ce prélèvement dans une fiole jaugée de contenance V . Ensuite, même fin de protocole que pour la dissolution.

Test 5

On prélève avec précision un volume $V_0 = 20,0$ mL de la solution S_0 du test 4, et on le place dans une fiole jaugée de 500 mL. On ajuste le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Calculer la concentration molaire C_1 de la solution S_1 ainsi réalisée. Quel est le facteur de la dilution réalisée ?

3. Solution ionique et concentrations en ions (niveau 1^{re} S)

a) Définitions

Une solution est un mélange homogène (dont on ne peut distinguer les composants) d'un **solvant** (la quantité majoritaire) et d'un ou plusieurs **solutés**.

Une solution peut avoir plusieurs états : liquide (eau salée), gazeuse (l'air) ou solide (acier).

Le soluté peut être un solide, un liquide ou un gaz.

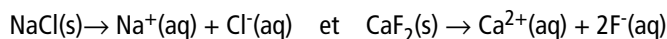
Dissolution = Action de dissoudre le soluté dans le solvant.

Une solution électrolytique (ou ionique) contient des ions : elle conduit le courant et elle est électriquement neutre.

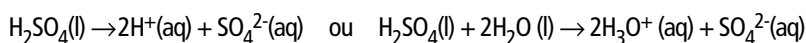
b) Équation de mise en solution

Compte tenu du phénomène de solvation ou d'hydratation, les ions en solution sont écrits avec l'indice (aq).

- Lors de la mise en solution aqueuse d'un solide ionique, l'eau détruit le cristal. Par exemple :



- Certains liquides comme l'acide sulfurique (H_2SO_4) donnent des ions lors de leur mise en solution aqueuse.



- Le chlorure d'hydrogène HCl est un gaz à pression et température ordinaire qui se dissout très facilement dans l'eau. On montre expérimentalement que la mise en solution aqueuse de HCl donne des ions H^+ et Cl^- .



Remarque

Certaines molécules polaires ne se dissocient pas dans l'eau (alcool, glucose) tout en étant solubles car il existe des liaisons « hydrogènes » intermoléculaires : la solution n'est alors pas électrolytique.

Test 6

Écrire les équations de mise en solution des solides ioniques $CuCl_2(s)$ et $Fe_2(SO_4)_3(s)$.

c) Relation entre les concentrations en ions et la concentration de la solution

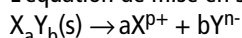
Dans l'exemple $CaF_2(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$, un soluté CaF_2 donne par dissolution un ion Ca^{2+} et deux ions F^- , soit deux fois plus d'ions F^- que de soluté CaF_2 et autant d'ions Ca^{2+} que de soluté CaF_2 .

Si C est la concentration de la solution, c'est-à-dire la quantité de soluté CaF_2 par le volume de solution, alors $[Ca^{2+}] = C$ et $[F^-] = 2C$.

De manière générale :

Soit une solution du solide ionique X_aY_b de concentration C .

L'équation de mise en solution aqueuse de ce solide ionique s'écrit :



Les concentrations en ions ont donc pour expression : $[X^{p+}] = a.C$ et $[Y^{n-}] = b.C$ ou plus simplement : **[ion] = coefficient stœchiométrique $\times C$.**

Test 7

Exprimer les concentrations en ions en fonction de la concentration C de la solution, pour chacune des solutions obtenues au test 6.



Prérequis pour les dosages

1. Dresser le tableau d'avancement d'une réaction et déterminer le réactif limitant (niveau 1^{re} S)

Lors d'une réaction chimique, les réactifs interagissent pour former des produits. Pour calculer le nombre de moles des réactifs qui a disparu, ou le nombre de moles des produits qui s'est formé, on utilise l'avancement de la réaction que l'on note X .

Pour dresser le tableau d'avancement de la réaction, on considère, en général, trois étapes : l'avancement nul, l'avancement quelconque et l'avancement maximal.

Sur la ligne qui correspond à l'avancement nul, on note sous chaque participant le nombre de moles initialement présents. Le plus souvent, ce nombre de moles est nul pour les produits mais il se peut qu'il en soit autrement.

Sur la ligne qui correspond à l'avancement quelconque, on note sous chaque participant le nombre de moles que l'on détermine de la façon suivante : pour les réactifs, il s'agit du nombre de moles initial auquel on soustrait l'avancement X multiplié par le coefficient stœchiométrique et, pour les produits, il s'agit du nombre de moles initial auquel on ajoute l'avancement X multiplié par le coefficient stœchiométrique.

Pour remplir la ligne qui correspond à l'avancement maximal, on doit résoudre les équations qui correspondent à ce qui a été écrit pour chaque réactif à la ligne précédente, soit $n(A) - a.X_{\max} = 0$.

Il y a bien sûr autant d'équations que de réactifs. On obtient ainsi plusieurs valeurs pour $X_{\max}$; mais il ne faut conserver que la plus petite d'entre elles, ce qui traduit le fait que lorsqu'un des réactifs vient à manquer, la réaction cesse même s'il reste beaucoup de tous les autres.

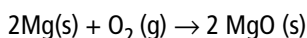
On dit du réactif qui vient, le premier à manquer, qu'il est en défaut ou qu'il s'agit du réactif limitant.

Test 8

Pour obtenir une lumière blanche et très lumineuse (« flash »), les premiers photographes utilisèrent un dispositif à combustion de magnésium, Mg , dans le dioxygène de l'air. Le produit de cette réaction chimique est l'oxyde de magnésium MgO , qui est un solide blanc.

Dans un flacon étanche de 5,00 L rempli de dioxygène, on introduit 2,00 g de magnésium pur. Le récipient est fermé sous la pression : $P_0 = 1,01 \cdot 10^5$ Pa, à la température : $T_0 = 18,0$ °C. Dans ces conditions, le volume occupé par une mole de gaz est $V_m = 24,0$ L.

L'équation bilan qui rend compte de la réaction de combustion du magnésium métallique est la suivante :



- ❶ Calculer la quantité de matière de chaque réactif dans l'état initial.
- ❷ Établir le tableau d'avancement de la transformation chimique.
- ❸ Déterminer la valeur $x_{\max}$ de l'avancement maximal de cette transformation.
- ❹ Quel est le réactif limitant ? Justifier la réponse.
- ❺ Pour quelle valeur de l'avancement x les quantités de matière de magnésium restant et d'oxyde de magnésium formé sont-elles égales ?
- ❻ En fin de transformation, quelle sera la masse d'oxyde de magnésium formé ?

2. Spectrophotométrie : doser une solution colorée par étalonnage et connaître la loi de Beer-Lambert (niveau 1^{re} S)

On a montré expérimentalement en 1^{re} que l'absorbance d'une solution colorée et la concentration en cette espèce colorée sont deux grandeurs proportionnelles.

On en déduit la relation entre absorbance et concentration pour une espèce colorée donnée, appelée **loi de Beer-Lambert** : $A = k.C$

Avec k : constante de proportionnalité et C : concentration molaire (inférieure à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

k dépend de la nature de l'espèce absorbante, de la valeur de la longueur d'onde de la radiation utilisée ainsi que de l'épaisseur de solution traversée.

Cette relation permet, à partir de la mesure de l'absorbance d'une espèce colorée en solution, de déduire la concentration de cette espèce.

Test 9

Sucre, eau, sirop de glucose-fructose, arôme naturel de menthe, colorants : E102- E131.

Sur l'étiquette d'une bouteille de sirop de menthe, on peut lire les indications ci-contre.

On souhaite déterminer la concentration de chaque colorant dans le sirop par spectrophotométrie :

Pour déterminer la concentration en colorant jaune et en colorant bleu dans le sirop, on réalise les expériences suivantes à partir du sirop de menthe dilué dix fois, d'une solution de tartrazine (colorant E102) à $2,00 \times 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$ et d'une solution de bleu patenté V (colorant E131) à $1,00 \times 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$.

À l'aide d'un spectrophotomètre, on obtient les courbes donnant l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ pour les trois solutions. Les courbes obtenues pour les colorants sont représentées sur la figure 1 ci-après et celle obtenue pour le sirop de menthe dilué est représentée sur la figure 2.

On réalise ensuite une échelle de teintes à partir des solutions de colorants. On mesure l'absorbance de chaque solution à l'aide du spectrophotomètre en se plaçant à la longueur d'onde $\lambda_1 = 450 \text{ nm}$ pour la tartrazine et à la longueur d'onde $\lambda_2 = 640 \text{ nm}$ pour le bleu patenté V.

On obtient (figure 3) les graphiques $A=f(c)$ pour chaque colorant alimentaire, c étant exprimée en mg.L^{-1} .

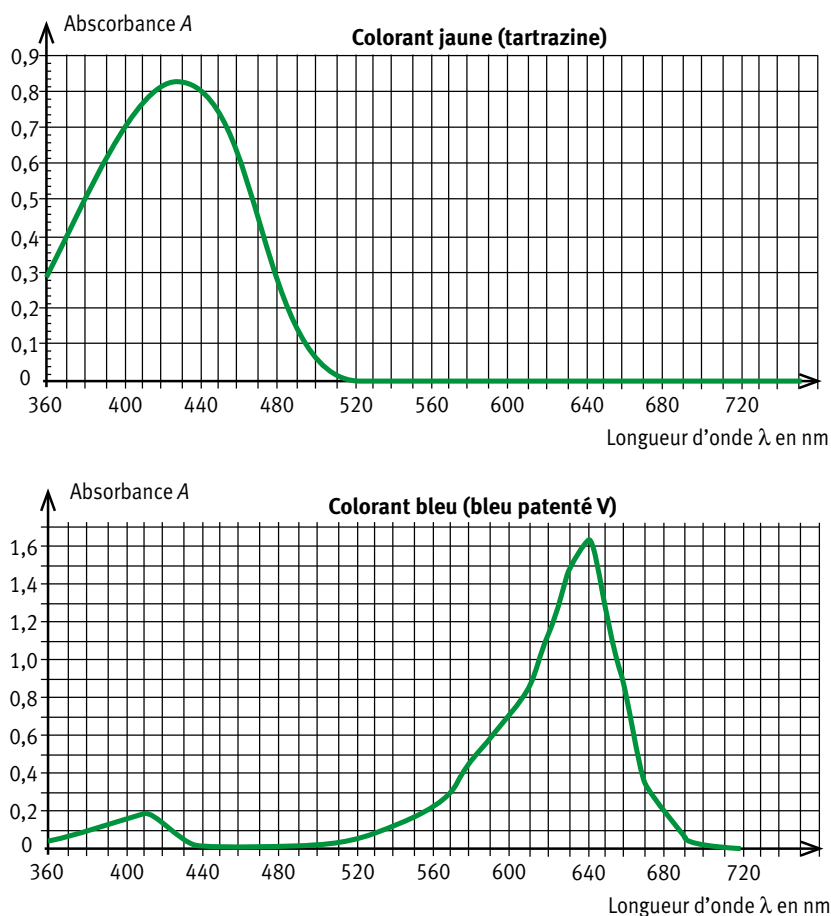


Figure 1

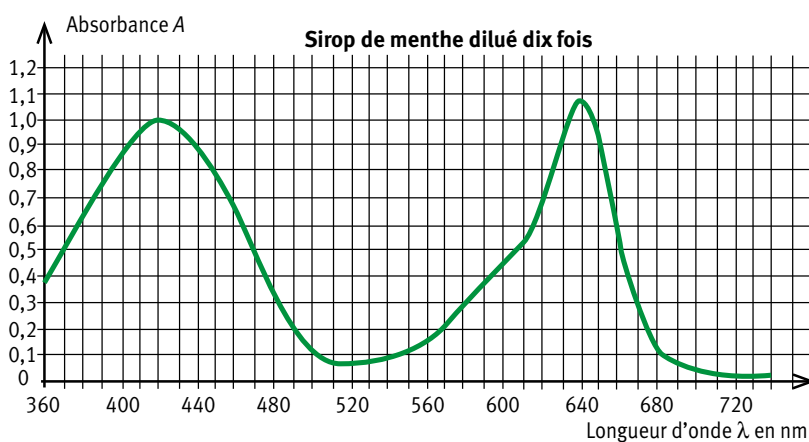


Figure 2

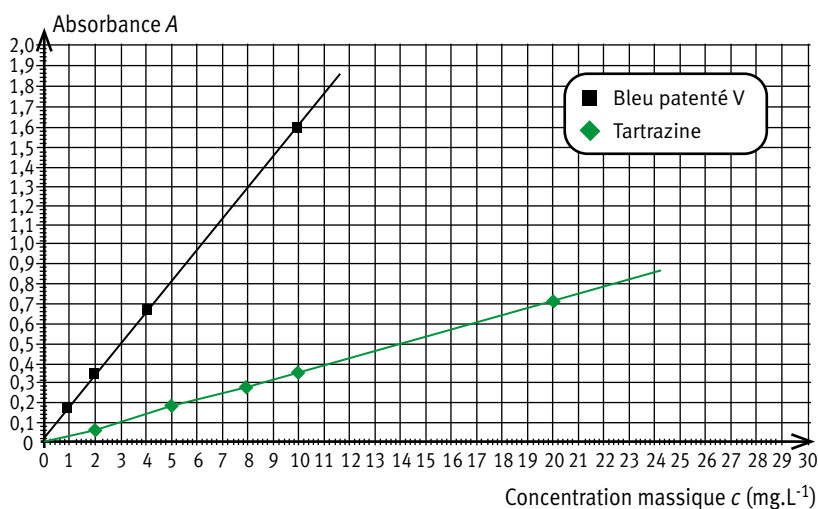


Figure 3

- 1 Pourquoi choisit-on de se placer à la longueur d'onde $\lambda = 450$ nm plutôt que 420 nm pour réaliser le dosage par étalonnage de la tartrazine dans le mélange ?
- 2 À partir des figures 2 et 3, déterminer graphiquement la concentration massique en colorants jaune et bleu dans le sirop dilué. On fera apparaître clairement les constructions sur les figures.
- 3 En déduire les concentrations massiques en colorant tartrazine c_{mT} et en colorant bleu patenté c_{mB} dans le sirop.

3. Oxydo-réduction : écrire une équation bilan

a) Définitions

Un oxydant est une espèce chimique capable de capter, c'est-à-dire de gagner un ou plusieurs électrons.

Un réducteur est une espèce chimique capable de céder, c'est-à-dire de perdre un ou plusieurs électrons.

Un couple oxydant/réducteur est noté : ox/red.

Les deux espèces ox et red d'un couple sont dites conjuguées.

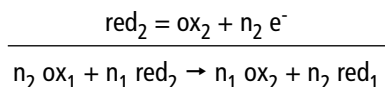
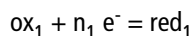
La demi-équation électronique correspondante s'écrit : $ox + n e^- = red$

b) Réaction d'oxydo-réduction

Elle a lieu entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre.

Elle met en jeu un transfert d'électron(s) entre les réactifs, du réducteur vers l'oxydant.

Elle s'obtient en combinant les demi-équations électroniques des couples ox_1/red_1 et ox_2/red_2 de façon à éliminer les électrons (les électrons n'existent pas en solution aqueuse...).



Test 10

Lors d'une expérience, on immerge un fil de cuivre (Cu) dans une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$). On observe sur le fil de cuivre un dépôt gris clair, brillant, identifié comme étant un dépôt d'argent métallique Ag, et on observe la coloration en bleue de la solution. On effectue un test à la soude (hydroxyde de sodium) : il apparaît un précipité bleu gélatineux caractéristique de la présence d'ions cuivre (II) Cu^{2+} .

- ❶ Que s'est-il passé au cours de chacune des expériences ?
- ❷ Comment l'interpréter au niveau microscopique ? Définir les deux couples mis en jeu.
- ❸ Écrire l'équation bilan de la réaction.

c) Écriture des demi-équations redox

Elle est parfois délicate, notamment lorsque les éléments O ou H sont présents dans les espèces.

Elle est fondée sur les lois de conservation des éléments et des charges électriques, et il faut respecter les étapes suivantes :

1. Conservation de l'élément autre que O et H : ajuster avec un coefficient stœchiométrique.
2. Conservation de l'élément O : ajouter éventuellement le nombre convenable de molécules d'eau H_2O .
3. Conservation de l'élément H : ajouter éventuellement le nombre convenable d'ions $\text{H}_{(\text{aq})}^+$.
4. Conservation de la charge : ajouter le nombre convenable d'électrons.

Test 11

Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.

2

La nature acide, basique ou neutre d'une solution

A

Objectifs d'apprentissage

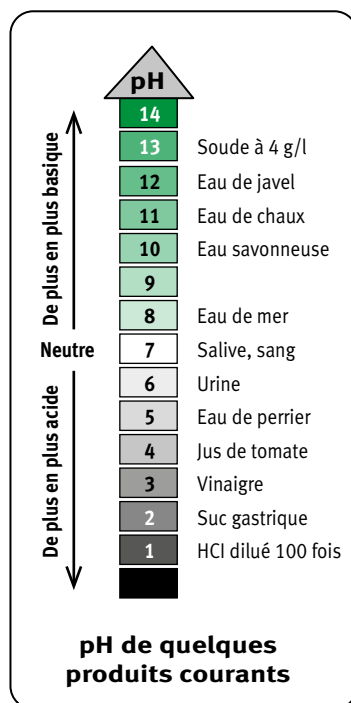
- ▶ Savoir que le pH d'une solution aqueuse est lié à la concentration des ions H_3O^+ dans la solution et connaître la relation entre ces deux grandeurs.
- ▶ Connaître les différentes méthodes pour déterminer le pH d'une solution aqueuse.
- ▶ Connaître la définition du produit ionique de l'eau.
- ▶ Savoir déterminer la concentration en ions H_3O^+ ou en ions HO^- d'une solution aqueuse, connaissant la mesure de son pH, et l'exprimer avec un nombre convenable de chiffres significatifs.
- ▶ Savoir qu'une solution peut être acide, basique ou neutre et connaître les limites de ces trois zones sur une échelle de pH.

B

Pour débiter

1. Au quotidien

Le pH est une grandeur courante de la vie quotidienne. Sa valeur est souvent indiquée sur des produits de la vie courante : savons, shampoings, produits d'entretien...



2. Aquariophilie

Les indicateurs colorés sont des liquides qui ont la propriété de prendre plusieurs couleurs (le plus souvent deux) en fonction du pH de la solution dans laquelle on les a placés. On mesure ainsi le pH d'une eau d'aquarium en comparant la couleur prise par l'eau avec un petit étalon de couleur : l'indication donnée n'est alors valable que sur une petite plage de pH mais la précision est bonne.



Activité 1



- 1 Donner un encadrement du pH de l'eau contenue dans le deuxième flacon (en partant de la gauche).
- 2 Donner alors le pH avec son incertitude : $pH = \text{valeur moyenne} \pm \Delta pH$
- 3 Calculer alors l'incertitude relative $\frac{\Delta pH}{pH}$, et l'exprimer en pourcentage.

Commenter alors la dernière phrase du texte.

3. Dans les laboratoires

La mesure du pH est certainement une des mesures électrochimiques les plus répandues.

On la retrouve dans un nombre considérable de secteurs. Simplement à titre d'exemple, il est possible de citer :

- le domaine de la microbiologie, où la valeur du pH gouverne les réactions enzymatiques et la croissance des bactéries ;
- le secteur médical, où des variations du pH du sang de 0,01 sont synonymes de troubles métaboliques graves ;
- le secteur de l'environnement, où des variations du pH de l'eau de mer de quelques millièmes permettent de détecter une pollution d'origine atmosphérique (CO₂ de l'air).

Le regain d'intérêt porté au pH ces dernières années est très probablement dû au fort et récent développement de la métrologie chimique. Le pH étant un paramètre mesuré par 97 % des laboratoires d'analyse chimique, il apparaît logique que les laboratoires nationaux de métrologie s'y intéressent et, bien que ce paramètre ait été étudié dès le début du XX^e siècle, il reste de nombreux développements à effectuer. Pour preuve, l'extrait suivant d'un rapport de l'Académie des sciences sur la chimie analytique, publié en 2000, souligne toute l'importance de cette mesure : « Rappelons simplement que la mesure d'un pH dans des eaux profondes [...] est un défi analytique qui ne vient de commencer à trouver des

solutions que très récemment. Ce pH étant la variable clé des interactions eau/roche, et de leur prédiction, il est inutile d'insister sur les enjeux associés à cette mesure. »

Devant l'importance de l'information donnée par les mesures de pH, notamment lors du contrôle des procédés industriels, la fiabilité des mesures apparaît être un élément d'extrême importance. Il est donc nécessaire de bâtir en France une structure métrologique pour les mesures de pH permettant le raccordement des mesures effectuées par les laboratoires, mais aussi pour le raccordement des appareils de mesure de pH *in situ*.

La mise en place du banc primaire de pH-métrie, 1^{re} étape pour bâtir cette structure métrologique, s'est effectuée en 2002, avec la collaboration d'un chercheur du laboratoire national de métrologie russe (VNIIFTRI), M. Maksimov.

Introduction du rapport de Rachel Champion et Cédric Rivier (Rachel.Champion@lne.fr),
« La métrologie du pH au LNE (Laboratoire National de métrologie et d'Essais) :
état de l'art et perspectives ».

Activité 2



- ❶ Chercher la définition de la métrologie.
- ❷ Citer trois domaines où la mesure du pH est très répandue.
- ❸ Rechercher d'autres domaines où la mesure du pH est utilisée et nécessaire.
- ❹ Rechercher une autre grandeur de mesure électrochimique.

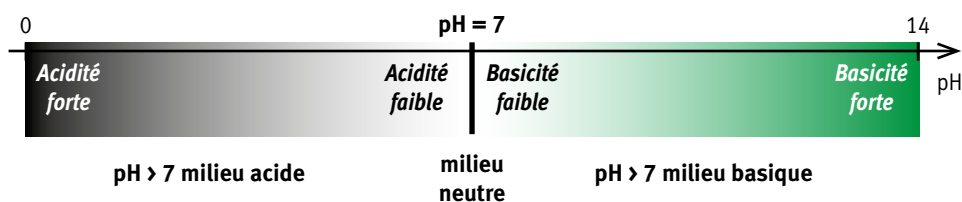


Pour apprendre

1. Le pH d'une solution aqueuse

Le caractère acide d'une solution aqueuse est dû à la présence des ions oxonium H_3O^+ dans cette solution.

Rappelons qu'à 25 °C, la neutralité acido-basique correspond à $\text{pH} = 7,0$, que les solutions acides ont un $\text{pH} < 7,0$ et que les solutions basiques ont un $\text{pH} > 7,0$.



a) Définition

C'est le chimiste danois S. P. L. Sørensen (1868-1939) qui introduisit en 1909 le concept du potentiel hydrogène (pH), facilitant ainsi l'étude des propriétés acido-basiques des solutions. Il s'est également illustré par ses travaux sur les acides α -aminés.

Le pH est une grandeur sans unité qui mesure l'acidité d'une solution aqueuse diluée (en pratique, $c \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

Par définition, le pH est lié à la concentration des ions H_3O^+ par la relation :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Le pH d'une solution est donc l'opposé du logarithme décimal de sa concentration en ions hydronium H_3O^+ exprimée en mol.L^{-1} .

b) Rappel mathématique



Le symbole « log » signifie logarithme décimal.

On utilisera cette fonction mathématique (dont l'étude est au programme de terminale) par l'intermédiaire de la touche « log » de la calculatrice.

On procédera de même pour la fonction réciproque puissance de dix « 10^x », avec les deux touches « 2^{nd} » et « log ».

La fonction logarithme décimal (log) possède les propriétés suivantes :

$$\log(a.b) = \log a + \log b$$

$$\log a/b = \log a - \log b$$

$$\log a^n = n.\log a$$

$$\log 10^x = x$$

Valeurs remarquables :

$$\log 1 = 0$$

$$\log 10 = 1$$

$$\log 100 = \log 10^2 = 2$$

$$\log 1000 = \log 10^3 = 3$$

Lorsque l'on multiplie une grandeur par 10, son logarithme augmente de 1.

Variation de la grandeur $[\text{H}_3\text{O}^+]$



c) Relation équivalente

Inversement, la connaissance de la valeur du pH d'une solution nous permet de déterminer la concentration en ions oxonium en mol.L^{-1} :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Remarque

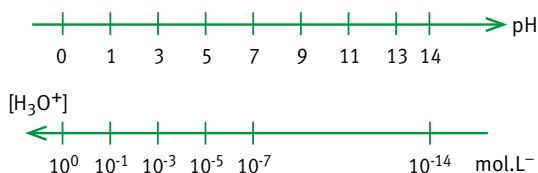
La tradition exige que l'on exprime $[\text{H}_3\text{O}^+]$ à l'aide de puissances de 10 entières.

Exemple Si $\text{pH} = 2,9$, on détermine : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,9} = 1,26.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Avec deux chiffres significatifs, on écrit $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

d) Propriété

La fonction logarithme décimal (log) est une fonction croissante, donc les grandeurs pH et $[H_3O^+]$ varient en sens inverse :



2. La mesure du pH d'une solution

a) Utilisation d'un indicateur coloré

Un indicateur coloré est une substance organique présentant deux teintes franchement distinctes qui changent en fonction de la valeur du pH.

Indicateur	Couleur prise avant la zone de virage pour $pH < pH_1$	Zone de virage de pH_1 à pH_2	Couleur prise après la zone de virage pour $pH > pH_2$
Bleu de Bromothymol (BBT)	Jaune	6 - 7,6	Bleu
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune
Phénolphtaléine	Incolore	8,2 - 10	Rose

b) Utilisation d'un papier pH

C'est un papier imbibé d'un mélange de plusieurs indicateurs colorés, puis séché. Quand on dépose une goutte de solution à l'aide d'un agitateur en verre, il prend une couleur que l'on compare avec une échelle de teintes graduée en pH.

À chaque couleur que peut prendre le papier correspond une valeur du pH.

Le papier-pH est peu précis mais facile à mettre en œuvre et il permet d'avoir rapidement un ordre de grandeur du pH de la solution.



c) Utilisation d'un pH-mètre



Un pH-mètre est constitué d'une sonde de mesure reliée à un voltmètre électronique gradué en unité de pH.

La sonde de mesure est constituée d'une électrode de verre et d'une électrode de référence ; ces deux électrodes peuvent être séparées ou combinées. La tension électrique ou différence

de potentiel électrique (ddp) U qui apparaît aux bornes de la sonde est une fonction affine du pH : $U = a - b \times \text{pH}$, où a et b sont des coefficients positifs qui

dépendent de la température et de la nature des deux électrodes. Il est donc nécessaire d'étalonner un pH-mètre avant toute mesure.

Étalonnage d'un pH-mètre avec des solutions dont le pH est précisément connu :

Il faut donner deux valeurs pour établir la correspondance entre ddp et pH :

- ▶ soit deux solutions tampons (solutions ayant un pH fixe et connu : 4, 7 ou 10);
- ▶ soit une solution tampon + la température.

Précautions dans la manipulation :

- ▶ Le pH-mètre doit être préalablement étalonné.
- ▶ Entre chaque mesure, la sonde doit être rincée à l'eau déminéralisée puis essuyée avec du papier fin absorbant (appelé papier Joseph).
- ▶ L'extrémité sphérique de la sonde doit être convenablement immergée.
- ▶ On doit effectuer les mesures en commençant par la solution la plus diluée.

d) Précision des mesures de pH et incertitude

La précision de la mesure du pH d'une solution dépend de la « fraîcheur » des solutions étalons utilisées, de l'état de la sonde et de la qualité de l'étalonnage. La valeur lue est toujours entachée d'erreurs.

Activité 3



En manipulant avec beaucoup de soin, il est possible de mesurer le pH d'une solution avec une incertitude de 0,05 unité de pH notée $\Delta \text{pH} = 0,05$. Considérons une solution pour laquelle le pH-mètre indique $\text{pH} = 5,30$.

Une incertitude de 0,05 unité de pH sur la mesure du pH entraîne une incertitude relative de l'ordre de 10 % sur la concentration en ions H_3O^+ de la solution. Retrouvons ce résultat.

- 1 Donner un encadrement du pH.
- 2 En déduire un encadrement de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, sachant que la fonction puissance de 10 est croissante.
- 3 Écrire alors $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sous la forme $[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{valeur moyenne} \pm \Delta[\text{H}_3\text{O}^+]$.
- 4 Calculer l'incertitude relative $\frac{\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ et l'exprimer en pourcentage.
- 5 Retrouvons-nous le résultat annoncé ?

Conclusion

- Toute concentration déduite d'une valeur de pH sera exprimée avec, au plus, deux chiffres significatifs.

3. L'eau: solvant des réactions acido-basiques

a) Préparation de solutions et mesures de pH

Activité 4 Relation entre $[H_3O^+]$ et $[HO^-]$



L'hydroxyde de sodium, encore appelé soude ou soude caustique, est un solide blanc. C'est un cristal ionique constitué par un empilement ordonné d'ions sodium Na^+ et d'ions hydroxyde OH^- . La formule $NaOH$ attribuée à l'hydroxyde de sodium est une formule statistique : il n'existe pas de molécule $NaOH$.

L'hydroxyde de sodium est très soluble dans l'eau. En effet, à 25 °C, un litre d'eau peut en dissoudre 27 moles, soit près de 1000 g. Lors de la dissolution, les ions Na^+ et OH^- sont hydratés et dispersés.

L'équation de la dissolution s'écrit : $NaOH(s) \xrightarrow{\text{eau}} Na^+(aq) + OH^-(aq)$

Dans une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire c : $[Na^+] = [OH^-] = c$.

L'hydroxyde de sodium est un produit très corrosif (voir pictogrammes ci-dessous). Sa dissolution et la dilution de ses solutions concentrées sont très exothermiques et peuvent s'accompagner de projections. Aussi, la manipulation du solide ou de ses solutions concentrées nécessite-t-elle le port de gants et de lunettes de protection.

Ancien pictogramme



Nouveau pictogramme



Ce sigle signifie que le produit peut détruire les tissus vivants ou d'autres surfaces.

Les précautions à prendre sont les suivantes :

- Éviter tout contact avec la peau, les vêtements.
- Mettre des gants, des lunettes de protection et une blouse en coton.
- Ne pas respirer les vapeurs.

Les mesures du pH de solutions diluées (on commence par la solution la plus diluée pour faire les mesures) d'hydroxyde de sodium permettent d'établir le tableau suivant :

$[HO^-]$ en mol.L^{-1}	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
pH mesuré	9,94	11,02	11,97
$[H_3O^+]$ en mol.L^{-1}			
$[HO^-] \times [H_3O^+]$			

- 1 Compléter la 3^e ligne du tableau, en calculant la concentration en ions H_3O^+ , à partir des mesures de pH.
- 2 Compléter la 4^e ligne du tableau, en calculant le produit des concentrations en HO^- et H_3O^+ .
- 3 Commenter les valeurs obtenues. Ce résultat pourra être généralisé (voir paragraphe suivant).

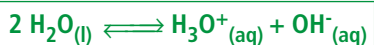
b) Définition du produit ionique de l'eau

La mesure du pH de l'eau pure (fraîchement distillée) à 25 °C donne le résultat $\text{pH} = 7,0$.

Dans l'eau pure à 25 °C, on peut donc calculer :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.$$

D'où proviennent ces ions oxonium ? Ils proviennent d'une réaction de l'eau solvant sur elle-même.



Cette réaction, appelée **autoprotolyse de l'eau**, a lieu dans toute solution aqueuse.

Cette réaction est très peu avancée ($[\text{H}_3\text{O}^+]$ est très faible), et on remarquera que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

À cette réaction on associe une **constante** appelée **produit ionique de l'eau**, noté K_e .

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$$

K_e s'exprime sans unité alors que les concentrations sont exprimées en mol.L^{-1} .

On remarque, d'après la stoechiométrie de l'équation, qu'il y a autant d'ions oxonium que d'ions hydroxyde produits par l'autoprotolyse.

Dans l'eau pure à 25 °C : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-)$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$

Ainsi $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \times 1,0 \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$ à 25 °C.

Remarques

K_e ne dépend que de la température.

Généralement, en chimie, à une grandeur X on associe une autre grandeur notée $\text{pX} = -\log X$.

Ainsi, on associe à la constante K_e la grandeur $\text{p}K_e$ telle que $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$ à 25 °C

(K_e augmente avec la température : $K_e = 5,5 \cdot 10^{-14}$ à 5 °C et donc $\text{p}K_e = 13,3$ à 50 °C).

Activité 5



Calcul du pourcentage de molécules d'eau participant à la réaction d'autoprotolyse de l'eau pure

- 1 Calculer, à 25 °C, la quantité de molécules d'eau contenue dans 1L d'eau, sachant que la masse volumique de l'eau est $\rho_{\text{eau}} = 10^3 \text{ g.L}^{-1}$.
- 2 Calculer la quantité d'ions H_3O^+ contenue dans 1L d'eau pure ($\text{pH} = 7,0$).
- 3 Sachant qu'un ion H_3O^+ est formé à partir de deux molécules d'eau, en déduire le pourcentage P de molécules d'eau concernées par l'autoprotolyse. Commenter le résultat obtenu.

Données Masses molaires atomiques (en g.mol^{-1}) : H (1); O (16)

c) Échelle des pH

Comparaison des concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HO}^-]$ dans une solution aqueuse :

Les concentrations molaires sont calculables à partir du pH mesuré de la solution : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ et $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

Selon la solution aqueuse, trois cas se présentent :

➤ Soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$, comme dans l'eau pure, la solution est neutre.

On a $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ donc $-\log K_e = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]^2) = -2\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ d'où $\text{p}K_e = 2 \text{ pH}$.

Ainsi **une solution est neutre pour** $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e$

➤ Soit $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$, alors la solution est acide, et d'autant plus acide que la concentration en ions oxonium est élevée par rapport à celle en ions hydroxyde.

En multipliant les deux membres par $[\text{H}_3\text{O}^+]$, on a $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 > [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 > K_e$ d'où $\text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_e$

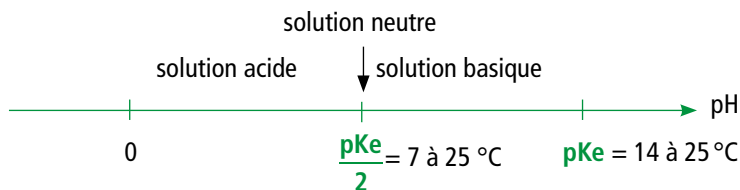
Ainsi **une solution est acide pour** $\text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_e$

➤ Soit $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$, alors la solution est basique, et d'autant plus basique que la concentration en ions hydroxyde est élevée par rapport à celle en ions oxonium.

On a $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 < [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 < K_e$ d'où $\text{pH} > \frac{1}{2} \text{p}K_e$

Ainsi **une solution est basique pour** $\text{pH} > \frac{1}{2} \text{p}K_e$

Récapitulatif sur une échelle de pH :





Pour conclure

1. Résumé du chapitre

Le pH d'une solution aqueuse permet de déterminer l'acidité d'une solution.

La comparaison entre la concentration des ions oxonium H_3O^+ et la concentration des ions hydroxyde HO^- liées par le produit ionique de l'eau K_e détermine le caractère acide, neutre ou basique d'une solution aqueuse.

En effet, le pH est lié à la concentration des ions H_3O^+ par la relation :

$$pH = -\log [H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Le produit ionique de l'eau est défini par la relation $K_e = [H_3O^+] \times [OH^-]$.

Une solution est dite neutre si elle contient autant d'ions oxonium que d'ions hydroxyde :

$$\text{à } 25^\circ\text{C, solution neutre} \Leftrightarrow [H_3O^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \Leftrightarrow pH = 7,0$$

Une solution est dite acide si elle contient plus d'ions oxonium que d'ions hydroxyde :

$$\text{à } 25^\circ\text{C, solution acide} \Leftrightarrow [H_3O^+] > 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \Leftrightarrow pH < 7,0$$

Une solution est dite basique si elle contient moins d'ions oxonium que d'ions hydroxyde :

$$\text{à } 25^\circ\text{C, solution basique} \Leftrightarrow [H_3O^+] < 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \Leftrightarrow pH > 7,0$$

2. Exercices d'apprentissage

Exercice 1 QCM

Pour chaque question, donnez la ou les réponses exactes.

❶ Soit de l'eau pure à 25°C .

a) $[H_3O^+] = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

b) $pH = 7,0$

c) $[HO^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

❷ Soit une solution aqueuse de $pH = 9,0$ à 25°C .

a) $[HO^-] = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$.

b) $[H_3O^+] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

c) $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

❸ Soit une solution aqueuse de $[HO^-] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C .

a) $pH = 6,0$

b) $pH = 8,0$

c) $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

4 À 25 °C, une solution acide a un pH :

- a) égal à 7,0.
- b) compris entre 7 et 14.
- c) inférieur à 7,0.

Exercice 2 pH et concentration

Compléter le tableau suivant en exprimant les concentrations en écriture scientifique :

Concentration en ions H_3O^+ (en mol.L^{-1})	$1,0 \cdot 10^{-2}$		$5,0 \cdot 10^{-3}$	
pH de la solution		6		4,5

Exercice 3 Solution de soude

Soit une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Quelle est la nature acido-basique de cette solution et quelle est la valeur de son pH ?

Exercice 4 Le produit ionique de l'eau

Définir le produit ionique de l'eau.

Compléter le tableau suivant en détaillant les calculs pour la première colonne :

$[\text{HO}^-]$ (en mol.L^{-1})	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-7}	10^{-9}	$2,3 \cdot 10^{-12}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (en mol.L^{-1})					
pH					

Exercice 5 Précision dans la mesure du pH

Avec un pH-mètre, on mesure $\text{pH} = 3,44 \pm 0,01$.

Quel est l'encadrement de la valeur réelle du pH de cette solution ?

En déduire l'encadrement de la valeur réelle de la concentration en ions oxonium de cette solution.

En déduire l'erreur sur la concentration en ions oxonium puis, en pourcentage, la précision de la mesure de concentration.

Exercice 6 pH d'une solution diluée

Une solution aqueuse de méthanoate de potassium CH_3OK a un $\text{pH} = 10,0$ à 25 °C.

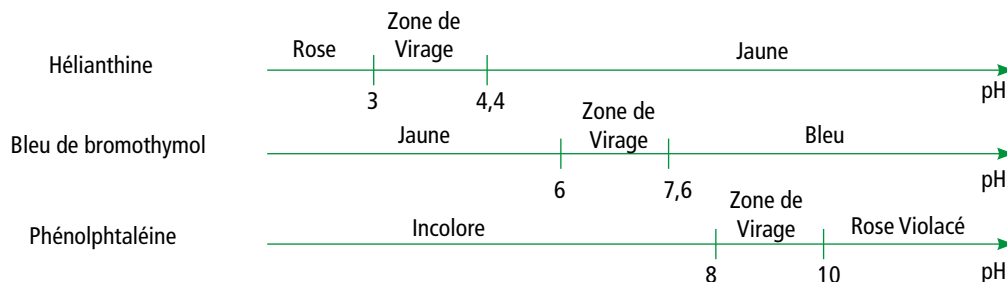
Pour cette solution, on admet que la concentration apportée est égale à la concentration en ions hydroxyde dans la solution.

- 1 Quelle est la concentration en ions oxonium ? En ions hydroxyde ? Évaluer la concentration apportée C de cette solution.
- 2 Quelle masse m de soluté solide a servi à la préparation de 50 mL de cette solution ?
- 3 On dilue 10 fois 5,0 mL de cette solution.
 - a) Quelle verrerie utilise-t-on ?
 - b) Quelle est la concentration de la solution diluée préparée ?
 - c) Quel est le pH de la solution diluée ?

Données Masses molaires atomiques : $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_K = 39 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 7 pH et teinture

Le pH des bains de teintures doit être contrôlé pour obtenir une bonne fixation des colorants sur les fibres. Avant d'introduire le colorant, le contrôle du pH des bains peut se faire à l'aide d'indicateurs colorés. Les teintes de différents indicateurs colorés en fonction du pH d'une solution sont données ci-dessous :



Le tableau ci-dessous indique les teintes prises par ces indicateurs colorés versés dans des bains de teinture A, B et C :

	Bain A	Bain B	Bain C
Hélianthine	Jaune	Jaune	Jaune
Bleu de Bromothymol	Jaune	Bleu	Bleu
Phénolphthaléine	Incolore	Incolore	Rose violacé

- À partir du tableau, indiquer le domaine de pH correspondant à chacun des bains A, B, C.
- Préciser, en le justifiant, si les bains A, B et C sont acides, basiques ou neutres.
- La concentration en ions H_3O^+ du bain A est de $2.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le pH de ce bain.

Exercice 8 Acide ou basique ?

$K_e = 2,5.10^{-13}$ à 80°C .

- Une solution aqueuse a, à cette température, un pH égal à 6,5. Est-elle basique ou acide ?
- 200 mL d'une solution aqueuse contiennent $1,0.10^{-4} \text{ mol}$ d'ions hydroxyde. Quel est son pH à 80°C ?
- Le pH d'une solution aqueuse est 4,7 à 80°C . En déduire sa concentration en ions hydroxyde.
- K_e augmente lorsque la température augmente : dans le corps humain, à 37°C , le sang a un pH d'environ 7,4 et $pK_e = 13,6$. Le sang est-il un liquide neutre, acide ou basique ?

Exercice 9 pH d'une eau industrielle

Une eau industrielle, ne contenant que de l'acide chlorhydrique comme impureté, a un pH égal à 4,2. Quelle dilution faut-il faire à cette eau avant de la rejeter si l'on veut que son pH soit supérieur à 6,0 ? On admettra que l'eau utilisée pour cette dilution a un pH égal à 7,0.

3

Les couples acido-basiques

A

Objectifs d'apprentissage

- ▶ Connaître la définition d'un acide et d'une base au sens de Brønsted.
- ▶ Connaître la définition de la constante d'acidité K_A d'un couple acide/base.
- ▶ Savoir identifier l'espèce prédominante d'un couple acide/base connaissant le pH du milieu et le pK_A du couple.
- ▶ Savoir déterminer expérimentalement le K_A d'un couple.
- ▶ Distinguer un acide faible d'un acide fort.
- ▶ Savoir que de nombreux couples acide/base sont présents dans le milieu biologique et y jouent un rôle important.

B

Pour débiter le chapitre

Activité 6

Réaction entre l'ammoniac et l'acide chlorhydrique



Lorsqu'on approche un coton imbibé d'ammoniac NH_3 d'un coton imbibé d'acide chlorhydrique $H_3O^+ + Cl^-$, il se dégage des fumées blanches de chlorure d'ammonium NH_4Cl solide ionique composé d'ions NH_4^+ et d'ions Cl^- . Écrire l'équation de la réaction résultant de cette observation.

Conclure sur la nature de l'espèce (ou de la particule) gagnée par l'ammoniac.

Activité 7

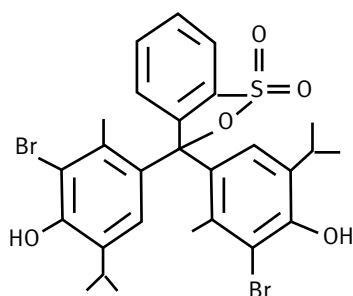
Les changements de couleur du BBT



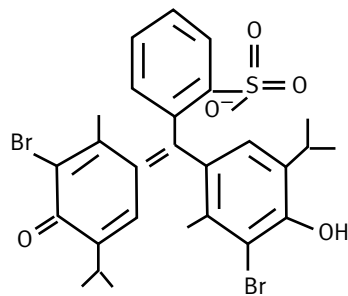
Le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur coloré acido-basique.

Il peut présenter, lorsqu'il est en solution aqueuse, deux formes de couleurs différentes :

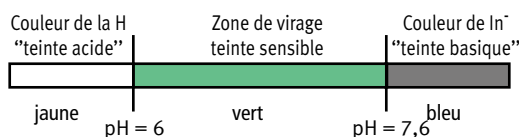
L'une de couleur jaune notée HIn :



L'autre de couleur bleue notée In⁻ :



La couleur verte est un mélange des deux formes jaune et bleue.



→ Expérience 1

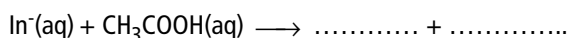
Dans un tube à essai, on introduit quelques millilitres de solution aqueuse de BBT sous la forme Na⁺ + In⁻ puis on ajoute, à l'aide d'un compte-gouttes, une solution aqueuse d'acide acétique CH₃COOH en observant l'évolution de la couleur de la solution.

Résultats de l'expérience 1 : la solution devient jaune.

Interprétation de l'expérience 1 :

Quelle espèce chimique formée au cours de la transformation chimique peut-on identifier ?

Compléter l'équation chimique suivante, en appliquant les lois de conservation des éléments (Lavoisier) et de la charge électrique :



Compléter le tableau en cochant les bonnes réponses :

L'ion In ⁻ :			La molécule CH ₃ COOH :		
☐ a gagné	☐ 1	☐ atome d'hydrogène H	☐ a gagné	☐ 1	☐ atome d'hydrogène H
☐ a perdu	☐ 2	☐ cation H ⁺	☐ a perdu	☐ 2	☐ cation H ⁺
	☐ 3	☐ anion H ⁻ (ion hydruure)		☐ 3	☐ anion H ⁻

Conclusion de l'expérience 1 :

In⁻ et CH₃COOH ont **échangé**

→ Expérience 2

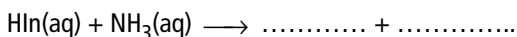
Dans un tube à essai, on introduit quelques millilitres de solution de BBT sous la forme HIn puis on ajoute, à l'aide d'un compte-gouttes, une solution aqueuse d'ammoniac NH₃ en observant l'évolution de la couleur de la solution.

Résultats de l'expérience 2 : la solution devient bleue.

Interprétation de l'expérience 2 :

Quelle espèce chimique formée au cours de la transformation chimique peut-on identifier ?

Compléter l'équation chimique suivante en appliquant les lois de conservation des éléments (Lavoisier) et de la charge électrique :



Compléter le tableau en cochant les bonnes réponses :

La molécule HI :			La molécule NH₃ :		
☐ a gagné	☐ 1	☐ atome d'hydrogène H	☐ a gagné	☐ 1	☐ atome d'hydrogène H
☐ a perdu	☐ 2	☐ cation H ⁺	☐ a perdu	☐ 2	☐ cation H ⁺
	☐ 3	☐ anion H ⁻		☐ 3	☐ anion H ⁻

Conclusion de l'expérience 2 :

HI et NH₃ ont **échangé**

Conclusion de l'activité 2 : **Lors de ces transformations chimiques, certaines espèces ont gagné, et d'autres espèces ont perdu Lors de ces transformations chimiques, un a été échangé.**

Activité 8 Notion d'équilibre chimique



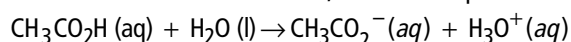
On a mesuré le pH d'une solution aqueuse d'acide éthanóique avec différentes concentrations en soluté. Les résultats sont rassemblés dans la tableau ci-dessous :

$c(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$ en mol.L^{-1}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
pH mesuré à 25 °C	4,3	3,9	3,4
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ calculée en mol.L^{-1}			

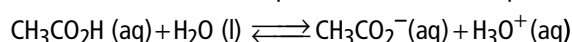
- 1 Calculer la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en utilisant la relation $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$. Comparer les valeurs de $c(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$.
- 2 Établir le tableau d'avancement de la réaction de l'acide éthanóique avec l'eau d'équation $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ et en déduire si la réaction est totale ou non.

Conclusion de l'activité :

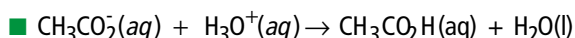
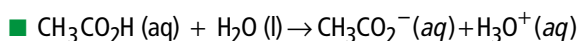
1^{er} cas : si la réaction est totale, on écrira l'équation avec une simple flèche :



2^e cas : si la réaction n'est pas totale, on écrira l'équation avec une double flèche :



En effet, dans ce cas, deux réactions opposées coexistent :



Ces deux réactions opposées évoluent rapidement de manière naturelle et spontanée vers un état d'équilibre dynamique où elles se compensent exactement.

À l'équilibre, les quatre espèces mises en jeu coexistent et la concentration de ces espèces n'évolue plus.

La réaction mise en jeu s'effectue dans les deux sens. Pour cette raison, l'écriture de l'équation a été modifiée en remplaçant la flèche $\rightarrow$ par la **double flèche** $\rightleftharpoons$.



Pour apprendre

1. La théorie de Brønsted et les couples acide/base

a) Définition



Le chimiste danois J. N. Brønsted (1879-1947) définit, en 1923, les acides comme des donneurs de protons et les bases comme des accepteurs de protons.

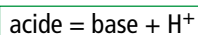
Un acide est une espèce chimique capable de céder un proton H^+ .

Une base est une espèce chimique capable de capter un proton H^+ .

Un couple acide/base est constitué de deux entités chimiques qui se transforment l'une en l'autre par transfert d'un proton H^+ .

Un couple acide/base est noté schématiquement : formule de la forme acide / formule de la forme basique.

À tout couple acide/base est associée une demi-équation acido-basique (appelée aussi demi-équation protonique) qui traduit le gain du proton pour la base et la perte du proton pour l'acide :



L'acide et la base d'un même couple sont dits **conjugués**.

D'après les expériences 1 et 2 de l'activité 2, on constate que, selon les conditions expérimentales, il est possible de passer de HIn à In^- , ou inversement. Les deux formes colorées du BBT forment donc un couple acide/base, noté HIn / In^- et défini par la demi-équation : $\text{HIn}(\text{aq}) = \text{In}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$.

L'ion In^- , la molécule NH_3 , l'ion acétate CH_3COO^- sont des **bases** de Brønsted.

La molécule **HIn**, l'ion ammonium **NH₄⁺**, la molécule **CH₃COOH** sont des **acides** de Brønsted.

b) Exemples

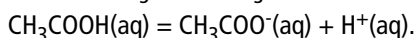
Deux notations peuvent être rencontrés :

➤ **Couple du type HA/A⁻ et demi-équation associée HA = A⁻ + H⁺**

C'est le cas de tous les acides carboxyliques qui sont de la forme RCOOH.

Exemple L'acide acétique CH₃COOH et sa base conjuguée CH₃COO⁻.

Le couple CH₃COOH / CH₃COO⁻ de demi-équation



➤ **Couple du type BH⁺ / B et demi-équation associée BH⁺ = B + H⁺**

Exemple L'ion ammonium NH₄⁺ et sa base conjuguée NH₃.

Le couple NH₄⁺ / NH₃ de demi-équation NH₄⁺(aq) = NH₃(aq) + H⁺(aq).

Couple	Acide	Base
HIn / In ⁻	Forme acide du BBT	Forme basique du BBT
CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻	Acide éthanoïque ou acide acétique (<i>nom usuel</i>)	Ion éthanoate ou ion acétate (<i>nom usuel</i>)
NH ₄ ⁺ / NH ₃	Ion ammonium	Ammoniac
CO ₂ , H ₂ O / HCO ₃ ⁻ ou H ₂ CO ₃ / HCO ₃ ⁻	Dioxyde de carbone (dissous) appelé aussi dihydrogénocarbonate	Ion hydrogénocarbonate
H ₃ O ⁺ / H ₂ O	Ion oxonium	Eau
H ₂ O / HO ⁻	Eau	Ion hydroxyde

Remarque

On observera que l'eau H₂O intervient dans deux couples : elle joue le rôle de base dans le couple H₃O⁺ / H₂O et celui d'acide dans le couple H₂O / HO⁻.

- Le couple H₃O⁺ / H₂O et sa demi-équation H₃O⁺(aq) = H₂O (aq) + H⁺(aq).
- Le couple H₂O / HO⁻ et sa demi-équation H₂O = HO⁻ + H⁺(aq).

On dit que l'eau est une espèce **amphotère** ou que l'eau est **un ampholyte**.

c) Réaction acido-basique

→ Exploitation d'expérience

Dans l'expérience 1 de l'activité 2, la transformation : In⁻(aq) + CH₃COOH(aq) → HIn(aq) + CH₃COO⁻(aq) met en jeu deux couples acide/base :

le couple HIn / In^- de demi-équation $\text{In}^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} = \text{HIn}_{(\text{aq})}$ et le couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ de demi-équation $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$.

Cette transformation correspond à un transfert de protons de CH_3COOH vers In^- . Les protons transférés n'apparaissent pas dans le bilan.

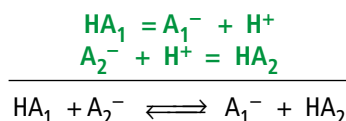
Cette propriété se généralise à toute réaction mettant en jeu deux couples acide/base, appelée réaction acido-basique.

→ Généralisation

Toute **réaction acido-basique** met en jeu deux **couples acide/base** $\text{HA}_1 / \text{A}_1^-$ et $\text{HA}_2 / \text{A}_2^-$.

Elle résulte d'un **transfert de protons H^+** entre l'acide HA_1 d'un couple et la base A_2^- d'un autre couple.

L'équation chimique est la somme des deux demi-équations protoniques de chacun des couples acide/base mis en jeu :



Les protons transférés n'apparaissent pas dans le bilan.

2. Force comparée des acides et des bases dans l'eau

→ Expérience a

Mesurons à 25 °C le pH d'une solution aqueuse d'acide acétique de concentration molaire apportée en CH_3COOH : $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Nous mesurons $\text{pH} = 3,4$.

Nous en déduisons que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,4} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

On constate que $[\text{H}_3\text{O}^+] < c$.

Il y a donc moins de H_3O^+ formé que d'acide CH_3COOH initialement apporté.

Il reste donc de l'acide CH_3COOH en solution.

L'acide CH_3COOH apporté s'est partiellement dissocié en H_3O^+ et CH_3COO^- .

→ Expérience b

Mesurons à 25 °C le pH d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire apportée en HCl $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Nous mesurons $\text{pH}' = 2,0$.

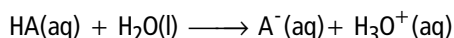
Nous en déduisons que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,0} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

On constate que $[H_3O^+] = c$.

Il y a donc autant de H_3O^+ formé que d'acide HCl initialement apporté. Il ne reste donc plus d'acide apporté HCl en solution. **L'acide chlorhydrique s'est totalement dissocié en H_3O^+ et Cl^- .**

→ Définitions

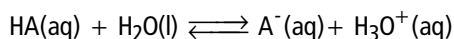
- **Un acide fort est un acide qui réagit totalement avec l'eau. Il n'existe pas dans l'eau,** seule la base conjuguée existe en solution aqueuse et est indifférente à l'eau (elle ne réagit pas avec l'eau). Dans une solution d'acide fort, les espèces chimiques présentes sont : H_2O , A^- et H_3O^+ (les ions hydroxyde HO^- , présents d'après l'autoprotolyse de l'eau, sont ultraminoritaires).



$[H_3O^+] = C$, C étant la concentration molaire apportée de l'acide en mol.L^{-1} .

D'après l'expérience b, le chlorure d'hydrogène HCl est un acide fort.

- **Un acide faible réagit partiellement avec l'eau. Il existe dans l'eau.** Dans une solution d'acide faible, les espèces chimiques présentes sont : H_2O , HA , A^- et H_3O^+ (les ions hydroxyde HO^- sont ultraminoritaires).



$[H_3O^+] < C$.

La réaction d'un acide faible sur l'eau est **limitée**.

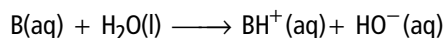
D'après l'expérience a, l'acide acétique CH_3COOH est un acide faible.

Remarque

Tous les acides organiques de type $RCOOH$ sont faibles.

De la même manière, on distingue une base forte et une base faible.

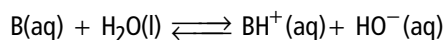
- **Une base forte est une base qui réagit totalement avec l'eau. Elle n'existe pas** dans l'eau, seul l'acide conjugué existe en solution aqueuse et est indifférent à l'eau. Dans une solution de base forte, les espèces chimiques présentes sont : H_2O , BH^+ et HO^- (les ions oxonium H_3O^+ sont ultraminoritaires).



$[HO^-] = C$, C étant la concentration molaire apportée de la base en mol.L^{-1} .

L'hydroxyde de sodium NaOH est une base forte.

- Une **base faible réagit partiellement avec l'eau. Elle existe dans l'eau.** Dans une solution de base faible, les espèces chimiques présentes sont : H_2O , B , BH^+ et HO^- (les ions oxonium H_3O^+ sont ultraminoritaires).



$[HO^-] < C$, C étant la concentration molaire apportée de la base en mol.L^{-1} .

La réaction d'une base faible sur l'eau est **limitée**.

Remarque

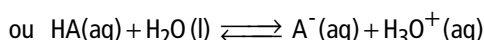
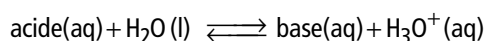
Effet nivelant du solvant

Les acides forts et les bases fortes n'existent pas en solution aqueuse. L'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau est H_3O^+ , et la base la plus forte pouvant exister dans l'eau est OH^- . On ne peut pas comparer la force des acides forts ou des bases fortes dans l'eau : on parle de l'effet nivelant du solvant. La base (respectivement l'acide) conjuguée d'un acide fort (respectivement d'une base forte) est dite indifférente.

3. Constante d'acidité K_A d'un couple acide/base

a) Définition

L'équation de la réaction d'un acide faible sur l'eau (réaction qui n'est pas totale mais limitée) s'écrit de manière générale :



Dans cet équilibre chimique, **les quatre espèces** présentes dans l'équation de la réaction **coexistent, et leur concentration ne varie pas** au cours du temps sans l'intervention d'un autre facteur (ajout d'une des quatre espèces, ou d'une autre espèce).

On associe à cette réaction une constante K_A , appelée **constante d'acidité K_A** du couple acido-basique AH/A^- , qui est la valeur numérique du rapport suivant :

$$K_A = \frac{[\text{base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

K_A est caractéristique du couple acide/base considéré et ne dépend que de la température. L'eau H_2O (le solvant) n'intervient pas dans le K_A .

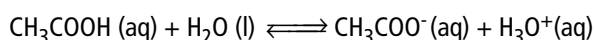
K_A n'a pas d'unité.

On définit aussi la constante $\text{p}K_A = -\log K_A$, ce qui équivaut à $K_A = 10^{-\text{p}K_A}$

b) Exemples

→ Couple acide éthanoïque / ion éthanoate

Équation de la réaction avec l'eau :

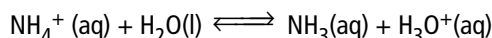


$$\text{Expression de la constante d'acidité : } K_{A1} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\text{Valeur à } 25^\circ\text{C : } K_{A1} = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ et } \text{p}K_{A1} = 4,80$$

→ Couple ion ammonium / ammoniac

Équation de la réaction avec l'eau :



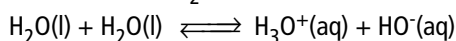
Expression de la constante d'acidité: $K_{A2} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$

Valeur à 25 °C: $K_{A2} = 6,30 \cdot 10^{-10}$ et $\text{p}K_{A2} = 9,20$

→ Les couples de l'eau

➤ Le premier couple considéré est: $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$.

Considérons la réaction de l'acide H_2O avec l'eau :



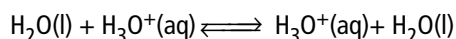
Cette réaction correspond à l'autoprotolyse de l'eau.

Expression de la constante d'acidité: $K_{A3} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$

Valeur à 25 °C: $K_{A3} = K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ et $\text{p}K_{A3} = \text{p}K_e = 14,0$

➤ Le deuxième couple considéré est: $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ (l'eau est la base du couple).

Considérons la réaction de l'acide H_3O^+ avec l'eau :



Expression de la constante d'acidité: $K_{A4} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1$

Valeur à 25 °C: $K_{A4} = 1$ et $\text{p}K_{A4} = 0$

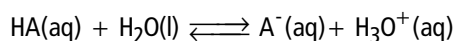
c) Classement des couples : échelle des K_A

$K_{A1} > K_{A2}$, la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau, est moins limitée que celle de l'ion ammonium car son numérateur est plus grand et son dénominateur est plus petit pour la valeur de K_{A1} associée à l'acide éthanóïque.

L'acide éthanóïque est un acide plus fort (ou moins faible) que l'ion ammonium.

On peut généraliser ce résultat :

Plus l'acide est fort, plus l'équilibre est déplacé vers la droite :



Lorsque la force de l'acide augmente :

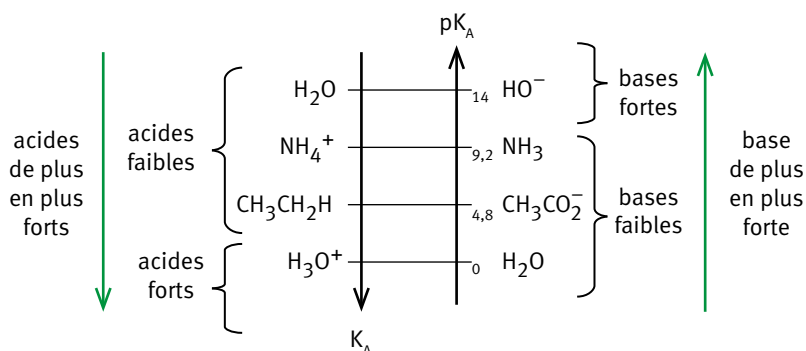
$[\text{AH}] \searrow$ $[\text{A}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] \nearrow$ d'où $K_A = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \nearrow$

Pour une même concentration initiale, plus un acide est fort, plus il se dissocie, donc plus sa constante d'acidité K_A est grande (ou son pK_A est petit).

Un acide est d'autant plus fort que la constante d'acidité K_A du couple est élevée et la valeur du pK_A faible.

On peut classer les couples en les représentant sur un axe gradué en K_A ou en pK_A .

Dans l'eau, cette échelle est limitée par les couples H_3O^+ / H_2O et H_2O / HO^- en raison de l'effet nivelant du solvant.



d) Relation fondamentale entre le pH et le pK_A (ou relation d'Henderson)

À partir de l'expression du K_A , et en appliquant l'opposé de la fonction logarithme décimal à cette expression, établissons une relation entre le pH d'une solution contenant les deux espèces d'un couple acide/base et le pK_A de ce couple :

$$K_A = \frac{[base] \cdot [H_3O^+]}{[acide]}$$

Prenons l'opposé du logarithme décimal des termes de cette relation :

$$-\log K_A = -\log \left(\frac{[base]}{[acide]} \right) - \log [H_3O^+]$$

$$pK_A = -\log \left(\frac{[base]}{[acide]} \right) + pH$$

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[base]}{[acide]} \right)$$

4. Domaines de prédominance

a) Établissement du diagramme de prédominance

Une espèce X est prédominante par rapport à une espèce Y si : $[X] > [Y]$

D'après la relation $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}\right)$, on peut déterminer trois domaines de prédominance :

Premier domaine

$$\text{pH} = \text{pK}_A$$

$$\log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) = 0 \Rightarrow [A^-] = [AH]$$

Acide et base conjugués ont la même concentration.

Deuxième domaine

$$\text{pH} < \text{pK}_A \Rightarrow \text{pH} - \text{pK}_A < 0 \Rightarrow \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) < 0$$

$$\Rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} < 1 \Rightarrow [AH] > [A^-]$$

Prédominance de la forme acide AH.

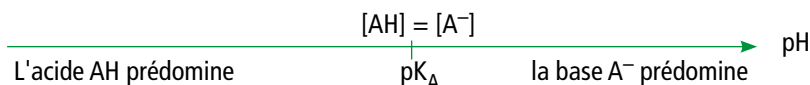
Troisième domaine

$$\text{pH} > \text{pK}_A \Rightarrow \text{pH} - \text{pK}_A > 0 \Rightarrow \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) > 0$$

$$\Rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} > 1 \Rightarrow [A^-] > [AH]$$

Prédominance de la forme basique A^- .

Sur un axe horizontal gradué en pH, on peut repérer les trois domaines sur un **diagramme de prédominance** :



→ Application dans les milieux biologiques

Les oxydations cellulaires produisent du dioxyde de carbone CO₂, qui est acheminé par le sang jusqu'aux poumons.

Ce transport s'effectue essentiellement sous forme d'HCO₃⁻ obtenu selon la réaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$.

En effet, le couple (CO₂, H₂O / HCO₃⁻) a un pK_A = 6,1 à 37 °C à cette température.

Or le pH du sang est de 7,4 et donc pH > pK_A.

L'ion hydrogénocarbonate HCO₃⁻ est donc la forme prédominante de ce couple dans le sang.

b) Diagramme de prédominance des indicateurs colorés

Un indicateur coloré est un couple acide/base conjugué (noté : InH / In⁻), dont la forme acide et la forme basique ont des couleurs différentes en solution (voir activité 2 : Les changements de couleur du BBT).

On admet que la solution a la **couleur de la forme acide InH** si : $[InH] > 10 [In^-]$.

Soit K_A la constante d'acidité associée à ce couple. La solution aura la **couleur de la forme acide** si :

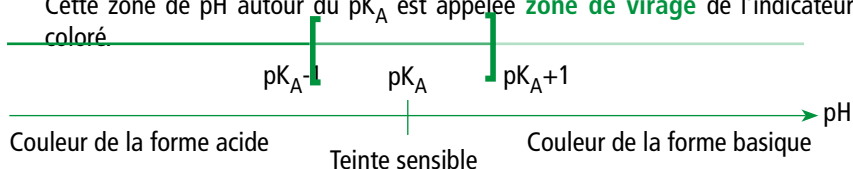
$$[InH] > 10 [In^-] \Rightarrow [In^-] / [InH] < 10^{-1} \Rightarrow \log([In^-] / [InH]) = pH - pK_A < -1 \Rightarrow \boxed{pH < pK_A - 1}$$

De la même façon, la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la **couleur de la forme basique** si :

$$[In^-] > 10 [InH] \Rightarrow [In^-] / [InH] > 10 \Rightarrow \log([In^-] / [InH]) = pH - pK_A > 1 \Rightarrow \boxed{pH > pK_A + 1}$$

La solution prendra une couleur appelée **teinte sensible** (mélange des couleurs dues à la forme acide et à la forme basique) si $[InH]$ et $[In^-]$ sont du même ordre de grandeur, donc d'après ce qui précède si : $pK_A - 1 < pH < pK_A + 1$

Cette zone de pH autour du pK_A est appelée **zone de virage** de l'indicateur coloré.



5. Domaines de prédominance des acides α -aminés

a) Définition

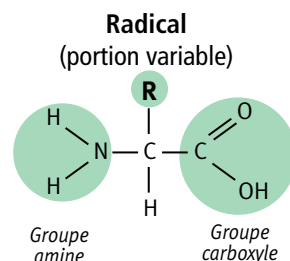
Les premiers acides aminés furent découverts au début du xix^e siècle. En 1806, les chimistes Pierre-Jean Robiquet et Louis-Nicolas Vauquelin isolèrent une substance dans l'asperge qui s'avéra être de l'asparagine, le tout premier acide aminé découvert. En 1810, la cystine fut découverte, puis, en 1884, la glycine et la leucine.

Toutes les protéines (sauf rares exceptions) sont construites à partir de 20 acides aminés différents. Il existe huit acides aminés essentiels.

Les **acides aminés** sont une classe de composés chimiques possédant **deux groupes fonctionnels** : à la fois un groupe carboxyle $-COOH$ et un groupe amine $-NH_2$.

Parmi ceux-ci, les acides α -aminés se définissent par le fait que leur groupe *amine* est lié à l'atome de carbone adjacent au groupe *acide carboxylique* (le carbone α), ce qui leur confère la structure générique $H_2N-CHR-COOH$, où R représente la *chaîne latérale*, qui identifie l'acide α -aminé.

Les acides aminés naturels sont généralement désignés par leurs noms courants employés en biochimie (voir tableau).



Exemples D'après la nature de la chaîne latérale :

si R = H : acide 2-aminoéthanoïque ou glycine (Gly)

si R = CH₃ : acide 2-aminopropanoïque ou alanine (Ala)

Les acides α-aminés jouent un rôle fondamental en biochimie comme constituants élémentaires des protéines.

b) Propriétés acido-basiques

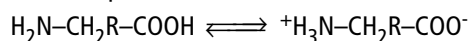
Les acides aminés ont des propriétés acido-basiques particulières car ils possèdent à la fois un groupe acide (-COOH) et un groupe basique (-NH₂).

Le groupe -COOH est donneur de proton et peut former l'anion NH₂-CHR-COO⁻.

Le groupe -NH₂ est capteur de proton et peut former le cation ⁺NH₃-CHR-COOH.

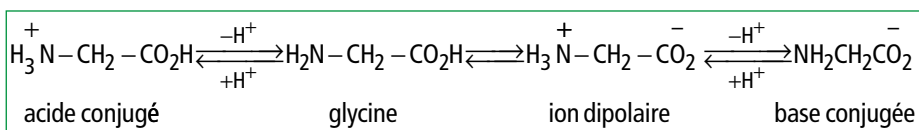
La proximité de ces groupes facilite le transfert intramoléculaire du proton H⁺ du groupe -COOH vers groupe -NH₂.

Il s'établit l'équilibre chimique suivant :

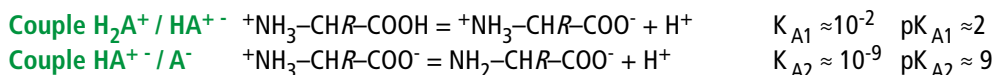


La forme majoritaire est l'ion dipolaire ⁺NH₃-CHR-COO⁻, globalement neutre, qui est appelé « zwitterion » ou amphion (c'est un ampholyte car il peut capter ou donner un proton H⁺). La molécule H₂N-CHR-COOH n'existe pratiquement pas à l'état pur.

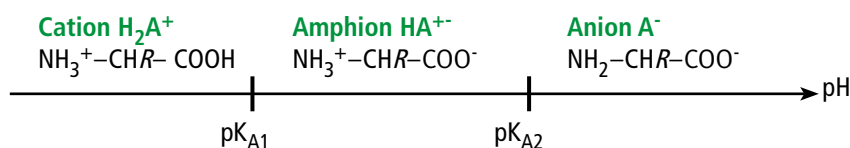
Le comportement de la glycine H₂N-CH₂-CO₂H est caractéristique de celui des acides α-aminés simples.



Les acides aminés sont caractérisés par **deux couples acido-basiques** dont les pK_A sont respectivement de l'ordre de 2 et de 9 (voir tableau) :



Ces trois formes de l'acide aminé coexistent dans toute solution aqueuse, mais dans des proportions différentes selon le pH de la solution. On peut tracer le diagramme de prédominance suivant :



Voici un tableau (page suivante) de quelques acides aminés naturels, (*symbole français avec trois lettres, mais symbole international avec une seule lettre*):

Nom	Formule	Symboles		pK _{A1} -COOH	pK _{A2} -NH ₃ ⁺	pH _i
Glycine ou glycolle	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Gly	G	2,4	9,8	6,06
Alanine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ala	A	2,4	9,9	6,1
Valine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{HC} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Val	V	2,3	9,7	6,0
Leucine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{HC} - \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Leu	L	2,3	9,7	6,03
Isoleucine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{H}_2\text{C} - \text{HC} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ile	I	2,3	9,7	6,04
Sérine	$\begin{array}{c} \text{HOH}_2\text{C} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ser	S	2,2	9,4	5,7
Thréonine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{HC} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Thr	T	2,1	9,1	5,6
Méthionine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{S} - \text{H}_2\text{C} - \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Met	M	2,2	9,3	5,7
Cystéine	$\begin{array}{c} \text{HS} - \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	CyS	C	1,9	10,3	5,1

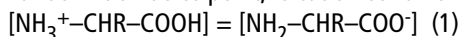
Complément

Le comportement au cours d'une électrolyse d'une solution d'acides aminés dépend du pH, puisque l'acide peut être plus chargé sur un site que sur l'autre. Il se déplace dans ce cas vers l'électrode de signe contraire. Il arrive donc que, pour une valeur donnée du pH, les charges s'équilibrent et que l'acide aminé soit équitablement attiré par les deux électrodes et ne se déplace plus. **Ce pH est appelé point isoélectrique.** Cette valeur dépend de la nature de R et cela a permis la mise au point d'une méthode d'analyse dite **électrophorèse**.

En pratique : quelques gouttes d'acides aminés sont placées sur une feuille de papier imprégnée d'un électrolyte à un pH donné. Selon que son point isoélectrique est en deçà, atteint ou au-delà du pH de l'électrolyte, l'acide migre dans un sens, reste immobile, ou migre dans l'autre sens quand le courant passe entre les électrodes.

→ Détermination du point isoélectronique pH_i

Par définition de ce point, le cation et l'anion se compensent donc :



D'après l'expression des K_a :

$$[NH_3^+ - CHR - COOH] = \frac{[NH_3^+ - CHR - COO^-] \cdot [H_3O^+]}{K_{A1}} \quad \text{et}$$

$$[NH_2 - CHR - COO^-] = \frac{[NH_3^+ - CHR - COO^-] \cdot K_{A2}}{[H_3O^+]}$$

$$\text{L'égalité (1) conduit à : } \frac{[NH_3^+ - CHR - COO^-] \cdot [H_3O^+]}{K_{A1}} = \frac{[NH_3^+ - CHR - COO^-] \cdot K_{A2}}{[H_3O^+]}$$

$$\text{soit } [H_3O^+]^2 = K_{A1} \cdot K_{A2}$$

soit, en prenant l'opposé du logarithme décimal de l'expression précédente :

$$-\log([H_3O^+]^2) = -\log(K_{A1} \cdot K_{A2})$$

$$-2 \log[H_3O^+] = -\log K_{A1} - \log K_{A2}$$

$$pH_i = 1/2 (pK_{A1} + pK_{A2})$$

6. Détermination expérimentale du K_A d'un couple par deux méthodes

Le vert de bromocrésol est un indicateur coloré acido-basique. C'est un couple acide/base dont l'acide HInd et la base Ind⁻ possèdent deux couleurs différentes : la forme acide est jaune tandis que la forme basique est bleue.

Le but de ces activités est de déterminer la valeur de la constante d'acidité du vert de bromocrésol par deux méthodes différentes.

Activité 9 Détermination expérimentale du K_A par pH-métrie



On dispose d'une solution commerciale S de vert de bromocrésol à 0,02 % en solution aqueuse. La concentration molaire en soluté apporté de cette solution est $c = 2,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Après avoir étalonné un pH-mètre, on mesure le pH d'un volume $V = 100,0 \text{ mL}$ de la solution S, on trouve un pH égal à 4,2.

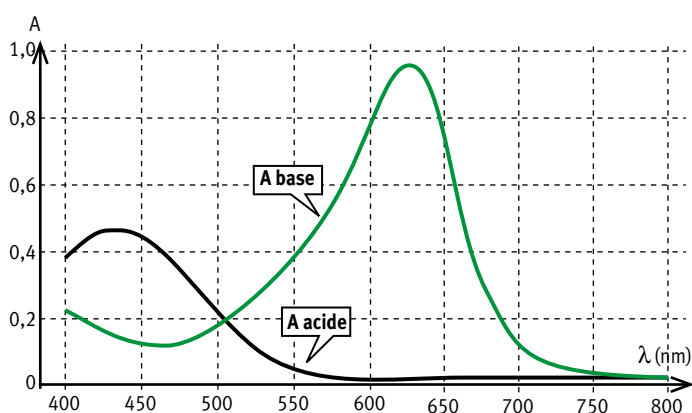
- ① Écrire l'équation de la réaction de l'acide HInd avec l'eau.
- ② Calculer la valeur de l'avancement final x_f de la réaction entre l'acide HInd et l'eau (on pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système chimique).

- 3 Calculer la valeur de l'avancement maximal $x_{\max}$ de la réaction. La transformation de l'acide HInd avec l'eau est-elle totale ? L'acide HInd est-il faible ou fort ?
- 4 Établir l'expression de la constante d'acidité K_A de l'indicateur en fonction du pH de la solution et de la concentration molaire en soluté apporté c de la solution S .
- 5 Calculer la valeur de K_A . Vérifier que la valeur du pK_A du vert de bromocrésol est de 4,8.

Activité 10 Détermination expérimentale du K_A par spectrophotométrie



À l'aide d'un spectrophotomètre, on relève l'absorbance des formes acide et basique du vert de bromocrésol. On obtient les courbes suivantes :



- 1 À quelle longueur d'onde λ faut-il régler le spectrophotomètre afin que l'absorbance de la forme acide soit quasiment nulle et que celle de la forme basique du vert de bromocrésol soit maximale ?

On utilise 16 solutions de volumes identiques mais de pH différents dans lesquelles on ajoute le même volume de la solution commerciale S de vert de bromocrésol. Après avoir réglé le spectrophotomètre, on mesure l'absorbance de ces seize solutions (résultats rassemblés dans le tableau ci-dessous).

Solution n°	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	1,5	2,4	2,9	3,1	3,3	3,8	4,3	4,6
Absorbance	0	0	0,013	0,032	0,036	0,094	0,206	0,382
Teinte de la solution	jaune	jaune	jaune	jaune	jaune	verte	verte	verte
Solution n°	9	10	11	12	13	14	15	16
pH	5,0	5,3	6,2	6,7	7,0	8,4	9,2	10,0
Absorbance	0,546	0,746	0,790	0,886	0,962	0,970	0,970	0,970
Teinte de la solution	verte	verte	bleue	bleue	bleue	bleue	bleue	bleue

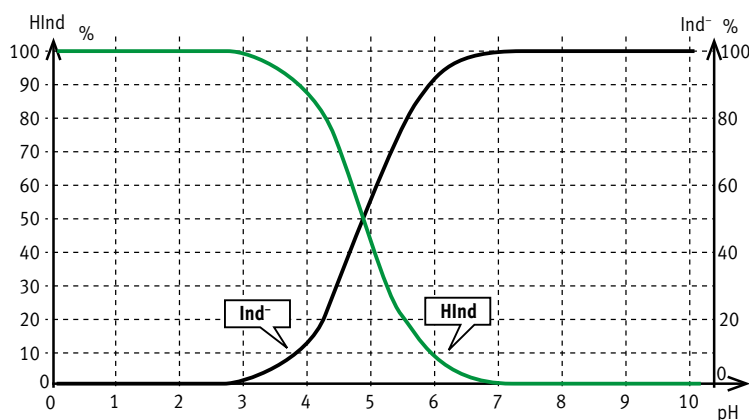
À partir des mesures du tableau précédent, il est possible de calculer les pourcentages de forme acide et de forme basique présentes dans chacune des 16 solutions et ainsi de construire le diagramme de distribution (en pourcentage) des espèces du couple HInd/Ind⁻ en fonction du pH.

En effet, d'après la loi de Beer-Lambert, $A = k \cdot [\text{Ind}^-]$ et $A_{\text{max}} = k \cdot c$, d'où

$$k = \frac{A}{[\text{Ind}^-]} = \frac{A_{\text{max}}}{c}.$$

Or, par définition du pourcentage de la forme basique :

$$\%[\text{Ind}^-] = \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{Ind}^-] + [\text{HInd}]} \times 100 = \frac{[\text{Ind}^-]}{c} \times 100 = \frac{A}{A_{\text{max}}} \times 100$$



- 2 Vérifier par le calcul, pour la solution n° 10, l'exactitude du point sur la courbe.

En quel point du diagramme de distribution des espèces a-t-on $[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$?
En déduire la valeur du pH dans ce cas.

- 3 Tracer le diagramme de prédominance du couple HInd/Ind⁻.

- 4 En utilisant la relation $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$, déterminer la valeur du pK_A du vert de bromocrésol. Comparer avec la valeur déterminée dans l'activité 9.

- 5 Évaluer, à l'aide du tableau, l'intervalle des valeurs de pH pour lesquelles le vert de bromocrésol prend sa teinte sensible. Comment appelle-t-on cet intervalle ?

On considère que le vert de bromocrésol prend sa teinte acide lorsque $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} > 10$ et qu'il prend sa teinte basique lorsque $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} > 10$.

- 6 En utilisant la relation $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$, déterminer par le calcul l'intervalle de pH pour lequel $[\text{HInd}]$ et $[\text{Ind}^-]$ sont considérées voisines. Comparer cet intervalle à celui évalué précédemment.



Pour conclure

1. Résumé du chapitre

D'après la théorie de Brønsted, un acide est une espèce chimique capable de céder un proton H^+ , et une base est une espèce chimique capable de capter un proton H^+ .

Tous les acides et les bases possèdent une forme conjuguée par l'échange d'un proton H^+ suivant la demi-équation protonique $\text{acide} = \text{base} + H^+$ qui peut s'écrire sous la forme $HA = A^- + H^+$ (ou $BH^+ = B + H^+$).

On distingue les espèces (acide ou base) fortes et les espèces faibles :

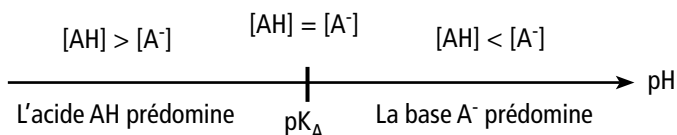
- ▶ acide (ou base) forte si la réaction de dissociation dans l'eau est totale,
- ▶ acide (ou base) faible si cette réaction n'est pas totale mais limitée et aboutit donc à un équilibre.

Chaque couple acido-basique est caractérisé par une constante d'acidité

$$K_A = \frac{[\text{base}] \cdot [H_3O^+]}{[\text{acide}]}, \text{ ne dépendant que de la température. On définit aussi le}$$

$$pK_A \text{ tel que } pK_A = -\log K_A, \text{ ce qui équivaut à } K_A = 10^{-pK_A}$$

La forme acide ou basique prédomine dans une solution aqueuse selon la valeur du pH de la solution et la valeur du pK_A du couple, suivant le diagramme de prédominance suivant :



Les indicateurs colorés acido-basiques constituent des couples acide/base.

De nombreux couples acido-basiques sont présents dans les milieux biologiques, et notamment les acides aminés, dont une des formes est un ampholyte.

2. Exercices d'apprentissage

Exercice 10 Identifier la base

La potasse, solide ionique, est le nom usuel de l'hydroxyde de potassium.

- ① Quels sont les ions qui le constituent ?
- ② Quelle est sa formule ?
- ③ Écrire l'équation de la réaction de dissolution dans l'eau de l'hydroxyde de potassium.
- ④ Parmi les ions dissous, lequel est une base au sens de Brønsted ?
- ⑤ À quel couple acide/base appartient-il ?

Exercice 11 Antiseptique oculaire

La solution aqueuse d'acide borique HBO_2 est utilisée, comme antiseptique oculaire léger.

- ① Quelle est la formule de sa base conjuguée appelée ion borate ?
- ② Écrire la demi-équation acido-basique du couple acide borique/ion borate.

Exercice 12 Un triacide

L'acide phosphorique a pour formule H_3PO_4 . C'est un antioxydant de code E 338. Il est présent dans les boissons au cola.

- ① Par perte d'un premier proton H^+ , l'acide phosphorique se transforme en ion dihydrogénophosphate.
 - a) Quelle est la formule de cet ion ?
 - b) Écrire la demi-équation acido-basique du couple acide phosphorique/ion dihydrogénophosphate.
- ② À son tour, l'ion dihydrogénophosphate peut perdre un proton H^+ et se transformer en ion hydrogénophosphate.
 - a) Quelle est la formule de cet ion ?
 - b) Écrire la demi-équation acido-basique du deuxième couple ainsi formé.
- ③ Enfin, l'ion hydrogénophosphate peut perdre un proton et se transformer en ion phosphate.
 - a) Quelle est la formule de cet ion ?
 - b) Écrire la demi-équation acido-basique du troisième couple ainsi formé.
- ④ Justifier le mot « triacide » dans le titre de l'exercice.
- ⑤ Parmi toutes les espèces obtenues successivement dans les précédentes questions, y a-t-il des espèces ampholytes ? Justifier.

Exercice 13 Rapport de concentrations

Une solution contenant divers couples acido-basiques, dont le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de $K_A = 6,3 \cdot 10^{-10}$, a un pH égal à 10,5.

- 1 Quelle est l'espèce prédominante du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ dans cette solution ?
- 2 Déterminer la valeur du rapport $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$.

Exercice 14 Solution d'éthanoate de sodium

L'éthanoate de sodium CH_3COONa est un produit dérivé de l'acide éthanoïque CH_3COOH .

L'éthanoate de sodium est solide et se dissout dans l'eau en donnant une solution constituée d'ions sodium et d'anions éthanoate.

- 1 Écrire l'équation bilan de la réaction de dissolution dans l'eau (dissociation dans l'eau).
- 2 Le pH de la solution obtenue est égal à 9. Que peut-on déduire concernant la solution : est-elle acide ? neutre ? basique ? Justifier votre réponse.
- 3 On ajoute à cette solution de l'acide chlorhydrique concentré (constitué d'ions H_3O^+ et d'ions Cl^-). Comment évolue le pH du milieu réactionnel ? Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu.

Exercice 15 Eau de piscine

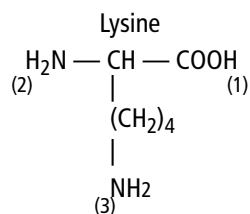
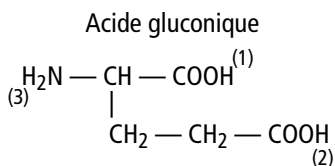
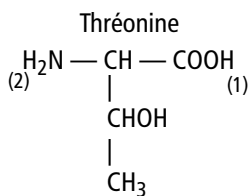
Une piscine de longueur $L = 25 \text{ m}$, de largeur $l = 6 \text{ m}$ est remplie d'eau sur une hauteur $h = 2,5 \text{ m}$. On mesure le pH de l'eau $\text{pH} = 5,5$. On y verse 250 mL d'acide chlorhydrique de concentration 12 mol.L^{-1} . Calculer le pH final en considérant que les ions oxonium apportés par l'acide s'ajoutent à ceux apportés par l'eau.

Exercice 16 Dilution

- 1 Rappeler la définition du pH d'une solution aqueuse.
- 2 La concentration en ions H_3O^+ d'une solution A est $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer son pH.
- 3 Une solution aqueuse B a un pH égal à 3,5. Calculer la concentration en ions H_3O^+ de la solution B.
- 4 Calculer le nombre de moles d'ions H_3O^+ contenues dans un volume $V = 20 \text{ mL}$ de cette solution B.
- 5 On prépare une solution C en mélangeant un volume $V = 20 \text{ mL}$ de la solution B avec un volume $V' = 80 \text{ mL}$ d'eau pure. Calculer la concentration du mélange en négligeant les ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau. En déduire le pH de la solution C.

Exercice 17 Acide aminé

On veut séparer par électrophorèse un mélange aqueux tamponné à 6,5 de thréonine, d'acide glutamique et de lysine. On notera TH_2^+ la forme acide de la thréonine, GH_3^+ la forme acide de l'acide gluconique et LH_3^{2+} la forme acide de la lysine. On donne ci-dessous les formules de ces acides aminés tels qu'indiqués sur les flacons :



$\text{pK}_{\text{A}1} = 2,6; \text{pK}_{\text{A}2} = 10,4$ $\text{pK}_{\text{A}1} = 2,2; \text{pK}_{\text{A}2} = 4,2; \text{pK}_{\text{A}3} = 9$ $\text{pK}_{\text{A}1} = 2,2; \text{pK}_{\text{A}2} = 8,9; \text{pK}_{\text{A}3} = 10$

- ❶ Indiquer, pour chaque acide aminé, le domaine de prédominance en fonction du pH.
- ❷ Les formules données sur le flacon correspondent-elles à un état réel des acides aminés ? Corriger ces formules.
- ❸ En déduire la séparation attendue de ces acides aminés par électrophorèse à $\text{pH} = 6,5$.

Exercice 18 Le glycolle

Le glycolle est un acide aminé dont la formule en milieu très acide est $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$, le pK_{A} de la fonction acide carboxylique est 2,3 et celui de la fonction amine vaut 9,6.

- ❶ Représenter, sur un axe de pH, les zones de prédominance des différentes formes du glycolle.
- ❷ Quel est le pH du point isoélectrique de cet acide aminé ?

4

Les réactions acido-basiques

A

Objectifs d'apprentissage

- Savoir calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide fort ou de base forte.
- Connaître les règles de sécurité lors de la manipulation d'acides forts et/ou de bases fortes.
- Savoir que le mélange d'un acide fort et d'une base forte est une réaction exothermique.
- Savoir que certaines solutions aqueuses, nommées solutions tampons, présentent des propriétés particulières de stabilité du pH.
- Savoir que la plupart des milieux biologiques comme le sang sont des solutions tampons.

B

Pour débiter le chapitre

Activité 11

Mesures de pH de solutions acides



On mesure le pH de solutions d'acide chlorhydrique de concentration C_{ai} et de solutions d'acide éthanóique de concentration C'_{ai} .

Les résultats des mesures de pH sont consignés dans le tableau ci-dessous.

	Solutions d'acide chlorhydrique			Solutions d'acide éthanóique		
Concentration C_{ai} en soluté	$C_{a1} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$C_{a2} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$C_{a3} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$C'_{a1} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$C'_{a2} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$C'_{a3} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
$-\log C_{ai}$						
pH mesuré	2,0	3,0	4,0	3,4	3,9	4,6
$[H_3O^+]$ (en mol.L^{-1})						

- 1 Calculer les valeurs de $-\log C_{ai}$.
- 2 Dédire la valeur de $[H_3O^+]$ de la mesure du pH.
- 3 Comparer la concentration C_a en soluté et la concentration en ions H_3O^+ , dans chaque cas. En déduire le caractère fort ou faible de chacun des acides.
- 4 Donner l'expression du pH d'une solution d'acide fort en fonction de sa concentration C_a .

Activité 12 Mesures de pH de solutions basiques de soude



→ Préparation de solutions de différentes concentrations

- ▶ Rincer une burette graduée et la remplir d'une solution de soude ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) de concentration molaire $C_{b0} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- ▶ Mesurer un volume $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ d'eau distillée, à l'aide d'une fiole jaugée, et le verser dans un bécher.
- ▶ Placer un barreau aimanté dans le bécher et mettre en marche l'agitateur magnétique.

→ Mesures du pH des solutions

Mesurer le pH de la solution après chaque ajout d'un volume V de solution de soude dans le bécher contenant l'eau distillée. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

V (mL)	1,0	1,6	2,6	4,3	7,2	12,4	23,0
pH mesuré	10,6	10,8	11	11,2	11,4	11,6	11,8
C_b (mol.L^{-1})							
$-\log C_b$							

→ Exploitation des résultats

- 1 Déterminer, en fonction de C_{b0} , de V_0 et de V , l'expression de la concentration C_b de la solution dans le bécher après un ajout de solution de soude de concentration C_{b0} et de volume V .
- 2 Compléter les lignes 3 et 4 du tableau ci-dessus.
- 3 Construire la courbe $\text{pH} = f(-\log C_b)$ et déterminer l'équation de cette courbe.
- 4 Donner l'expression du pH d'une solution basique de soude en fonction de sa concentration C_b .
- 5 Sachant qu'à 25°C , le pK_e vaut 14, proposer une relation entre pH, C_b et pK_e .



Pour apprendre

1. pH d'un acide fort ou d'une base forte

Définitions

On peut généraliser les résultats obtenus dans les activités précédentes pour tous les monoacides forts et monobases fortes.

Un monoacide est une espèce chimique acide qui ne délivre qu'un seul proton lors de sa dissolution dans l'eau (HCl est un monoacide ; par contre, H_3PO_4 est un polyacide).

Une monobase est une espèce chimique basique qui ne délivre qu'un seul ion hydroxyde lors de sa dissolution dans l'eau (NaOH est une monobase ; par contre, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est une polybase).

Le pH d'une solution d'acide fort, de concentration C_a en l'espèce acide « apportée » à la solution, est donné par la relation : $\text{pH} = -\log C_a$

Cette relation n'est vraie que si le monoacide est fort et $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} < C_a < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le pH d'une solution de base forte, de concentration C_b en l'espèce basique « apportée » à la solution, est donné par la relation :

$$\text{pH} = 14 + \log C_b$$

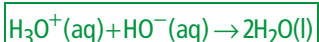
Cette relation n'est vraie que si la monobase est forte et si $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} < C_b < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. Mélange d'un acide fort et d'une base forte dans l'eau

Par définition, un acide fort (ou une base forte) réagit totalement avec l'eau, et donc est totalement dissocié dans l'eau.

Un acide fort HA est donc présent en solution aqueuse sous forme $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$, et une base forte B^- est donc présente en solution aqueuse sous forme HO^- .

L'équation de la réaction d'un acide fort avec une base forte s'écrit donc :



Cette équation est l'équation inverse de la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Cette réaction d'autoprotolyse de l'eau est très limitée (très peu avancée) dans le sens direct.

La réaction entre l'acide fort d'un couple avec la base forte d'un autre couple est donc très avancée dans le sens direct : on peut la considérer comme *totale* (d'où son écriture avec une simple flèche).

3. Aspect thermique de cette réaction et sécurité

Activité 13 Effet thermique



Soit deux solutions aqueuses de HCl et NaOH ($C = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$). Prélevons à l'aide d'une éprouvette graduée 100 mL de chacune d'elles.

Mesurons la température de chacune de ces solutions avant de les mélanger.

La température avant mélange est : $\theta_1 = 18,8^\circ\text{C}$.

Effectuons le mélange en repérant sa température : celle-ci s'élève rapidement jusqu'à $\theta_2 = 25,3^\circ\text{C}$.

Ancien pictogramme



C+ Corrosif

Nouveau pictogramme



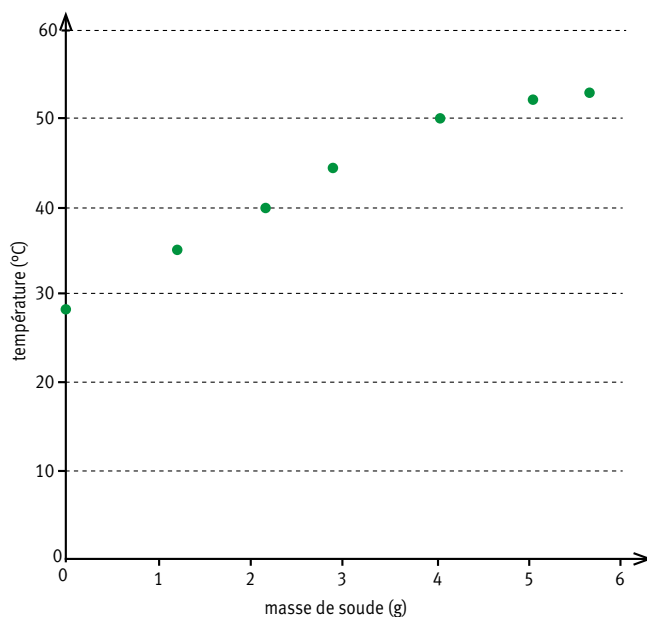
- 1 Quelles précautions doit-on prendre lors de la manipulation de ces solutions ?
- 2 Comment qualifie-t-on une réaction qui libère de la chaleur ?
- 3 En travaillant rapidement, on admet que les pertes vers l'extérieur sont négligeables ; on ferait bien sûr des mesures plus précises en utilisant un bécher calorifugé ou un calorimètre. La quantité de chaleur libérée par cette réaction dans le mélange est : $Q = m C_0(\theta_2 - \theta_1)$. Calculer sa valeur, en prenant $C_0 = 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ pour la valeur de la capacité calorifique massique de l'eau.
- 4 Calculer les quantités de matière mise en jeu en H_3O^+ et HO^- .
- 5 En déduire la chaleur de réaction en kJ.mol^{-1} . Comparer avec la valeur fournie dans des tables : -57 kJ.mol^{-1} .

Activité 14 Influence des quantités de matière



Dans un calorimètre (empêchant les échanges thermiques), on introduit 100 mL d'eau et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré. On ajoute des masses croissantes d'hydroxyde de sodium solide et on relève la température stabilisée après chaque ajout. Les résultats permettent de tracer le graphique suivant :

Température en fonction de la masse de soude ajoutée



- ❶ Distinguer les deux parties sur le graphe : en déduire une relation simple entre masse de soude ajoutée et température pour chaque partie.
- ❷ Relier ces deux parties à l'avancement de la réaction.
- ❸ Rappeler la relation entre masse et quantité de matière.
- ❹ Déduire de la première partie la relation entre quantité de matière en soude et élévation de la température, et donc énergie thermique dégagée.

D'après les résultats des activités 13 et 14, on peut affirmer que :

La réaction entre un acide fort avec une base forte libère de l'énergie thermique et s'accompagne donc d'une élévation de température : c'est une **réaction exothermique**.

La température du milieu réactionnel augmente d'autant plus que la quantité de matière du réactif limitant est grande.

L'énergie libérée pour une mole de réactif limitant est de l'ordre de 57 kJ.

Il est donc nécessaire de prendre des précautions de sécurité lorsqu'on manipule des solutions d'acide fort ou de base forte, et d'autant plus lorsqu'ils sont concentrés : en plus des éléments de protection, il faut veiller à verser l'acide ou la base dans l'eau, et non l'inverse, pour éviter les projections d'acide ou de base.

4. Contrôle du pH et solution tampon

Définition

Une solution tampon est une solution qui maintient approximativement le même pH malgré l'addition de petites quantités d'un acide ou d'une base, ou malgré une dilution modérée.

Activité 15

Expérience préliminaire



Soit deux solutions dont on mesure le pH initial.

- Une solution S1 constituée de 10 mL d'acide éthanóique à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et de 10 mL d'ions éthanóate à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH mesuré de ce mélange vaut $\text{pH}_{1\text{ini}} = 4,8$.
 - Un volume de 20 mL d'une solution S2 de chlorure de sodium. Le pH mesuré de cette solution vaut $\text{pH}_{2\text{ini}} = 6,8$.
 - 1^{re} expérience : on mesure le pH après avoir ajouté 5 mL d'acide chlorhydrique dilué.
On mesure $\text{pH}_1 = 4,7$ pour la solution 1 et $\text{pH}_2 = 2$ pour la solution 2.
 - 2^e expérience : on mesure le pH après avoir ajouté 5 mL d'eau déminéralisée.
On mesure $\text{pH}_1 = 4,8$ pour la solution 1 et $\text{pH}_2 = 6,8$ pour la solution 2.
- ❶ Pour chaque solution, répondre aux deux questions suivantes :
 - a) L'ajout d'acide a-t-il une influence sur le pH de la solution ?
 - b) L'ajout d'eau, donc la dilution modérée des solutions, a-t-il une influence sur le pH de la solution ?

- 2 En déduire si l'une des solutions peut être qualifiée de solution tampon.

Les solutions tampons sont utilisées lorsqu'une réaction doit se faire à un pH sensiblement constant.

Exemples ▶ Les systèmes biologiques règlent leur pH par des solutions tampons.

Milieu	Estomac	Salive	Sang	Intracellulaire
pH	1,5	6,5	7,35 à 7,45	6,9 à 7,1



- ▶ On utilise aussi les solutions tampons pour l'étalonnage des pH-mètres (solutions nommées « *buffer* » en anglais), comme on l'a vu dans le chapitre 2. x

Préparer une solution tampon :

D'après la relation entre le pH et le pKa d'un couple (ou relation d'Henderson :

voir chapitre 3)
$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \right)$$
, on constate que si $[\text{acide}] =$

$[\text{base}]$, alors le pH prend la valeur constante du pKa du couple.

On peut donc préparer une solution tampon en réalisant un mélange en proportions voisines entre un acide faible et sa base conjuguée. La solution sera alors « tamponnée » à un pH proche du pKa du couple.

Par exemple, une solution tampon composée d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium en quantités équimolaires a un $\text{pH} = \text{pK}_A (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ (voir activité 9).

Ces solutions peuvent se préparer :

- ▶ soit par mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée ;
- ▶ soit à partir de l'acide faible dans lequel on ajoute une base forte pour former la forme basique conjuguée de l'acide faible, en mesurant le pH du mélange et en s'arrêtant à la valeur du pKa ;
- ▶ soit à partir de la base faible dans laquelle on ajoute un acide fort pour former la forme acide conjuguée de la base, en mesurant le pH du mélange et en s'arrêtant à la valeur du pKa.

Remarque

Les concentrations en acide faible et base faible doivent être au moins supérieures à 1 mmol.L^{-1} pour que la solution tampon soit efficace.



Pour conclure

1. Résumé du chapitre

Le pH d'une solution d'**acide fort**, de concentration C_a , est $pH = -\log C_a$.

Le pH d'une solution de **base forte**, de concentration C_b , est $pH = 14 + \log C_b$.

La réaction d'un acide fort avec une base forte est **totale et exothermique** et s'écrit : $H_3O^+(aq) + HO^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l)$

Du fait de l'énergie dégagée lors de la réaction d'un acide fort avec une base forte, des précautions s'imposent : port obligatoire d'une blouse, de gants et de lunettes.

Les **solutions tampons** présentent des propriétés particulières de stabilité du pH : le **pH varie peu** suite à l'addition d'une petite quantité d'acide, de base ou par dilution.

De nombreux **milieux biologiques** sont des solutions tampons, qui permettent de réguler le pH sanguin lors d'un effort musculaire, ou le pH de l'estomac ou de l'intestin lors d'un repas... Le contrôle de ce pH est donc fondamental.

Une solution tampon est constituée d'un mélange en proportions voisines d'un acide faible et de sa base conjuguée.

Ce sont des couples acido-basiques (tels que le couple $CO_2, H_2O / HCO_3^-$ ou $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$) qui sont responsables de cette régulation vitale.

2. Exercices d'apprentissage

Exercice 19 Identifier un acide fort ou une base forte

Les solutions suivantes, dont on donne la concentration en soluté, contiennent-elles un acide fort ou une base forte ?

Solution	A	B	C	D	E
pH	3,0	10,5	3,7	2,8	11,0
C (mol.L ⁻¹)	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$
Acide ou base ?					
Fort(e) ?					

Exercice 20 Vrai ou faux ?

L'acide nitrique HNO_3 est un acide fort. On dispose d'une solution A d'acide nitrique de concentration $c_A = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Répondre par vrai ou faux aux questions suivantes, en justifiant.

- ❶ Le pH de cette solution est 2,7.

- ② En mélangeant 20 mL de A à de l'eau distillée pour obtenir un volume final de 100 mL, on obtient une solution de concentration $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.
- ③ En mélangeant 10 mL de A à 25 mL d'une solution d'éthanoate de sodium de concentration $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient une solution de $\text{pH} = 7$.
- ④ L'ion nitrate est en solution une base plus forte que l'ion chlorure.

Exercice 21 Retrouver les solutions

Soit cinq solutions de même volume, de même concentration $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, mais de nature différente. On mesure leur pH.

Solutions	A	B	C	D	E
pH mesuré	7	5,6	10,6	3,1	12

Chaque solution est préparée par dissolution dans l'eau distillée de l'un des cinq corps suivants :

NaCl, soude NaOH (base forte), chlorure d'ammonium NH_4Cl , ammoniac NH_3 , acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Données Ion ammonium/ammoniac $\text{pK}_{\text{A}2} = 9,2$

Acide benzoïque/ion benzoate $\text{pK}_{\text{A}3} = 4,2$

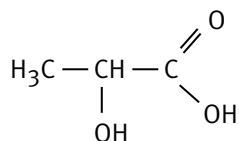
- ① À partir de ces informations et de vos connaissances, identifier méthodiquement les cinq solutions.
- ② On mélange les deux solutions (donc des volumes égaux) de chlorure d'ammonium NH_4Cl et d'ammoniac NH_3 .
 - a) Que peut-on dire de la solution obtenue ?
 - b) Quel sera son pH ?

Exercice 22 Réactions chimiques dans le foie

Des solutions d'hydrogénocarbonate de sodium ou de lactate de sodium sont utilisées en injection par les médecins pour leurs propriétés alcalinisantes.

L'ion lactate est la base conjuguée de l'acide lactique (ou acide 2-hydroxypropanoïque) de formule :

Dans le foie, les ions lactate se décomposent en quelques heures en libérant des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- .



- ① Écrire l'équation de la réaction des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- avec les ions oxonium H_3O^+ contenus dans une solution acide (se référer aux couples indiqués dans les données). La transformation associée sera considérée comme totale.
- ② Quelle est la conséquence d'une injection de lactate ou d'hydrogénocarbonate de sodium sur le pH des liquides physiologiques contenus dans le corps en cas d'excès d'acidité ?
- ③ En déduire ce que signifie « propriétés alcalinisantes ».

Données Couples AH/A^- ; $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$; $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$; $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$.

Exercice 23 Distinguer un acide faible d'un acide fort

Soit deux solutions aqueuses S_1 et S_2 , préparées à partir des espèces HA_1 et HA_2 et d'eau distillée, de telle manière que la concentration en soluté apporté soit $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour chacune d'elles. On considère que la réaction de chaque espèce acide dans l'eau est instantanée.

① Écrire l'équation qui représente la réaction d'une espèce acide quelconque HA avec l'eau.
Indiquer les deux couples acide/base mis en jeu à cette occasion.

② On néglige toute autre réaction. Quelle relation a-t-on, dans ces conditions, entre les quantités de matière de A^- et H_3O^+ ?

③ On réalise la mesure du pH, à 25 °C, en utilisant un volume $V = 200 \text{ mL}$ de chacune des deux solutions S_1 et S_2 . Des mesures précises de pH pour S_1 et S_2 permettent de calculer leurs concentrations effectives en ions oxonium : $[H_3O^+]_1 = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour S_1 et $[H_3O^+]_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour S_2 .

a) Calculer les quantités de matière en ions oxonium, $n(H_3O^+)_1$ et $n(H_3O^+)_2$ dans chaque solution.

b) Calculer la quantité de matière d'acide HA_1 et HA_2 initialement présente dans les 200 mL de chaque solution avant toute réaction avec l'eau.

c) Exprimer l'avancement maximal de la réaction et calculer sa valeur en fonction des données.

Calculer l'avancement final x_{f1} et x_{f2} pour la réaction de chaque acide avec l'eau.

d) Comparer l'avancement final et l'avancement maximal. En conclure quel est l'acide faible et quel est l'acide fort.

Exercice 24 Étude de texte (source : Wikipedia) sur les applications des solutions tampons

L1 - Les solutions tampons sont présentes dans notre environnement et aident plusieurs organismes à survivre. Dans les lacs, par exemple, afin que la faune et la flore ne soient pas détruites à la moindre variation de pH, souvent causée par les pluies acides et la pollution, il doit y avoir une solution tampon. Pour l'eau, le principal tampon est l'ion bicarbonate, qui vient du calcaire. Les biochimistes ont d'ailleurs remarqué que plus il y avait de bicarbonate dissous, plus les lacs résistaient aux changements de pH (leur pouvoir tampon était plus grand).

L6 - Les solutions tampons sont utilisées dans des aliments consommés chaque jour. L'eau minérale, par exemple, afin de ne pas être dangereuse pour la santé, a besoin des solutions tampons pour le dosage des ions en solutions. Le lait, pour être pasteurisé, a besoin des solutions tampons. Une partie de ce processus est l'acidification, qui est le fait de transformer le lait en produits laitiers frais et en fromage. Cette étape subit une grande influence du pouvoir tampon du phosphate présent dans le lait.

L10 - Les solutions tampons jouent un rôle vital dans l'organisme humain. En effet, sans la présence de solutions tampons dans le sang et la salive, l'ingestion d'une substance dont le pH diffère légèrement du pH habituel pourrait entraîner de graves problèmes de santé, voire la mort. En effet, l'activité cellulaire rejette du CO_2 dans le sang, mais aussi des ions H^+ , qui sont assez nombreux pour faire descendre le pH à des valeurs où les cellules ne peuvent pas survivre. En effet, le pH sanguin d'un humain doit être maintenu environ entre 7,35 et 7,45. Notre sang contient plusieurs couples tampons, qui stabilisent le pH et rendent la vie possible. Un couple important est celui du CO_2 , produit par l'activité cellulaire. Le couple H_2CO_3 / HCO_3^- intervient.





L16 - Par contre, les solutions tampons peuvent être inefficaces dans certains cas. L'ingestion d'une grande quantité d'acide ou un exercice physique intense et prolongé (pour la production d'acide lactique) peuvent faire en sorte que les solutions tampons ne suffisent pas à contrôler le pH. Lorsque le pH est inférieur à 7,35, on parle d'acidose et lorsqu'il est supérieur à 7,45, on parle d'alcalose. Le sang n'est pas le seul endroit dans notre corps où il y a des couples tampons. Il y en a aussi, entre autres, dans la salive et les sucs gastriques.

L21 - Dans la salive, qui a un pH relativement neutre, différents systèmes tampons œuvrent ensemble pour éviter les variations de pH suite à la consommation d'aliments. Le système bicarbonate intervient lors de la dégradation des sucres. C'est le système principal. Le système phosphate, quant à lui, occupe un rôle moins important, agissant sur les ions bicarbonates et phosphates. Le dernier système tampon, le système protéinique, est formé de glycoprotéines et occupe un rôle négligeable.

L25 - Les solutions tampons ont plusieurs utilités en laboratoire. Par exemple, les biologistes s'en servent pour extraire l'ADN d'une cellule ou d'un tissu. L'ADN recueilli peut ensuite être utilisé dans le séquençage (détermination de l'ordre d'enchaînement des nucléotides), le clonage (isolation et multiplication d'un fragment d'ADN) ou la réaction en chaîne par polymérase (copiage d'une séquence d'ADN en grand nombre à partir d'un petit échantillon). Dans ce cas, les solutions tampons empêchent la dénaturation de l'ADN et permettent de conserver son intégrité. Les biologistes peuvent aussi s'en servir pour purifier une protéine. Cette expérience se fait en effet dans une solution tampon possédant un pouvoir tampon élevé, ce qui permet à la réaction de se dérouler correctement.

L31 - Dans ces deux cas, les tampons jouent un rôle de stabilisateur pour l'expérience qui se déroule.

- ❶ Lister les différents domaines dans lesquels les solutions tampons sont présentes et ont des applications.
- ❷ Quel terme permet d'évaluer le degré d'efficacité d'une solution tampon ?
- ❸ Citer les couples (ou systèmes) intervenant pour tamponner un milieu.

Exercice 25 Effort musculaire et douleur : une histoire de pH

Revoir également le chapitre 3 avant de traiter cet exercice.

L'énergie nécessaire au métabolisme basal de l'homme provient de la transformation en milieu oxygéné du glucose en dioxyde de carbone et eau. Le dioxyde de carbone est transporté par le sang jusqu'aux poumons, où il est alors éliminé par ventilation.

Lors d'un effort physique intense, les besoins énergétiques des muscles augmentent : le métabolisme basal augmente ainsi que la ventilation.

Dans certains cas, lorsque la ventilation est insuffisante, l'énergie nécessaire au fonctionnement du muscle devient insuffisante : la crampes apparaît. Il se forme, dans la cellule musculaire, de l'acide lactique qui, lorsqu'il passe dans le sang, provoque une diminution locale de son pH du fait de la création en abondance de dioxyde de carbone dissous dans le sang. Cette diminution du pH sanguin déclenche des ordres hypothalamiques qui vont amplifier la ventilation.

Étudions les processus mis en jeu lors de l'apparition d'une crampes.

1 pH du sang et maintien de sa valeur

Le sang est constitué d'un liquide plasmatique (contenant entre autres les globules et les plaquettes), qui peut être assimilé à une solution aqueuse ionique dont le pH (d'une valeur voisine de 7,4) est quasiment constant et ne peut subir que de très faibles fluctuations. Dans le cas contraire, de fortes fluctuations nuiraient gravement à la santé.

Le maintien de la valeur du pH se fait par deux processus :

- ▶ Le premier met en œuvre un ensemble d'espèces chimiques régulatrices dont, notamment, le couple acide/base $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ (couple dioxyde de carbone dissous / ion hydrogénocarbonate) grâce à l'équilibre :



- ▶ Le deuxième processus physico-chimique est la respiration.

À une température de 37 °C on donne :

- ▶ pH d'un sang artériel « normal » : 7,4 ;
- ▶ $\text{pKa}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,1$.

1.1. a) Donner l'expression de la constante d'acidité K_{a_1} associée au couple régulateur (réaction 1).

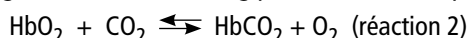
En déduire la relation entre le pH et le pKa_1 du couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$.

b) Calculer alors la valeur du rapport $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}$ dans le sang artériel normal.

c) Lors d'un effort physique, la concentration en dioxyde de carbone dissous dans le sang, au voisinage du muscle, augmente. Comment devrait varier le pH du sang ?

Pour éviter cette variation du pH du sang, l'hémoglobine contenue dans ce dernier et la respiration interviennent pour éliminer l'excès de dioxyde de carbone.

Le transport des gaz dissous dans le sang peut être modélisé par l'équilibre :



où Hb représente l'hémoglobine du sang.

1.2. Répondre qualitativement aux questions suivantes :

- a) Au voisinage du poumon, la quantité de O_2 dissous augmente. Dans quel sens est déplacé l'équilibre 2 ?
- b) Au voisinage du muscle, la quantité de CO_2 dissous augmente. Dans quel sens est déplacé l'équilibre 2 ?
- c) Expliquer comment la respiration permet de maintenir constante la valeur du pH sanguin.

2 Variation locale du pH sanguin en l'absence des processus de maintien

Lorsque l'acide lactique produit dans la cellule musculaire est en partie transféré dans le sang, il réagit avec les ions hydrogénocarbonate selon l'équation :



**Données
à 37 °C**

- Pour le sang avant l'effort :
- ▶ $[\text{HCO}_3^-]_i = 2,7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 - ▶ $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_i = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 - ▶ $\text{pKa} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = \text{pKa}_1 = 6,1$
 - ▶ $\text{pKa} (\text{acide lactique} / \text{ion lactate}) = \text{pKa}_2 = 3,6$

On considère un volume $V = 100 \text{ mL}$ de sang « après » effort dans lequel apparaît $n_0 = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ d'acide lactique.

2.1. En supposant la transformation totale, compléter le tableau d'avancement suivant (l'acide lactique est noté AH, sa base conjuguée A^-) :

	AH (aq)	+	HCO_3^- (aq)	=	A^- (aq)	+	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ (aq)
État initial Avancement $x = 0$	$n_0 = 3.10^{-4} \text{ mol}$				0		
État intermédiaire Avancement x							
État final Avancement $x = x_{\text{max}}$							

2.2. Calculer alors pour le sang après effort : $[\text{HCO}_3^-]_f$ et $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_f$.

2.3. En utilisant la relation établie au 1.1.a), calculer le pH local du sang après effort.

5

Dosages par étalonnage

A

Objectifs d'apprentissage

- Savoir déterminer expérimentalement la concentration d'une espèce chimique en solution à l'aide d'une courbe d'étalonnage.
- Utiliser la spectrophotométrie pour construire une courbe d'étalonnage et l'exploiter afin de déterminer la concentration d'une espèce colorée en solution.
- Faire une analogie entre la loi de Beer-Lambert concernant l'absorbance d'une solution colorée (vue en 1^{re} S) et la loi de Kohlrausch concernant la conductivité d'une solution ionique.
- Utiliser la conductimétrie pour construire une courbe d'étalonnage et l'exploiter afin de déterminer la concentration d'une espèce ionique en solution.
- Appliquer ces méthodes pour des dosages dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité.

B

Pour débiter le chapitre

Activité 16



1. Dosage par spectrophotométrie du bleu patenté V (E131)

Le but de ce dosage par étalonnage est de déterminer la concentration d'un colorant dans une solution pour bains de bouche: l'Alodont®.

Voici la fiche descriptive abrégée de l'Alodont® :

Indications thérapeutiques

Traitement local d'appoint des infections de la cavité buccale et soins post-opératoires en stomatologie.

Posologie et mode d'administration

Réservé à l'adulte et à l'enfant de plus de 7 ans. Utilisation locale en bains de bouche. Ne pas avaler.

- Adulte : 3 bains de bouche par jour avec du produit pur, garder le produit une minute dans la bouche.
- Enfant de 7 à 12 ans : 3 bains de bouche par jour avec du produit dilué à 50 % avec de l'eau.

Durée et précautions particulières de conservation

Durée de conservation : 3 ans.

Précautions particulières de conservation :

À conserver à une température inférieure à 25 °C.

Composition

Excipient: Alcool; Sodium hydroxyde (E524); Citrique acide (E330) monohydraté; Huile de ricin hydrogénée polyoxyéthylénée 25; Saccharine sodique (E954); Menthe poivrée, huile essentielle; Eau purifiée; **Bleu patenté V (E131)**



Parmi les excipients, on note la présence de bleu patenté V, un colorant alimentaire qui lui donne sa couleur bleue.

On dispose d'une solution, appelée dans la suite solution mère de concentration $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ en bleu patenté V.

1 Réalisation d'une échelle de teintes

Préparer dans des tubes à essai numérotés de 0 à 4 les solutions S_0 à S_4 (voir tableau).

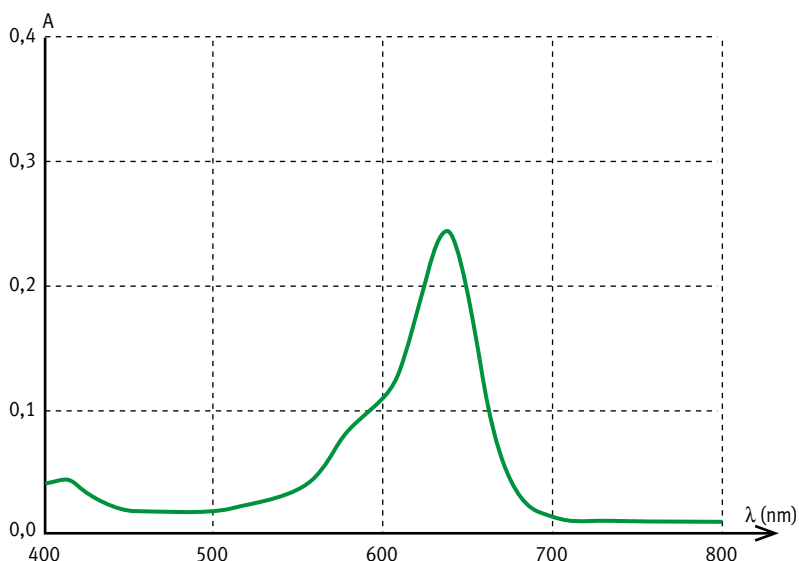
Exprimer, en fonction de C_0 , de V_0 et de V_e (voir tableau), la concentration molaire C_i de chaque solution puis les calculer, et compléter le tableau.

Remarque

À ce stade, on pourrait estimer (ordre de grandeur, ou encadrement) la concentration molaire en bleu patenté V dans l'Alodont par comparaison visuelle de la couleur de la solution de bains de bouche avec celle des solutions étalons de l'échelle de teinte.

2 Dosage par spectrophotométrie : mesure de l'absorbance et tracé de la courbe d'étalonnage $A = f(c)$

Le spectre d'absorption a été tracé en utilisant un échantillon de la solution mère.



Déterminer avec précision la longueur d'onde à laquelle la solution absorbe le plus, qui sera la valeur choisie pour effectuer les mesures d'absorbance, λ_{max} .

Après avoir fait le « blanc » pour la longueur d'onde choisie, on mesure les absorbances des solutions S_0 à S_4 ainsi que celle de l'Alodont.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Solution	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	Alodont
Volume V ₀ de solution mère (en mL)	10,0	8,0	6,0	4,0	2,0	
Volume V _e d'eau distillée à ajouter (en mL)	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	
Concentration molaire C _i (en mol.L ⁻¹)						inconnue
Absorbance A	0,219	0,172	0,106	0,042	0,008	0,141

Tracer la courbe $A = f(C_i)$ sur du papier millimétré ou à l'aide d'un tableur.

③ Exploitation des résultats

D'après la courbe obtenue, quelle relation simple existe entre l'absorbance et la concentration de bleu patenté V pour la longueur d'onde de travail ?

Comment nomme-t-on la loi qui traduit cette relation ?

Déterminer alors la valeur de la concentration molaire du bleu patenté V dans l'Alodont®.

2. Conductance G d'une solution ionique

La portion d'une solution ionique entre deux électrodes est un conducteur ohmique.

La loi d'Ohm appliquée à cette portion de liquide permet d'écrire $U = R I$.

La résistance de la portion de liquide au passage du courant se calcule par $R = U/I$.

Par définition, la **conductance G** d'une portion de liquide est **l'inverse de sa résistance R**.

Elle se mesure en siemens (S).

G mesure donc la capacité d'une portion de solution à conduire le courant.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

G : conductance en siemens (S)

I : intensité du courant en ampères (A)

U : tension électrique en volts (V)

Mesurer une conductance revient à mesurer une tension entre deux électrodes et une intensité du courant qui traverse la portion de solution.

La mesure se fait à l'aide d'une **cellule conductimétrique (constituée de deux plaques conductrices en vis-à-vis de surface S et séparées d'une distance L, appelées électrodes de la cellule)**, d'une alimentation électrique alternative sinusoïdale (GBF), d'un voltmètre et d'un ampèremètre.

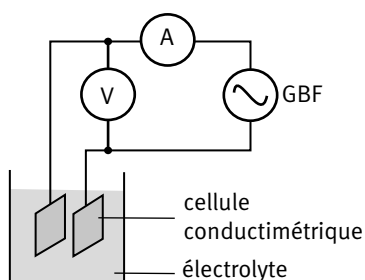


Schéma 1 :
principe du montage

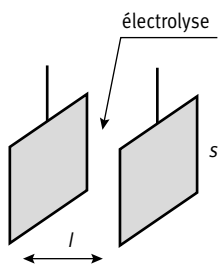


Schéma 2 :
électrodes en vis-à-vis



Photo :
électrodes en noir de platine

Activité 17 De quelles grandeurs dépend la conductance G d'une solution ionique ?



① Influence des facteurs liés à la cellule

→ Expérience a : Influence de la distance L entre les électrodes

On remplit un bécher de 500 mL d'une solution de chlorure de sodium de concentration $c = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On fait varier la distance L entre les deux électrodes et on relève les valeurs des grandeurs électriques suivantes :

L (cm)	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
U (V)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
I (mA)	5,5	3,7	2,7	2,2	1,8
G (.....)					

Calculer la conductance G et en déduire l'influence de la distance L entre les électrodes (on pourra tracer $G = f(L)$).

→ Exp rence b : Influence de la surface S des électrodes

On descend progressivement la cellule de 1 cm dans la solution en fonction des graduations du support.

Chaque électrode mesurant 1,8 cm de large, la surface initiale S_0 augmente de $1,8 \text{ cm}^2$ à chaque mesure.

S (cm^2)	S_0	$S_0+1,8$	$S_0+3,6$	$S_0+5,4$	$S_0+7,2$	S_0+9
U (V)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
I (mA)	1,1	2,3	3,5	4,7	5,7	6,7
G (.....)						

Calculer la conductance G et en déduire l'influence de la surface S immergée des électrodes (on pourra tracer $G = f(S)$).

→ Expérience c : Influence du métal de l'électrode

Pour les mesures suivantes, on garde la même surface immergée S et la même distance L .

Métal	Cuivre	Aluminium
I en mA	3,49	3,47

Pour deux métaux différents, la valeur de I et donc de G ne varie pas.

La nature du métal constituant les électrodes n'a donc pas d'influence sur G .

② Influence des facteurs liés à la solution

Dans les expériences suivantes, on utilise une cellule dont les caractéristiques techniques (S et L) sont fixées.

→ Expérience d : Influence de la nature du soluté

Mesurons la conductance de solutions de même concentration molaire $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, mais de nature différente.

Solution aqueuse	Nitrate de potassium	Chlorure de potassium	Hydroxyde de potassium
G (mS)	118,3	127,9	226,0

Solution aqueuse	Nitrate de sodium	Chlorure de sodium	Hydroxyde de sodium
G (mS)	104,0	107,4	208,0

Solution aqueuse	Chlorure de sodium	Chlorure de potassium	Chlorure d'ammonium	Acide chlorhydrique
G (mS)	107,4	127,9	129,1	309,0

→ Expérience e : Influence de la concentration molaire du soluté

On ajoute de l'eau distillée à une des solutions étudiées de concentration c .

On obtient une solution diluée de concentration $c' < c$.

Concentration	c	$c' < c$
G (mS)		Diminution de G

→ Expérience f : Influence de la température de la solution

On utilise une des solutions étudiées de concentration c . On sépare la solution dans deux béchers identiques.

Pour refroidir (ou réchauffer) la solution, le bécher est placé dans un cristalliseur contenant de la glace fondante (ou sur une plaque chauffante).

Température	Solution refroidie	ambiante	Solution réchauffée
G (mS)	Diminution de G		Augmentation de G

3 Questions sur l'activité 17

Écrire la formule chimique des solutions ioniques (voir dans le chapitre 1 : L'électroneutralité des solutions).

Quelle est l'influence sur la conductance d'une solution électrolytique d'une part de la géométrie de la cellule conductimétrique et d'autre part de la solution électrolytique ?

Peut-on déterminer si un anion (respectivement un cation) conduit mieux le courant qu'un autre ?

Classer les anions étudiés (respectivement les cations) en utilisant le symbole > (« conduit mieux le courant que... »).

Deux ions donnent à la solution dans laquelle ils sont présents une conductance particulièrement élevée. Lesquels ?

Ce phénomène est dû aux liaisons hydrogène qui se créent avec le solvant eau (voir détail dans Corrigé).

3. Conductivité d'une solution

D'après l'activité 17, **G est proportionnelle à S et inversement proportionnelle à L et le facteur de proportionnalité dépend de l'électrolyte.**

Ce facteur de proportionnalité est appelé **conductivité** de la colonne d'électrolyte contenue dans la cellule, et noté par la lettre grecque sigma σ .

G : conductance en siemens (S)

σ : conductivité en siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$)

S : surface des électrodes de la cellule en mètres carrés (m^2)

L : distance séparant les électrodes en mètres (m)

$K = S/L$: constante de la cellule donnée par le constructeur en mètres (m)

Certains constructeurs donnent la constante de cellule en m^{-1} , elle correspond alors au rapport L/S .

- La conductivité σ traduit l'aptitude d'une solution à conduire le courant.
- Elle peut se mesurer directement avec un conductimètre relié à une cellule conductimétrique.



Un exemple de conductimètre avec sa cellule comprenant des électrodes en carbone graphite : il mesure une conductivité σ en $mS \cdot cm^{-1}$.



Mesure de conductance G en S



Cellule en platine divisé
(noir de platine) Pt

- Tout comme la conductance G , la conductivité σ est caractéristique d'une solution ionique : elle dépend de la température, de la concentration et de la nature de l'électrolyte.

Activité 18 Dosage conductimétrique d'un sérum physiologique



Le but de ce dosage conductimétrique par étalonnage est de vérifier l'indication de l'étiquette d'une boîte de dosettes de sérum physiologique : « chlorure de sodium à 0,9 % » (sous-entendu en masse).

Remarque

0,9 % en masse signifie 0,9 g de soluté NaCl dans 100 g de solution soit dans environ 100 mL.

COMPOSITION	
Chlorure de sodium	9 g
Eau P.P.I.	q.s.p. 1000 ml
pH	4,5 à 7
Sodium	154 mmol/l
Chlorures	154 mmol/l
Osmolarité	308 mOsmol/l
LCT N° : 432443A01	A UTILISER AVANT : 2005-06
Médicament autorisé n° 318 436	



Remarque

L'appareil utilisé ne mesure pas la conductance G mais il mesure directement la conductivité σ .

La cellule de mesure étant la même pour toutes les mesures, le paramètre S/L ne varie pas.

1 Construction de la courbe d'étalonnage

En spectrophotométrie, il est nécessaire de préparer des solutions étalons contenant l'espèce colorée absorbée, constituant une échelle de teinte, à partir d'une solution mère (mise en œuvre vue en 1^{re} S).

En conductimétrie, on prépare également des solutions étalons contenant les mêmes espèces ioniques que la solution étudiée, avec une gamme de concentrations différentes.

Pour faciliter la préparation de ces solutions étalons, on procède ainsi : on ne prépare pas les solutions filles par dilution dans des fioles jaugées, mais à partir d'eau distillée dans laquelle on ajoute des volumes croissants de solution mère.

→ Protocole

- ▶ À l'aide de la fiole jaugée, introduire un volume $V_{\text{eau}} = 500,0 \text{ mL}$ d'eau distillée dans un grand bécher.
- ▶ Placer un barreau aimanté (« turbulent ») puis la cellule conductimétrique dans le bécher.
- ▶ Remplir la burette avec une solution de chlorure de sodium de concentration $C_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.
- ▶ Ajouter dans le bécher un volume V_0 de cette solution (voir différentes valeurs dans le tableau), mesuré avec la burette graduée.
- ▶ Après chaque addition, agiter puis mesurer la conductivité σ de la solution reportée dans le tableau suivant.

→ Exploitation des résultats

- a) Exprimer et calculer les concentrations des solutions de chlorure de sodium diluées C_i en fonction de C_0 , $V_{0,i}$ et V_{eau} .

$V_{0,i} \text{ (mL)}$	$V_{0,1} = 0$	$V_{0,2} = 5,0$	$V_{0,3} = 10,0$	$V_{0,4} = 15,0$	$V_{0,5} = 20,0$	$V_{0,6} = 25,0$
$\sigma \text{ (mS.cm}^{-1}\text{) }^*$	0	0,090	0,181	0,269	0,340	0,400
$C_i \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$C_1 = \dots\dots\dots$	$C_2 = \dots\dots\dots$	$C_3 = \dots\dots\dots$	$C_4 = \dots\dots\dots$	$C_5 = \dots\dots\dots$	$C_6 = \dots\dots\dots$

* Mesures effectuées sur le calibre 2 mS.cm^{-1} .

- b) Tracer la courbe d'étalonnage $\sigma = f(C)$.

2 Détermination de la concentration en chlorure de sodium du sérum physiologique

- a) Calculer le volume de sérum physiologique à prélever pour préparer 500 mL d'une solution S' diluée au $1/100^{\text{e}}$ (c'est-à-dire diluée 100 fois). Justifier la réponse.
- b) Indiquer le matériel utilisé pour préparer cette solution S' .

On place environ 100 mL de la solution S' dans un bécher et on mesure sa conductivité σ' : $\sigma' = 0,144 \text{ mS.cm}^{-1}$.

- c) À l'aide de la courbe d'étalonnage, déterminer la concentration C' de la solution S' .

- d) En déduire la concentration C en chlorure de sodium dans le sérum physiologique.
- e) Calculer le titre massique τ (ou concentration massique C_m) en g.L^{-1} de cette solution.
- f) Le résultat trouvé est-il en accord avec l'indication « chlorure de sodium à 0,9 % » ?



Pour apprendre

1. Relation entre conductivité d'une solution et conductivité molaire ionique

La courbe d'étalonnage $\sigma = f(c)$ tracée dans l'activité 18 est une droite passant par l'origine (droite d'étalonnage). On en déduit que **la conductivité est proportionnelle à la concentration c de la solution**.

Cette relation de proportionnalité est valable uniquement aux faibles concentrations ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

Aux concentrations plus élevées, la fonction $\sigma = f(c)$ n'est plus représentée par une droite mais par une courbe (courbe d'étalonnage). C'est pourquoi on doit souvent diluer une solution avant de déterminer par étalonnage sa concentration par une méthode conductimétrique.

D'une façon générale, un courant électrique est un déplacement de porteurs de charges.

Dans un électrolyte, le courant électrique est un double déplacement d'ions. Les ions positifs (cations) se déplacent dans le sens conventionnel et les ions négatifs (anions) se déplacent en sens inverse.

La conductivité est une grandeur additive : $\sigma = \sigma^+ + \sigma^-$ avec σ^+ conductivité due aux cations et σ^- conductivité due aux anions.

Rappel de la loi de Beer-Lambert, c'est-à-dire la proportionnalité entre l'absorbance d'une solution et ses concentrations en espèces colorées :

$$A = \sum_{\text{espèces colorées } i} \varepsilon_{\lambda i} \times L \times C_i = \sum_i k_i \times C_i$$

Remarque

$\sum_{\text{espèces colorées } i} k_i \times C_i$ ou encore $\sum_i k_i \times C_i$ signifie ici la somme des $k_i \times C_i$ des dif-

férentes espèces colorées : i va de 1 à un nombre égal au nombre d'espèces colorées (il y en a rarement plus de deux).

Par analogie avec la loi de Beer-Lambert, la conductivité d'une solution est proportionnelle à la concentration des ions présents dans la solution.

Cette relation de proportionnalité est traduite par la loi de Kohlrausch :

$$\sigma_{\text{solution}} = \sum_{\text{ions}} \lambda_{\text{ion}} \cdot [\text{ion}]_{\text{solution}} = \lambda_{\text{ion}_1} [\text{ion}_1] + \lambda_{\text{ion}_2} [\text{ion}_2] + \dots \text{ que l'on écrira simplement}$$

$$\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i \cdot C_i$$

λ_i , le coefficient de proportionnalité, appelé **conductivité molaire ionique**, dépend de l'ion et de la température.

Attention aux unités !

σ est la conductivité de la solution en siemens par mètre (S.m^{-1}).

λ_i est la conductivité molaire ionique en siemens mètre carré par mol ($\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$).

C_i est la concentration molaire dans la solution de l'ion i en **mole par mètre cube** (mol.m^{-3})

On constate que, dans la loi de Kohlrausch, les concentrations doivent être exprimées en mol.m^{-3} et non en mol.L^{-1} , comme habituellement. La conversion est cependant simple : il suffit de savoir que $1\text{m}^3 = 10^3\text{L}$.

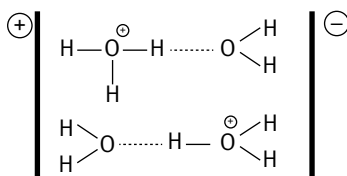
Ainsi, on retiendra : $1\text{mol.L}^{-1} = 10^3\text{mol.m}^{-3}$ ou bien $1\text{mol.m}^{-3} = 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$

Données Conductivités molaires ioniques ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) à 25 °C de quelques ions :

Cations							Anions						
Ion	$\text{H}^+(\text{aq})$	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	OH^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$
λ ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$)	35,0	3,87	5,01	7,35	10,6	14,0	19,9	7,63	7,81	7,14	16,0	4,45	3,23

Remarque

La très grande conductivité des deux ions oxonium (H_3O^+) et hydroxyde (HO^-) abordée dans l'activité 17 est due aux liaisons hydrogènes avec le solvant eau (H_2O). En effet, le long des chaînes de molécules d'eau, il n'y a pas de déplacement de matière (ions) mais uniquement des échanges de liaisons (c'est la charge électrique qui se déplace), ce qui est beaucoup plus rapide.



2. Dosage par étalonnage

a) Le principe

Les produits de notre quotidien (aliments, médicaments, emballages, cosmétiques, boissons, récipients en plastique, matériel hifi et vidéo, peintures, mobilier...) sont issus de procédés de fabrication comportant de nombreuses étapes. Des contrôles qualité réguliers en cours de fabrication et en fin de fabrication, avant la mise en vente, sont nécessaires et obligatoires (législation sur les quantités limites de certaines espèces : sel, conservateur, espèce toxique, espèce cancérogène...).

Pour déterminer la quantité d'une espèce dissoute dans un volume donné de solution, on procède à des dosages.

Le dosage d'une espèce chimique en solution est la détermination de sa concentration molaire dans la solution.

Il existe deux types de dosage d'espèces dissoutes :

- **Le dosage par étalonnage**, qui est basé sur la comparaison d'une propriété physique de l'espèce chimique à doser : sa couleur, son absorbance, sa conductivité électrique... On mesure la grandeur physique de solutions étalons, contenant la même espèce chimique mais à des concentrations connues et différentes, et on construit une courbe d'étalonnage. Cette méthode a l'avantage d'être non destructive (mesure d'une grandeur physique).
- **Le dosage par titrage**, qui est basé sur une réaction chimique et sa stœchiométrie. Cette méthode est destructive (la réaction chimique avec l'espèce dosée détruit cette dernière), mais elle a aussi de nombreux avantages. Ce type de dosage est l'objet du prochain chapitre.

b) Deux méthodes expérimentales : par spectrophotométrie ou par conductimétrie

La spectrophotométrie est une technique d'analyse basée sur l'absorption de la lumière par une espèce chimique colorée en solution.

À l'aide d'un appareil appelé spectrophotomètre, on mesure la proportion de lumière absorbée par cette espèce chimique colorée : c'est l'absorbance A , grandeur sans dimension.

Pour effectuer les mesures, on choisit une source lumineuse dont la longueur d'onde correspond au maximum d'absorbance de l'espèce chimique colorée.

Pour une solution diluée : $A = \varepsilon(\lambda) L c = k.c$ loi de Beer-Lambert

La conductimétrie est une technique d'analyse basée sur la circulation d'un courant dans une solution ionique, courant dû à un déplacement d'ions.

À l'aide d'un appareil appelé conductimètre, on mesure la conductance G ou la conductivité σ de la solution étudiée.

Ainsi, plus il y aura d'ions, plus le courant circulera facilement entre les électrodes.

Pour effectuer les mesures, on applique une tension alternative aux bornes d'électrodes plongées dans la solution ionique (cellule conductimétrique).

Pour une solution diluée : $\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i . C_i$ loi de Kohlrausch

c) La mise en œuvre

→ Réalisation des solutions étalons

On prépare des solutions contenant l'espèce chimique de la solution à doser à différentes concentrations molaires c_i .

→ Tracé de la droite d'étalonnage

► On mesure, à l'aide d'un spectrophotomètre, l'absorbance A , ou à l'aide d'un conductimètre, la conductivité σ de chaque solution, ainsi que celle de la solution inconnue A_{inc} ou σ_{inc} .

► On trace la courbe $A = f(c)$ ou $\sigma = f(c)$.

A ou σ étant proportionnelles à c (loi de Beer-Lambert ou loi de Kohlrausch), le graphe est une droite passant par l'origine, de coefficient directeur k .

► On peut déterminer l'équation de la droite à l'aide d'un tableur ou bien déterminer le coefficient directeur k de la droite à l'aide du graphique (l'unité de k est L.mol^{-1} ou $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$).

→ Exploitation de la droite d'étalonnage pour déterminer la concentration recherchée

► On a mesuré l'absorbance ou la conductivité de la solution inconnue.

► On détermine la concentration de la solution étudiée par calcul ou graphiquement.

Par calcul :

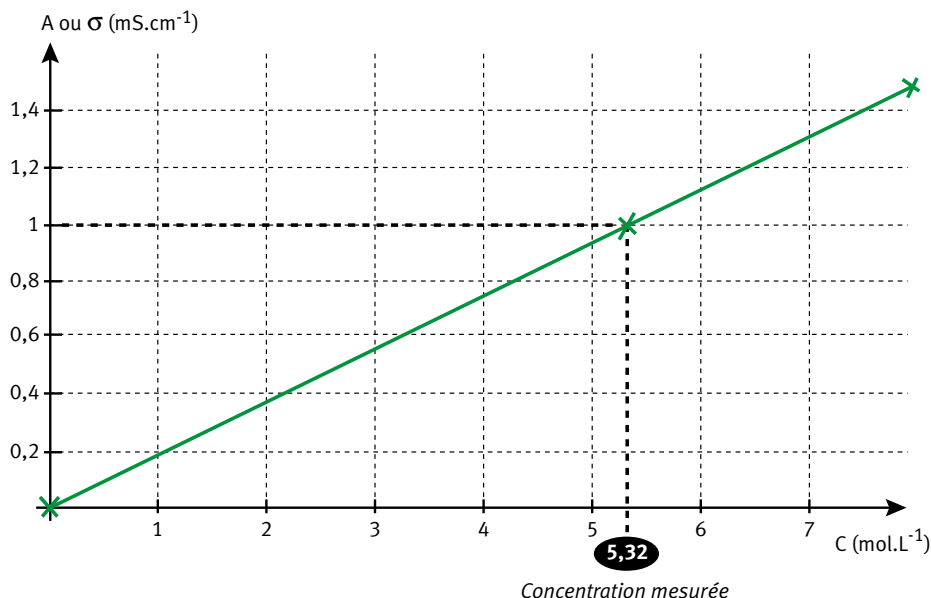
Connaissant le coefficient directeur k de la droite, on peut en déduire, d'après la relation de proportionnalité (loi de Beer-Lambert ou loi de Kohlrausch), la concentration de la solution étudiée.

Graphiquement :

Reporter la mesure de A_{inc} ou σ_{inc} sur l'axe des ordonnées, rejoindre la droite

moyenne et en déduire la concentration par lecture de l'abscisse du point d'intersection.

Dans cette méthode, on veillera à faire les tracés sur le graphique et à utiliser l'échelle correctement pour déterminer C avec précision.



D

Pour conclure

1. Résumé du chapitre

Le dosage d'une espèce chimique en solution est la détermination de sa concentration molaire dans la solution.

Le dosage par étalonnage est basé sur la comparaison d'une propriété physique de l'espèce chimique à doser.

La spectrophotométrie est une technique d'analyse basée sur l'absorption de la lumière par une espèce chimique colorée en solution. On mesure l'absorbance A de l'espèce colorée contenue dans l'échantillon à doser. Pour effectuer les mesures, on choisit une source lumineuse dont la longueur d'onde correspond au maximum d'absorbance de l'espèce chimique colorée.

La conductimétrie est une technique d'analyse basée sur la circulation d'un courant dans une solution ionique. On mesure la conductance G ou la conductivité σ de l'échantillon à doser.

Trois étapes pour mettre en œuvre un dosage par étalonnage :

- ❶ Réalisation des solutions étalons.
- ❷ Tracé de la droite d'étalonnage.

Par application de la loi de Beer-Lambert $A = \varepsilon(\lambda) L c = k.c$ ou de la loi de Kohlrausch $\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i . C_i$, A ou σ sont proportionnelles à la concentration des

solutions étalons.

On détermine l'équation de la droite à l'aide d'un tableur, ou on détermine graphiquement le coefficient directeur de la droite.

③ Détermination de la concentration recherchée.

Par comparaison de la valeur de la grandeur physique mesurée (A ou σ) pour l'échantillon et le modèle obtenu pour la gamme des solutions étalons, on détermine la concentration de l'espèce chimique dosée contenue dans l'échantillon.

2. Exercices d'apprentissage

Données communes à tous les exercices

Conductivités molaires ioniques à 25 °C :

Ion	H ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	OH ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
λ (mS m ² mol ⁻¹)	35,0	5,01	6,19	7,35	10,6	11,9	19,9	7,63	7,81	7,14	7,63	4,45

Masses molaires atomiques :

Élément	Azote N	Calcium Ca	Oxygène O	Fer Fe
M (g.mol ⁻¹)	14,0	40,0	16,0	55,8

Exercice 26 Solution de nitrate d'argent

- ① Rappeler la relation entre la conductivité d'une solution, la concentration molaire c des ions et les conductivités molaires ioniques.
- ② Calculer la conductivité à 25 °C d'une solution de nitrate d'argent ($Ag^+ + NO_3^-$) à $5,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹.
- ③ Calculer la concentration molaire d'une solution de nitrate d'argent ayant une conductivité de 13,3 mS.m⁻¹.

Exercice 27 Stœchiométrie

- ① Calculer la concentration molaire des ions d'une solution de nitrate de calcium dont le titre massique est de 1,5 g.L⁻¹.
- ② Calculer sa conductivité σ à 25 °C.

Exercice 28 Solubilité à 18 °C

- ① Rappeler la formule du fluorure de calcium. Exprimer la conductivité d'une solution de fluorure de calcium à partir des conductivités molaires ioniques et des coefficients stœchiométriques.
- ② La conductivité à 18 °C d'une solution saturée de fluorure de calcium est de 3,71 mS.m⁻¹. En déduire les concentrations molaires des ions de la solution.

**Données
à 18 °C**

③ En déduire la solubilité du fluorure de calcium à 18 °C.

$$\lambda(\text{Ca}^{2+}) = 10,50 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1} ; \lambda(\text{F}^{-}) = 4,04 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}.$$

On appelle *solubilité* s la concentration molaire en soluté de la solution saturée.

Exercice 29 Mélange de solutions

À 25 °C, on mélange un volume $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse S_1 d'hydroxyde de sodium de concentration molaire c_1 égale à $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 200 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse S_2 de chlorure de sodium, de concentration molaire c_2 égale à $1,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- ① Calculer la quantité de matière de chaque ion du mélange.
- ② Calculer la concentration molaire de chaque ion du mélange en mol.m^{-3} .
- ③ En déduire la conductivité du mélange.

Exercice 30 Eau minérale

Une eau minérale thermale X contient essentiellement les ions du tableau ci-dessous :

Ion	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	HCO_3^{-}	SO_4^{2-}	NO_3^{-}	Cl^{-}	F^{-}
Concentration massique τ (mg.L^{-1})	9,9	6,1	9,4	5,7	65,3	6,9	1,8	8,4	0
Masse molaire M (g.mol^{-1})	40,1	24,3	23,0	39,1	61,0	96,1	62,0	35,5	19,0
Concentration molaire C (mol.m^{-3})									
Conductivité molaire ionique λ ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) à 25 °C	11,9	10,6	5,01	7,35	4,45	16,0	7,14	7,63	5,50

- ① Exprimer la concentration molaire d'un ion en fonction de sa concentration massique, puis effectuer les calculs, que vous rassemblerez dans le tableau, en exprimant C en mol.m^{-3} .
- ② Retrouver la valeur de la conductivité en mS.m^{-1} de cette eau : 17 mS.m^{-1} .

Exercice 31 Utiliser la loi de Beer-Lambert

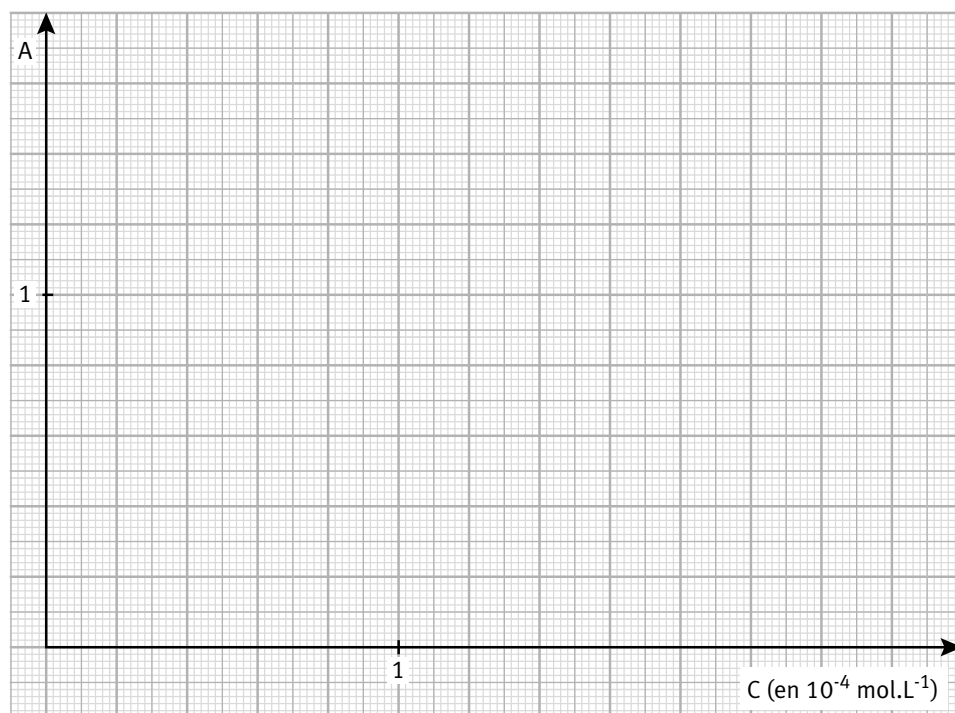
On souhaite vérifier la teneur en ions fer (II) d'un médicament en comprimés. La notice indique la composition d'un comprimé : « 80,0 mg d'ions Fe^{2+} ».

- ① À partir d'une solution mère S_0 d'ions Fe^{2+} de concentration molaire $C_0 = 3,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, on prépare cinq solutions filles de volume 50,0 mL, diluées avec de l'eau distillée. Les volumes de solution mère S_0 à prélever sont indiqués dans le tableau ci-après.

On mesure ensuite l'absorbance A de chaque solution fille obtenue.

Solution fille n°	1	2	3	4	5	6
Volume de solution mère S_0 (mL)	25,0	22,5	20,0	17,5	15,0	12,5
Absorbance A	1,80	1,60	1,45	1,25	1,05	0,90
Concentration molaire C (mol.L ⁻¹)	$1,79 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$		$1,25 \cdot 10^{-4}$		$8,95 \cdot 10^{-5}$

- Indiquer la verrerie utilisée pour préparer la solution 3.
- Exprimer, en fonction de C_0 , les concentrations molaires C_3 et C_5 en ions Fe^{2+} des solutions 3 et 5.
En déduire les valeurs numériques de C_3 et C_5 et compléter la quatrième ligne du tableau.
- Tracer sur le papier millimétré ci-dessous le graphique représentant l'absorbance A en fonction de la concentration molaire C de chaque solution.
- Quelle est la nature de la courbe obtenue ?
- La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?
- Donner la relation numérique qui existe entre A et C, en précisant les unités.



- On introduit un comprimé dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète avec de l'eau distillée et on homogénéise. On note S' la solution obtenue.
On prélève ensuite 5,00 mL de solution S' que l'on verse dans une fiole jaugée de 50,0 mL et on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée. On obtient une solution S'' .

On mesure l'absorbance A de cette solution S'' : $A = 1,35$.

- En utilisant le graphe ou la relation établie à la question 1 a), déterminer la concentration molaire C'' en ions Fe^{2+} dans la solution S'' .
- En déduire la valeur de la concentration molaire C' en ions Fe^{2+} dans la solution S' .
- Calculer la masse d'ions Fe^{2+} contenue dans un comprimé.
- Comparer ce résultat à la valeur notée sur la notice du médicament. Conclure.

Exercice 32 Dosage conductimétrique par étalonnage

On veut déterminer la concentration molaire d'une solution S de chlorure de potassium ($\text{K}^+ + \text{Cl}^-$) par conductimétrie. Pour cela, on dispose d'une cellule conductimétrique dont les caractéristiques sont : $S = 1,00 \text{ cm}^2$ et $L = 1,00 \text{ cm}$.

Lorsque la cellule est plongée dans la solution S , on applique entre ses bornes une tension alternative sinusoïdale de valeur efficace $U = 3,00 \text{ V}$.

On relève alors une intensité efficace $I = 27,3 \text{ mA}$ dans le circuit de mesure.

- Déterminer la conductance de la colonne de solution S comprise entre les électrodes de la cellule.
- En déduire la conductivité σ de cette solution.
- On trace alors la droite d'étalonnage $\sigma = f(c)$ en utilisant la même cellule que celle utilisée précédemment dans les mêmes conditions de température.

À partir d'une solution mère de chlorure de potassium de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, on prépare des solutions filles de concentrations $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_2 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On impose une tension alternative sinusoïdale de valeur efficace $U = 1,00 \text{ V}$ aux bornes de la cellule, plongée successivement dans la solution mère et dans les solutions filles. Les valeurs des intensités efficaces du courant dans les différentes solutions sont données dans le tableau ci-dessous.

$C \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
$U \text{ (V)}$	1,00	1,00	1,00	1,00
$I \text{ (mA)}$	13,1	7,02	2,80	1,45

- Compléter ce tableau en y faisant figurer la conductance G et la conductivité σ .
- Tracer la courbe d'étalonnage $\sigma = f(C)$.
- Déterminer graphiquement la concentration en chlorure de potassium de la solution S .

Donnée $G = \sigma \frac{S}{L} = \sigma \cdot K$

6

Dosages par titrage direct

A

Objectifs d'apprentissage

- ▶ Connaître la définition d'un dosage par titrage direct.
- ▶ Savoir établir l'équation de la réaction support d'un titrage à partir d'un protocole expérimental.
- ▶ Savoir réaliser, par un suivi pH-métrique ou conductimétrique, le titrage d'une espèce en solution aqueuse.
- ▶ Savoir définir l'équivalence.
- ▶ Savoir repérer l'équivalence pour un titrage pH-métrique ou conductimétrique et par utilisation d'un indicateur de fin de réaction.
- ▶ Savoir déterminer expérimentalement la concentration d'une espèce chimique, dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité.

B

Pour débiter le chapitre

Activité 19



Avancement d'une réaction acido-basique

On mélange un volume $V_1 = 12,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide lactique $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ de concentration $C_1 = 0,16 \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume V_2 d'une solution basique de méthylamine CH_3NH_2 de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

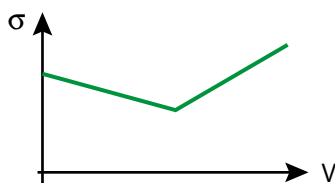
- ① Avec quelle verrerie a-t-on pu mesurer le volume V_1 ?
- ② Pourquoi l'acide lactique est-il un acide au sens de Brønsted ?
- ③ Donner les couples acide/base mis en jeu dans la réaction et écrire, pour chacun d'eux, la demi-équation acido-basique correspondante.
- ④ Écrire l'équation de la réaction acido-basique qui se produit entre l'acide lactique et la méthylamine.
- ⑤ a) Dresser le tableau d'avancement de la réaction acide/base précédente.
b) Quel volume V_2 de solution de méthylamine faut-il ajouter pour que tout l'acide lactique réagisse ?
c) Établir dans ce cas la composition finale du système en quantité de matière.
d) Calculer la concentration effective de toutes les espèces ioniques en solution à l'état final.
- ⑥ Cette réaction chimique n'est pas observable à l'œil : il n'y a pas de changement de couleur. Expliquer simplement comment, à partir d'une expérience de conductimétrie, il serait possible de suivre le déroulement de cette réaction.

Activité 20 Suivi conductimétrique d'une réaction



On étudie la réaction suivante : on verse progressivement, mL par mL, un volume V_a de l'espèce H_3O^+ (solution $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ de concentration connue C_a) dans un bécher contenant un échantillon de l'espèce OH^- (volume V_b connu de solution $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$ de concentration inconnue C_b).

- 1 De quel type de réaction s'agit-il : oxydo-réduction, acido-basique ou autre ?
- 2 Écrire les deux couples concernés puis l'équation chimique modélisant la transformation. D'après vos connaissances, cette réaction est-elle totale ?
- 3 On désire suivre l'évolution de la transformation chimique par conductimétrie. On peut prévoir qu'au fur et à mesure des ajouts, l'évolution de la conductivité aura pour allure le graphique suivant :



Expliquer qualitativement (sans calculs) cette évolution de la conductivité de la solution en distinguant le départ (avant mélange), puis deux périodes.

Donnée $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) > \lambda(\text{HO}^-) > \lambda(\text{Cl}^-) > \lambda(\text{Na}^+)$

- 4 À quel stade de l'avancement de la réaction la conductivité est-elle minimale ? Que peut-on dire alors des proportions des deux réactifs qui ont réagi ?



Pour apprendre

1. Principe d'un dosage par titrage direct

a) Définition

Un **dosage** consiste à déterminer la quantité de matière ou la concentration molaire d'une espèce chimique contenue dans une solution.

Un **dosage par titrage direct** (appelé communément titrage) met en jeu une réaction chimique, appelée **réaction support du titrage**.

Un dosage par titrage consiste à faire réagir le réactif à doser avec un réactif, appelé réactif titrant, de concentration connue. Il s'agit d'épuiser le réactif à doser par des ajouts répétés (mL par mL) d'un réactif titrant.

Remarque

Le dosage par titrage est une méthode de dosage destructive car la réaction chimique consomme le réactif dosé, contrairement au dosage par étalonnage, qui est une méthode non destructive (comparaison de grandeurs physiques).

b) Réaction support du titrage

La réaction support de titrage, suivant la nature du réactif à doser, sera une réaction acido-basique ou d'oxydo-réduction ou de précipitation...

La réaction support de titrage doit satisfaire à trois exigences. Elle doit être :

- **totale** (on dit aussi quantitative) pour que toute la quantité de réactif dosé soit consommée ;
- **rapide** (parvenir à son terme instantanément ou dans un délai très bref) : voir étude cinétique des réactions ;
- **unique** (ne pas être en compétition avec une autre réaction ayant les mêmes réactifs mais des produits différents).

Activité 21 Établir l'équation d'une réaction



- ❶ Le dioxyde de soufre est un polluant que l'on retrouve dans de nombreuses circonstances : effluents gazeux, résidus de combustion du fioul...

Le permanganate de potassium (KMnO_4) peut être utilisé pour doser le dioxyde de soufre en solution aqueuse.

Les deux couples concernés par la réaction d'oxydoréduction sont : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2$.

Écrire les deux demi-équations et l'équation bilan de la réaction d'oxydo-réduction.

- ❷ L'acide benzoïque, un conservateur, appartient au couple acido-basique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$.

Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.

- ❸ Un comprimé de Vitascorbol (contenant de l'acide ascorbique ou vitamine C) dissous dans de l'eau réagit quand on ajoute de l'eau iodée.

Les deux couples concernés par la réaction d'oxydoréduction sont : I_2 / I^- et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

Écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.

c) Équivalence d'un titrage

Lors d'un titrage, on épuise le réactif à doser par des ajouts répétés (mL par mL) du réactif titrant.

D'après l'activité 20, la conductivité du mélange est minimale lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

L'équivalence d'un titrage est l'état du système chimique pour lequel les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques.

Dans l'activité 20, avant l'équivalence, le réactif H_3O^+ est limitant, et, après l'équivalence, l'autre réactif OH^- est limitant puisqu'il a été totalement consommé.

On peut donc définir l'équivalence comme l'état du système chimique pour lequel il y a un **changement de réactif limitant**.

À l'équivalence, les deux réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques. Ils sont donc tous deux totalement consommés.

d) Repérer l'équivalence

Pour repérer l'équivalence, l'expérimentateur doit choisir une **grandeur physique qui varie brutalement** en ce point ou, à défaut, le plus près possible.

Dans le cas du titrage avec indicateur de fin de réaction (appelé titrage colorimétrique), on repère le **changement de couleur brutal** d'un indicateur coloré ou de la solution si l'un des deux réactifs change de couleur en réagissant (on repère une décoloration brutale ou, au contraire, la persistance d'une couleur).

Ce point expérimental est appelé le point d'équivalence.

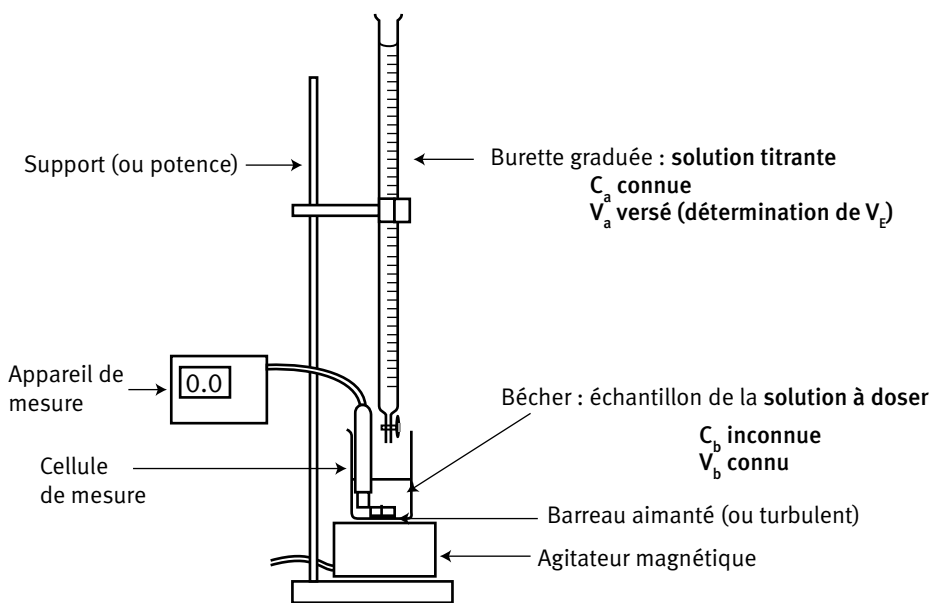
L'abscisse du point d'équivalence est le volume de solution titrante versé à l'équivalence : on le nomme volume équivalent, noté souvent V_E ou V_{eq} .

2. Réalisation pratique d'un dosage par titrage

Lors d'un dosage par titrage, la concentration de l'une des deux solutions utilisées doit être connue et celle de l'autre est à déterminer.

- La solution de concentration connue est appelée **solution titrante**.
- L'autre est appelée **solution de concentration inconnue ou à doser**.

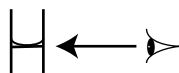
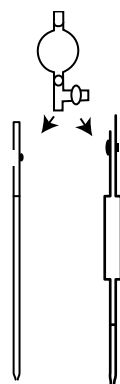
a) Schéma



b) Précautions de manipulation

- Le volume de la solution à doser doit être connu avec précision.
On le prélèvera et on le versera donc avec une **pipette jaugée** à un ou deux traits (préalablement rincée avec la solution) munie d'une poire à aspirer.
- Le volume de la solution titrante doit être connu avec précision ; on le versera donc avec une **burette graduée**.

Cette burette sera préalablement rincée avec la solution titrante, puis remplie de solution en ajustant le zéro sans erreur de paralaxe, et en vérifiant l'absence de bulle sous le robinet de la burette.



c) Site à consulter

http://www.spc.ac-aix-marseille.fr/phy_chi/Menu/Activites_pedagogiques/cap_exp/

Site de l'académie d'Aix-Marseille, réalisé par Isabelle Tarride et Jean-Claude Desarnaud, professeurs : site très complet, pour revoir la pratique et la théorie.

Pour chaque rubrique vous sont proposés les six formats suivants différents :

Fiches Word , Fiches pdf , Animations flash , Télécharger(pdf + flash) 

Vidéos (voir et écouter)  ou Vidéos (Télécharger) .

Concernant vos révisions de 2^{nde} et de 1^{re} :

Utiliser une pipette jaugée

Utiliser une burette

Préparer une solution titrée par dissolution

Préparer une solution titrée par dilution

Mesurer la masse volumique d'un liquide

Concernant les titrages du présent chapitre de terminale :

Réaliser un titrage pH-métrique

Réaliser un titrage conductimétrique

Réaliser un titrage d'oxydoréduction par colorimétrie

3. Exploiter la valeur du volume équivalent

Soit la réaction de support du titrage : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

La connaissance de volume V_E à l'équivalence permet de trouver la concentration inconnue.

a) 1^{re} méthode

C'est la méthode la plus simple, utilisant la **stœchiométrie de l'équation** de la réaction support du titrage.

D'après la stœchiométrie de la réaction, $\frac{n(A)}{a} = \frac{n(B)}{b} = \frac{n(C)}{c} = \frac{n(D)}{d}$

Si A est le réactif titrant et B le réactif dosé, alors $\frac{n(A)_{\text{versé}}}{a} = \frac{n(B)_{\text{dosé}}}{b}$ soit

$$\frac{C_A \cdot V_E}{a} = \frac{C_B \cdot V_B}{b}$$

On en déduit la concentration du réactif dosé : $C_B = \frac{b}{a} \cdot \frac{C_A \cdot V_E}{V_B}$

b) 2^e méthode

C'est une méthode utilisant le **tableau d'avancement** : elle est plus représentative que la précédente.

	Avancement (en mol)	aA	+ bB	→ cC	+ dD
État initial	0	$C_A \cdot V_A$	$C_B \cdot V_B$	0	0
État en cours de transformation	x	$C_A \cdot V_A - ax$	$C_B \cdot V_B - bx$	cx	dx
État final à l'équivalence	$x_f = x_E$	0	0	cx_E	dx_E

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

À l'équivalence, les deux réactifs introduits sont donc totalement consommés : $n_E(A) = 0$ et $n_E(B) = 0$

Donc, à l'équivalence, $C_A \cdot V_E - a x_E = C_B \cdot V_B - b x_E = 0$ d'où $x_E = \frac{C_A \cdot V_E}{a} = \frac{C_B \cdot V_B}{b}$

On en déduit la concentration du réactif dosé : $C_B = \frac{b}{a} \cdot \frac{C_A \cdot V_E}{V_B}$

4. Titrage par suivi d'une grandeur physique

a) Titrage conductimétrique

Ce titrage peut être envisagé lorsque la réaction support du titrage fait intervenir des **ions**.

On suit l'évolution de la conductivité du milieu réactionnel en fonction du volume de solution titrante versé.

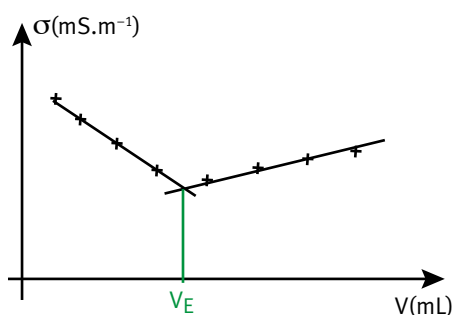
Lorsqu'on effectue un dosage par titrage conductimétrique, le graphe $\sigma = f(V_{\text{solution titrante}})$ est constitué de points alignés sur deux portions de droite, de pentes différentes. **Le point d'équivalence se repère au point de changement de coefficient directeur.**

En pratique, on trace deux segments de droite qui suivent les variations de σ avant l'équivalence et au-delà de l'équivalence. **Le volume équivalent est l'abscisse du point d'intersection des deux segments.**

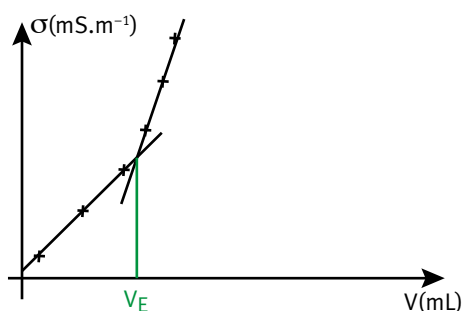


Le point équivalent n'est pas la valeur minimale de la conductivité mesurée !

Exemple 1 : cas d'acide fort, base forte.



Exemple 2 : cas d'un acide très faible dosé par une base forte.



Remarque

Pour que le graphe $\sigma = f(V_{\text{solution titrante}})$ soit bien constitué de portions de droite, le volume de solution titrante versé doit rester négligeable : on ajoute donc souvent un grand volume d'eau dans le bécher, ce qui évite l'effet de dilution du mélange lors du dosage, sans changer les quantités des réactifs, et donc sans changer la valeur du volume équivalent.

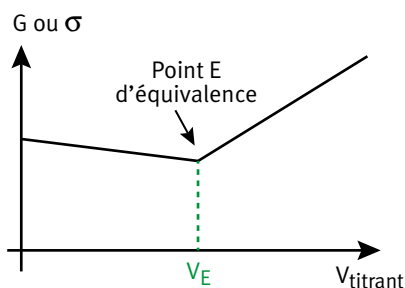
Exemple Dosage des ions chlorure dans une eau

On utilise comme solution titrante une solution de nitrate d'argent $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$. Au cours du dosage, on trace la courbe représentant l'évolution de la conductance de la solution en fonction du volume de solution titrante versé.

L'équation de la réaction support du dosage est : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl(s)}$

Lorsqu'on ajoute des ions Ag^+ , ils réagissent avec les ions chlorure : la solution s'appauvrit en ions chlorure et s'enrichit en ions NO_3^- moins bons conducteurs. Donc la conductance (ou la conductivité) diminue dans un premier temps.

Lorsqu'il n'y a plus d'ions chlorure pour réagir avec les ions argent, la conductance (ou la conductivité) augmente car les ions Ag^+ ne précipitent plus et s'ajoutent à la solution (ainsi que les ions NO_3^-).



Activité 22 Titrage conductimétrique des ions chlorure dans un lait



« Dans certaines étables la conductivité du lait de vache est mesurée, lors de la traite, afin de détecter une possible inflammation des mamelles (mammites) qui rend impropre la consommation du lait.

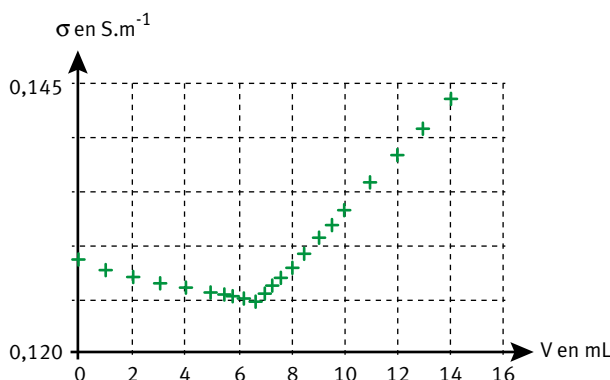
La conductivité du lait dépend essentiellement des concentrations en ions sodium Na^+ , potassium K^+ et chlorure Cl^- . Les mammites, en provoquant une élévation des concentrations en ions Na^+ et Cl^- , augmentent la conductivité du lait.

Dans le lait frais de vache, la concentration massique moyenne en ions chlorure se situe entre $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ et $1,2 \text{ g.L}^{-1}$. Dans le cas de laits dits « mammiteux », la valeur moyenne est voisine de $1,4 \text{ g.L}^{-1}$. »

D'après un article de « l'Institut de l'Élevage ».

On se propose de mesurer par conductimétrie la concentration en ions chlorure dans un lait de vache afin de vérifier la qualité de ce lait.

On prélève, dans une bouteille de lait du commerce, un volume $V = 20,0 \text{ mL}$ de lait frais que l'on introduit dans un bécher. On y ajoute 250 mL d'eau distillée et quelques gouttes d'acide nitrique concentré. Soit S le mélange ainsi préparé. On observe la formation d'un précipité blanc : les protéines du lait précipitent en milieu acide et ainsi ne peuvent plus réagir avec les ions argent $\text{Ag}^+(\text{aq})$ et chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$. On introduit une sonde conductimétrique dans ce bécher et, tout en agitant la solution, on note sa conductivité lors de l'ajout d'une solution titrante de nitrate d'argent de concentration molaire en soluté apporté $c = 0,080 \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient les points expérimentaux reportés sur le graphique suivant :



- ❶ Expliquer pourquoi on doit éviter qu'il se produise une réaction entre les protéines du lait et les ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$ versés.
- ❷ En exploitant le graphique, calculer la quantité d'ions chlorure contenus dans le prélèvement de volume $V = 20,0 \text{ mL}$ de lait frais.
- ❸ En déduire la masse d'ions chlorure contenue dans un litre de lait. Le lait étudié est-il « mammiteux » ?

Donnée Masse molaire atomique du chlore : $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

b) Titrage pH-métrique

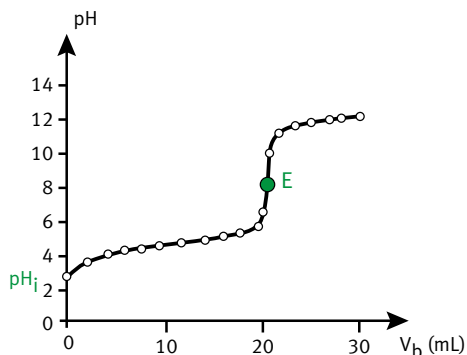
Ce titrage peut être envisagé lorsque la réaction support du titrage est une **réaction acido-basique**.

On suit l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du volume V de solution titrante versé.

→ Allure générale de la courbe de titrage

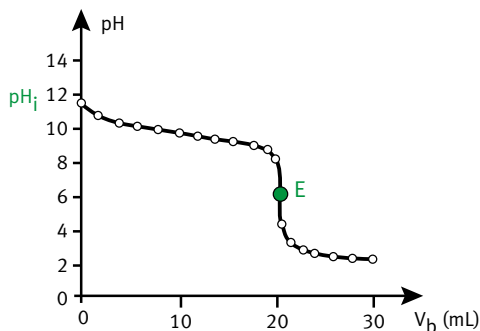
L'allure de la courbe $\text{pH} = f(V)$ dépend de la nature de la solution à doser.

Exemple 1 : acide dosé par une base
 $\text{pH} = f(V_{\text{base versée}})$
 le pH initial est supérieur à 7



(1)

Exemple 2 : base dosée par un acide
 $\text{pH} = f(V_{\text{acide versé}})$
 le pH initial est supérieur à 7



(2)

Dans les deux cas, on observe que **le pH varie brutalement** : la courbe $\text{pH} = f(V)$ présente un **saut de pH**.

→ Tracé pratique de la courbe de titrage

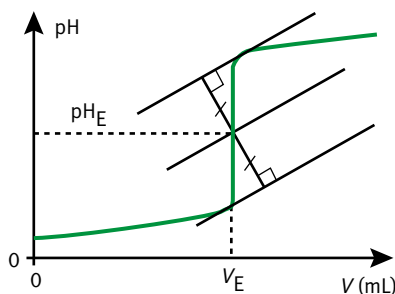
Pour bien tracer la courbe de titrage, il faut resserrer les mesures au voisinage du saut de pH. Il faut donc tracer la courbe $\text{pH} = f(V)$ point par point à chaque mesure de pH, en versant d'abord la solution titrante mL par mL tant que les points expérimentaux sont alignés sur une droite, puis en diminuant le versement à 0,5 mL puis 0,2 mL à l'approche du saut.

→ Repérer l'équivalence

Deux méthodes permettent de déterminer les coordonnées du point équivalent avec une bonne précision. Cette précision est d'autant meilleure que le saut de pH est important.

➤ La méthode des tangentes parallèles

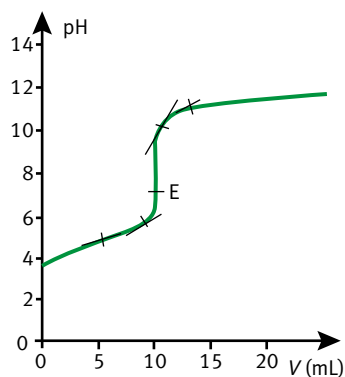
- ▶ Tracer deux tangentes à la courbe de titrage $\text{pH} = f(V)$ parallèles entre elles et situées de part et d'autre du saut de pH.
- ▶ Tracer la droite parallèle à ces deux tangentes et équidistante de celles-ci : son intersection avec la courbe de titrage $\text{pH} = f(V)$ détermine le point équivalent de coordonnées $(V_E ; \text{pH}_E)$.



➤ La méthode de la dérivée

En traçant la tangente à la courbe de titrage en différents points, on remarque que le coefficient directeur de ces tangentes varie et passe par un extremum au point équivalent. Elle passe par un maximum dans l'exemple 1, ou un minimum dans l'exemple 2.

Or, mathématiquement, le coefficient directeur de la tangente est égal à la dérivée du pH par rapport au volume de solution titrante versé soit $\frac{dpH}{dV}$.



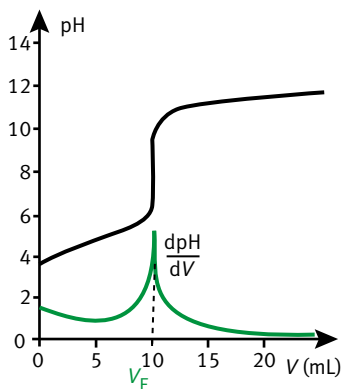
À l'aide d'un logiciel, on trace $\frac{dpH}{dV} = g(V)$,

ou bien, à l'aide d'un tableur, on trace $\frac{dpH}{dV} = \frac{pH_{i+1} - pH_{i-1}}{V_{i+1} - V_{i-1}}$ à partir de $V = 1$ mL.

Le point équivalent se situe au maximum de cette courbe (ou au minimum pour l'exemple 2).

L'abscisse de l'extremum de la courbe

$\frac{dpH}{dV} = g(V)$ est le volume équivalent V_E .



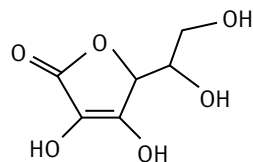
Activité 23 Titrage pH-métrique de la vitamine C



L'acide ascorbique, ou vitamine C, intervient dans diverses réactions d'oxydo-réduction cellulaires. Elle favorise le développement des os, des tendons et des dents. Présente dans de très nombreux aliments, en particulier dans les produits frais, légumes verts et fruits, elle est synthétisée par presque tous les animaux sauf l'homme, certains singes et certains oiseaux. De très nombreux oxydants peuvent oxyder l'acide ascorbique, c'est la raison pour laquelle ce dernier est utilisé comme antioxygène : en réagissant avec le dioxygène, il empêche celui-ci d'oxyder les constituants des aliments. C'est un additif alimentaire indiqué par le code E300.

L'acide ascorbique, ou vitamine C, de formule brute $C_6H_8O_6$, a pour formule topologique :

On désire déterminer la teneur en acide ascorbique d'une solution. Pour cela, on envisage un dosage acido-basique de la solution d'acide ascorbique.



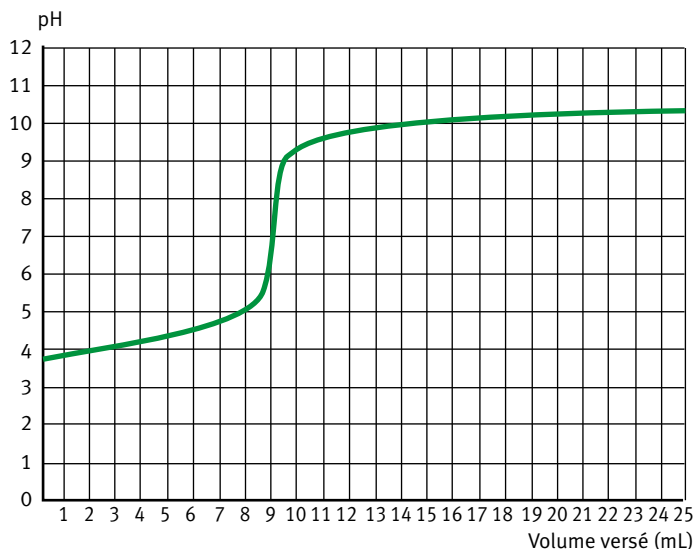
Données

- Masses molaires atomiques en $g \cdot mol^{-1}$: $M(H) = 1,0$; $M(C) = 12,0$; $M(O) = 16,0$;
- Couple acide/base : $C_6H_8O_6 / C_6H_7O_6^-$

→ Mode opératoire

On réalise un dosage pH-métrique de 10,0 mL de la solution d'acide ascorbique $C_6H_8O_6$ par une solution d'hydroxyde de sodium ou soude ($Na^+ + HO^-$) de concentration molaire $C_b = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

- ❶ Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- ❷ Définir l'équivalence du dosage.
- ❸ À l'aide de la courbe $pH = f(V)$, déterminer le volume V_E versé à l'équivalence en explicitant la démarche utilisée.



- ❹ Écrire la relation entre les quantités de matière des réactifs à l'équivalence et en déduire la valeur de la concentration molaire de la solution titrée.
- ❺ Calculer la concentration massique en acide ascorbique de la solution titrée.

5. Titrage utilisant un indicateur de fin de réaction

a) Principe

Ce titrage peut être envisagé lorsque l'**une des espèces** (espèce titrante, ou espèce dosée ou espèce produite) est **colorée**, ou si toutes les espèces sont incolores, lorsqu'on peut rajouter un indicateur dont la couleur est différente avant et après l'équivalence (indicateur coloré appelé indicateur de fin de réaction).

Ce titrage concerne tout type de réaction support de dosage : acido-basique, oxydo-réduction, précipitation, complexation...

L'équivalence se repère par le changement de couleur, appelé virage, du milieu réactionnel.

Expérimentalement, le volume équivalent correspond au volume de solution titrante versé jusqu'à la décoloration brusque d'une solution initialement colorée, ou l'apparition brusque d'une coloration persistante. Le titrage se termine dès la première goutte responsable de ce changement de couleur.

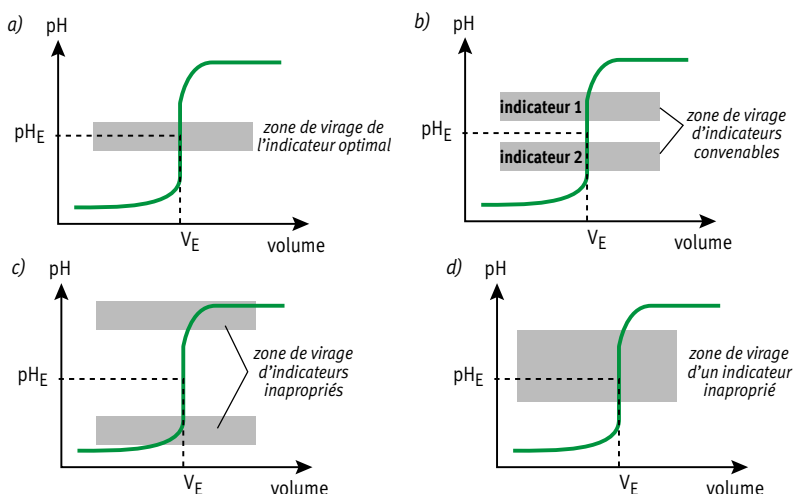
b) Réalisation

En pratique, ce type de dosage exige au moins deux expériences de dosage.

- **Premier dosage approximatif** : la solution titrante est versée mL par mL pour déterminer un encadrement ou un ordre de grandeur du volume équivalent $V_{\text{E approximatif}}$
- **Deuxième dosage précis** : la solution titrante est versée goutte à goutte à l'approche du volume équivalent approximatif ($V_{\text{E approximatif}} - 1\text{ mL}$) pour obtenir précisément le volume versé à l'équivalence : arrêt à la première goutte responsable du changement de couleur.

c) Choix de l'indicateur adapté au titrage acido-basique avec indicateur de fin de réaction

On choisit un indicateur coloré tel que le pH à l'équivalence se situe dans la zone de virage de l'indicateur coloré, c'est-à-dire que le pK_A de l'indicateur doit être compris dans le saut de pH.



Source sur Eduscol : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/les-indicateurs-de-ph-924>

Zones de virage de quelques indicateurs colorés acido-basiques :

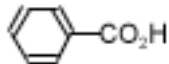
Rouge de méthyle (pKa = 5,0)	rouge	orangé	jaune	pH
	4,2	6,3		
Bleu de bromothymol (pKa = 7,1)	jaune	vert	bleu	pH
	6,0	7,6		
Phénolphthaléine (pKa = 9,6)	incolore	rosé	rouge	pH
	8,3	10,0		

L'**indicateur** est souvent une espèce acido-basique ; son introduction va donc perturber le système étudié. Dans le cas du titrage d'un acide par une base par exemple, l'indicateur est sous forme acide avant l'équivalence et il réagit avec la base titrante lors du virage. Il faut donc prendre soin de l'**introduire en faible quantité** (quelques gouttes versées à l'aide d'une pipette simple) pour ne pas perturber la réaction support du titrage et déplacer l'équivalence.

Activité 24 Titrage de l'acide benzoïque en présence de phénolphthaléine



L'acide benzoïque est un conservateur qui figure dans de nombreuses boissons sans alcool, comme les sodas. Son code européen est E 210.

La formule de l'acide benzoïque est $C_6H_5 - COOH$ ou encore 

On prélève un volume $V = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution S_0 contenant de l'acide benzoïque. On se propose de faire un titrage colorimétrique de la solution d'acide benzoïque C_6H_5COOH à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté apporté $C_B = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de phénolphthaléine.

Phénolphthaléine :	incolore	rosé	rouge	pH
	8,3	10,0		

Lorsque tout l'acide benzoïque (acide faible) a réagi avec l'hydroxyde de sodium, alors l'hydroxyde de sodium versé donne au mélange un pH tel que la phénolphthaléine change de couleur, et le mélange prend une teinte rose.

Le virage de l'indicateur coloré s'observe pour $V_E = 17,2 \text{ mL}$.

- 1 Écrire l'équation de la réaction support du titrage en précisant le type de réaction.
- 2 Quelle information peut-on donner sur la valeur du pH à l'équivalence ?
- 3 Déterminer la concentration C_0 en acide benzoïque de la solution S_0 .

6. Comment évaluer la qualité d'une mesure et noter son résultat ?

En sciences expérimentales, il n'existe pas de mesures exactes : celles-ci sont toujours entachées d'erreurs plus ou moins importantes selon le protocole, la qualité des instruments de mesure ou le rôle de l'opérateur (burette ou pipette mal rincée, bulles, erreur de parallaxe à la lecture...).

Mesurer une grandeur, c'est rechercher une valeur de cette grandeur et lui associer une incertitude afin d'évaluer la qualité de la mesure.

Les erreurs de mesure peuvent être dues à l'instrument de mesure, à l'opérateur ou à la variabilité de la grandeur mesurée. On distingue deux types d'erreurs de mesure.

- L'erreur de mesure aléatoire : lorsqu'un même opérateur répète plusieurs fois, dans les mêmes conditions, les valeurs mesurées peuvent être différentes. Cette dispersion des valeurs mesurées est due à la qualité du mesurage réalisé par l'opérateur et/ou à la qualité de l'instrument de mesure. **Si on effectue, dans les mêmes conditions, un grand nombre de mesurages, le meilleur estimateur est la moyenne de toutes les valeurs mesurées.**
- L'erreur de mesure systématique : un appareil défectueux, mal étalonné ou utilisé incorrectement conduit à des valeurs mesurées proches les unes des autres, mais éloignées de la valeur vraie.

Verrerie	Incertainitude (mL)
Pipette jaugée	$\pm 0,02$
Fiole jaugée	$\pm 0,05$
Verrerie graduée	$\frac{1}{2}$ graduation
Burette de 25 mL	$\pm 0,05$
Éprouvette 100 mL	$\pm 0,5$
Éprouvette 1L	± 5
Bécher Erlenmeyer	Aucune précision, graduation très approximative

Lorsque la recherche d'une concentration résulte d'une **série de n dosages**, la meilleure estimation de la valeur de la concentration cherchée est **la moyenne C des valeurs obtenues pour chaque dosage**. **Un encadrement (à 95 % de chance) de la valeur réelle de la concentration cherchée** est alors par l'intervalle de

confiance (vu en mathématiques en classe de 2^{nde}) : $\left[C - \frac{2\sigma}{\sqrt{n}}, C + \frac{2\sigma}{\sqrt{n}} \right]$; on pourra noter aussi $C \pm \frac{2\sigma}{\sqrt{n}}$ où σ est l'écart type de cette série de n mesures, grandeur sta-

tistique caractérisant la dispersion des mesures, donnée par la calculatrice ou par

les tableurs : $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C)^2}{n}}$ (il n'est donc pas nécessaire de connaître cette

formule, mais uniquement le nom « écart type » et le symbole sigma).

Le nombre de chiffres significatifs à conserver pour exprimer la concentration C dépend de la valeur du quotient : $\frac{2\sigma}{\sqrt{n}}$ et, par convention, l'incertitude est arrondie à la valeur supérieure avec au plus deux chiffres significatifs.

Généralisation

On pourra noter le résultat d'une mesure sous la forme :

$$M_{95\%} = m \pm \Delta M (+ \text{unité})$$

L'indice 95 % indique que le niveau de confiance de cet intervalle est de 95 %.

On arrondit toujours la valeur d'une incertitude avec **deux chiffres significatifs** et on conserve le nombre de chiffres significatifs correspondant pour la valeur mesurée m .



Cette opération ne doit être effectuée que lorsque l'on est prêt à exprimer le résultat de mesure (il faut éviter les arrondis « intermédiaires » lors des calculs).

L'incertitude relative de la mesure est le quotient $\Delta M/M$.

Cette grandeur, sans unité, permet d'évaluer rapidement la qualité d'une mesure :

$\Delta M/M < 1\%$ correspond à une mesure de bonne qualité.

$1\% < \Delta M/M < 5\%$ correspond à une mesure acceptable.

$\Delta M/M > 5\%$ correspond à un ordre de grandeur.

L'incertitude relative est additive, c'est-à-dire que, pour un dosage où $C_0 = \frac{C_B \cdot V_E}{V}$,

$$\text{on aura } \frac{\Delta C_0}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_B}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_E}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2} \approx \frac{\Delta C_B}{C_B} + \frac{\Delta V_E}{V_E} + \frac{\Delta V}{V}$$

en faisant une grosse approximation.

On estime qu'une incertitude relative est négligeable devant une autre si elle est environ dix fois plus petite.

Activité 25

Précision d'un titrage



Dix élèves effectuent le dosage de l'acide benzoïque de l'activité 24, avec la même solution titrante.

Les résultats de la lecture du volume équivalent versé avec la burette, au virage de l'indicateur coloré, sont les suivants :

Élève	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
V_E (mL)	17,2	17,0	17,4	18,2	17,0	17,1	17,3	17,1	17,2	17,1

- 1 Tous les résultats doivent-ils être pris en compte, ou bien faut-il éliminer une valeur, et laquelle ?
- 2 Quelle peut être l'origine de cette valeur aberrante ?
- 3 Calculer $\Delta V_E / V_E$: vous devez obtenir les valeurs $\Delta V_E = 0,09$ mL et $\Delta V_E / V_E = 0,5\%$.
- 4 Déterminer alors la valeur de la concentration C_0 en acide benzoïque de la solution S_0 sous la forme $C_{0\ 95\%} = C_0 \pm \Delta C_0 (+ \text{unité})$, à l'aide des mesures retenues. Conclure sur la qualité du dosage.

Données D'après le résultat de l'activité 24, la valeur de $C_0 = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 17,2}{20,0} = 8,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

V est prélevé à la pipette jaugée, donc $\Delta V = 0,02 \text{ mL}$, donc $\frac{\Delta V}{V} = \frac{0,02}{20,0} = 0,0010 = 0,1\%$.

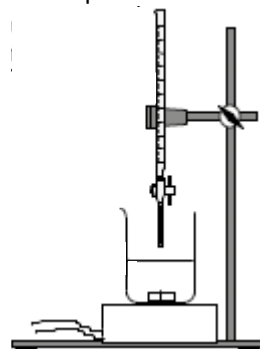
La solution titrante est telle que $C_B = (1,0 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, donc $\frac{\Delta C_B}{C_B} = \frac{0,01 \cdot 10^{-2}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 0,01 = 1\%$.



Pour conclure

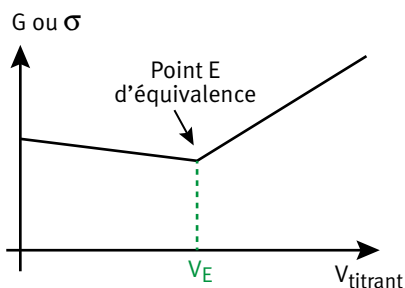
1. Résumé du chapitre

- Un dosage consiste à déterminer la quantité de matière ou la concentration molaire d'une espèce chimique contenue dans une solution.
- Un **dosage par titrage direct** met en jeu une réaction chimique.
- La réaction support du titrage doit être totale, rapide et unique.
- Schéma du montage d'un dosage par titrage :
- **L'équivalence** d'un titrage est l'état du système chimique pour lequel les réactifs ont été introduits en **proportions stœchiométriques**.



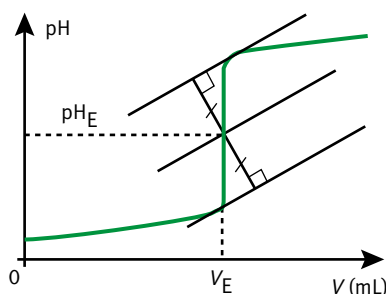
Pour repérer l'équivalence, il existe différentes méthodes : une grandeur physique qui varie brutalement ou un changement de couleur brutal, lors de l'ajout progressif d'un volume V de solution titrante.

- Titrage conductimétrique : étude de l'évolution de la conductivité du milieu réactionnel

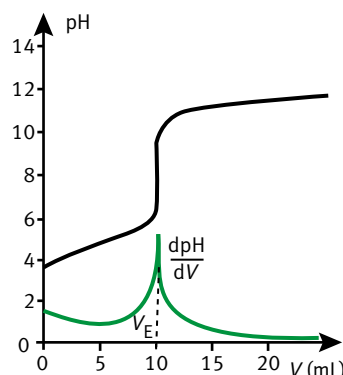


➤ Titrage pH-métrique : étude de l'évolution du pH du milieu réactionnel

Méthode des tangentes parallèles



Méthode de la dérivée



➤ Titrage utilisant un indicateur de fin de réaction

L'équivalence est repérée par un **changement de couleur** appelé virage.

La connaissance de volume V_E à l'équivalence permet de trouver la concentration inconnue.

Soit la réaction de support du titrage : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

La stœchiométrie de l'équation permet de déterminer la concentration du réac-

tif B dosé par la solution titrante A : $C_B = \frac{b}{a} \cdot \frac{C_A \cdot V_E}{V_B}$

2. Exercices d'apprentissage

Exercice 33 Titrage acido-basique de l'acide monochloroacétique

L'acide monochloroacétique est le principe actif d'un des médicaments traitant les verrues.

La solution est appliquée deux ou trois fois par jour sur la verrue, en protégeant la peau saine et en recouvrant ensuite la zone traitée d'un pansement.

L'acide monochloroacétique a pour formule semi-développée $\text{ClCH}_2\text{-CO}_2\text{H}$. On utilisera la notation simplifiée AH pour cet acide et A^- pour sa base conjuguée.

Afin de déterminer la concentration molaire volumique c_0 en acide monochloroacétique apporté dans la solution de médicament, on réalise un titrage acido-basique.

La solution de médicament étant trop concentrée, on prépare par dilution une solution S_1 100 fois moins concentrée (on note c_1 la concentration de la solution S_1).

On réalise le titrage d'un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution S_1 par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration molaire apportée $c_B = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré acido-basique.

- 1 Écrire l'équation de la réaction support du titrage.
- 2 Définir l'équivalence du titrage.
- 3 Le point d'équivalence est obtenu pour un volume d'hydroxyde de sodium versé $V_{BE} = 10,6 \text{ mL}$.

En déduire la concentration c_1 de la solution diluée puis la concentration c_0 d'acide monochloroacétique dans le médicament.

Exercice 34 Dosage manganimétrique

Voici le schéma d'un dispositif expérimental :

- 1 De quel type de dosage s'agit-il ?
- 2 Donner le nom du matériel et de la verrerie utilisés.
- 3 Le liquide A est une solution acidifiée de permanganate de potassium, de concentration C_A parfaitement connue.

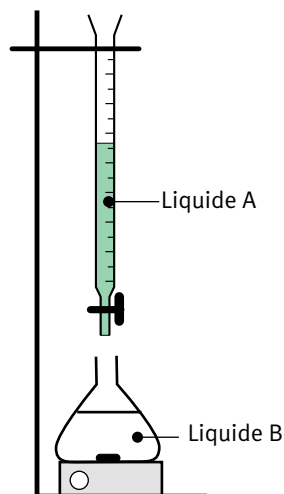
Le liquide B est une solution, incolore, de dioxyde de soufre, de concentration C_B inconnue.

3.1. Écrire l'équation bilan de la réaction ayant lieu au cours de cette expérience.

3.2. Expliquer la méthode pour déterminer la concentration de la solution B, en précisant ce que l'on observe au fur et à mesure du versement du liquide A (avant et après l'équivalence).

- 4 Expliquer pourquoi le technicien du laboratoire a pris soin de bien fermer le flacon contenant la solution fraîchement préparée de dioxyde de soufre.

Comment l'élève pourrait-il vérifier, avant de faire son expérience, que sa solution de dioxyde de soufre est toujours fraîche ?



Données Quelques couples oxydant/réducteur : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Toutes les espèces en solution sont incolores, excepté l'ion permanganate qui donne une coloration violette à la solution.

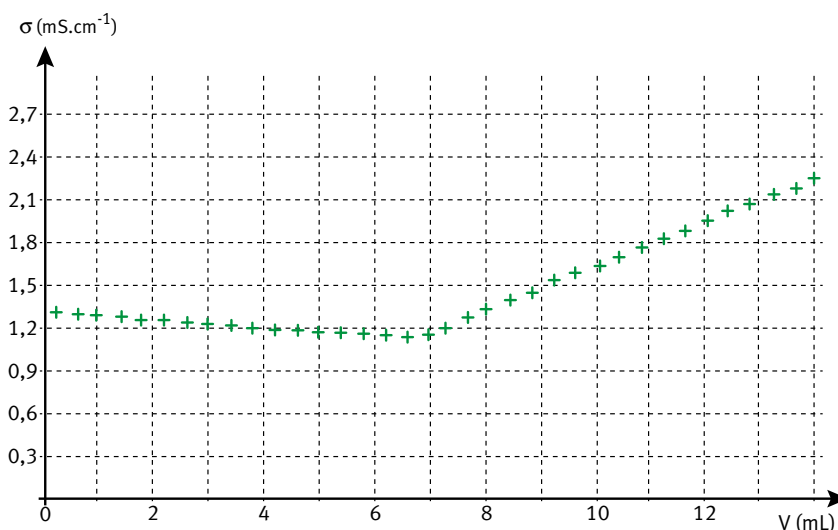
Test de présence de l'ion sulfate (SO_4^{2-}) : l'ion sulfate réagit avec l'ion baryum pour donner un précipité blanc de sulfate de baryum.

Exercice 35 Dosage des ions chlorure par conductimétrie

L'Aosept® était commercialisé il y a quelques années chez les opticiens et les pharmaciens pour le nettoyage et la décontamination des lentilles de contact. La notice du produit indique que la solution aqueuse contient, entre autres, du peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée à 3 % en masse et du chlorure de sodium (0,85 g pour 100 mL de solution).

→ Mode opératoire

- ▶ Dans un bécher, on introduit un volume $V_1 = 10,0$ mL de solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$) de concentration molaire $c_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 90 mL d'eau distillée.
- ▶ On plonge la cellule de conductimétrie dans la solution de nitrate d'argent obtenue.
- ▶ On ajoute, à l'aide d'une burette graduée mL par mL, la solution commerciale d'Aosept[®], en notant à chaque ajout la conductivité σ de la solution. On obtient un précipité blanc de chlorure d'argent.
- ▶ On représente les valeurs de conductivité σ pour les différents volumes V de la solution commerciale d'Aosept[®] versés.



- ❶ Écrire l'équation associée à la réaction de titrage.
- ❷ Déterminer le volume à l'équivalence V_E , en expliquant la démarche suivie.
- ❸ Indiquer, sans justification, parmi les espèces ioniques suivantes NO_3^- , Na^+ , Ag^+ et Cl^- , celles qui sont présentes dans la solution :
 - pour un volume V versé inférieur au volume versé à l'équivalence V_E ;
 - pour un volume V versé supérieur au volume versé à l'équivalence V_E .
- ❹

Données Conductivités molaires ioniques λ des ions présents dans cette expérience :

Ions	λ (en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) à 25 °C
$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$6,19 \times 10^{-3}$
$\text{NO}_3^-(\text{aq})$	$7,14 \times 10^{-3}$
$\text{Na}^+(\text{aq})$	$5,01 \times 10^{-3}$
$\text{Cl}^-(\text{aq})$	$7,63 \times 10^{-3}$

On négligera la variation de volume de la solution dans le bécher lors de l'ajout de la solution d'Aosept®.

À partir des expressions de la conductivité σ de la solution (avant et après l'équivalence) et en comparant les valeurs des conductivités molaires ioniques du tableau ci-dessus, justifier brièvement :

- la décroissance de la conductivité σ de la solution avant l'équivalence ;
- l'augmentation de la conductivité σ de la solution après l'équivalence.

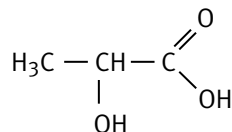
- 5 Déterminer la concentration molaire c_0 des ions chlorure dans la solution commerciale d'Aosept®, en expliquant comment sont exploités les résultats expérimentaux. En déduire la concentration massique du chlorure de sodium notée c_{m2} dans la solution commerciale.
- 6 Pour un tel produit, on peut considérer que le contrôle de qualité est satisfaisant si l'écart relatif entre la mesure effectuée et l'indication du fabricant est inférieur à 10 %. Le résultat obtenu pour la concentration massique notée c_{m2} du chlorure de sodium dans la solution commerciale d'Aosept® correspond-il à ce critère ?

Donnée Écart relatif = $\frac{|c_{m2} - c_m|}{c_m}$

Exercice 36 Titrage pH-métrique des ions lactate

Des solutions d'hydrogénocarbonate de sodium ou de lactate de sodium sont utilisées en injection par les médecins pour leurs propriétés alcalinisantes (traitement de l'excès d'acidité).

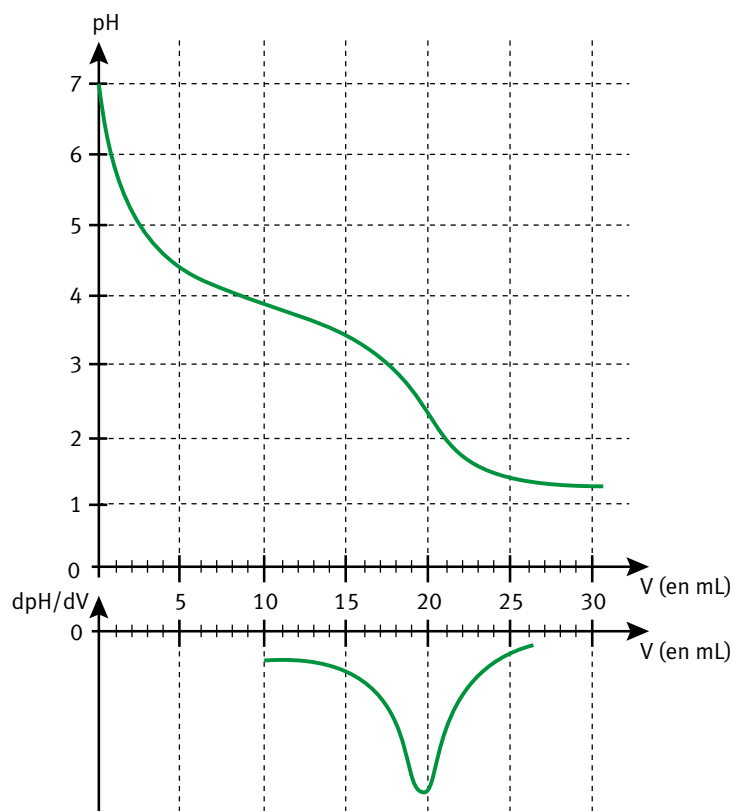
L'ion lactate est la base conjuguée de l'acide lactique (ou acide 2-hydroxypropanoïque) de formule :



L'acide lactique sera noté AH et l'ion lactate sera noté A^- dans la suite du problème.

Pour vérifier la concentration d'une solution commerciale, on procède à un titrage pH-métrique des ions lactate contenus dans cette solution.

On prélève un volume $V_1 = 20,0 \pm 0,05$ mL de solution S de lactate de sodium et l'on y verse une solution d'acide chlorhydrique $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ de concentration molaire en soluté apporté $C_2 = 1,0 \pm 0,01$ mol.L⁻¹. On mesure le pH au fur et à mesure de l'addition d'acide. On obtient la courbe ci-après.



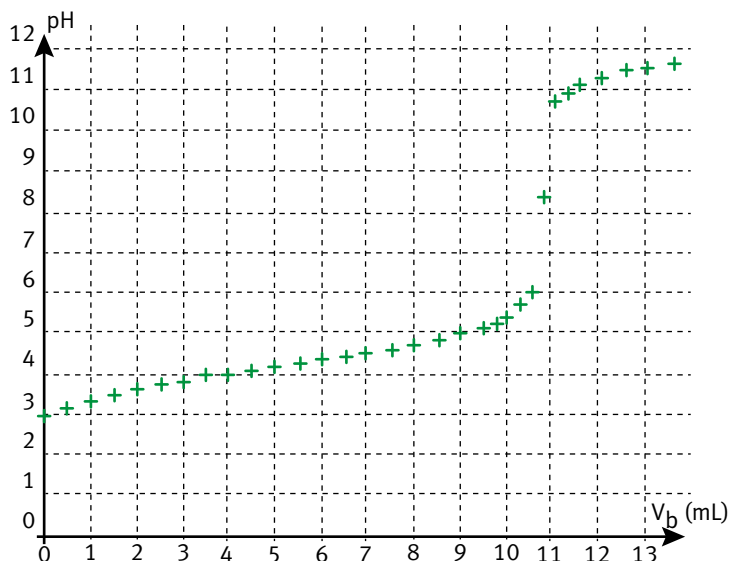
- ❶ Écrire l'équation de la réaction du titrage, la transformation associée étant considérée comme totale.
- ❷ Déterminer graphiquement le volume d'acide versé à l'équivalence V_{2E} en indiquant la méthode choisie, et en expliquant en quoi elle est plus judicieuse qu'une autre.
On considérera que la valeur lue de V_{2E} est précise à $\pm 0,05$ mL.
- ❸ En déduire la concentration molaire en soluté apporté C_1 de la solution de lactate de sodium.
- ❹ Calculer l'incertitude relative de C_1 et exprimer C_1 sous la forme $C_1 \pm \Delta C_1$ (+ unité).

Exercice 37 Titrage pH-métrique de l'acide benzoïque

L'acide benzoïque est un conservateur utilisé dans de nombreux cosmétiques et produits pharmaceutiques. Il est naturellement présent dans le propolis (sous-produit du miel) et dans les canneberges (arbustes à baies rouges comestibles). Il est aussi souvent utilisé comme conservateur (E 210) dans certains aliments tels que les jus de fruits.

Une solution d'acide benzoïque est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; le volume dosé par pHmétrie est $V_p = 20,0 \text{ mL}$.

La courbe obtenue lors de ce titrage donnant l'évolution du pH en fonction du volume V_b d'hydroxyde de sodium versé est représentée ci-dessous.



- 1 Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu lors du titrage de l'acide benzoïque.
- 2 Déterminer, par une méthode graphique que l'on fera apparaître sur le graphique, le volume V_{bE} de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.
- 3 Calculer la concentration molaire c d'acide benzoïque dissous dans la solution.

Exercice 38 Choix d'un indicateur coloré naturel

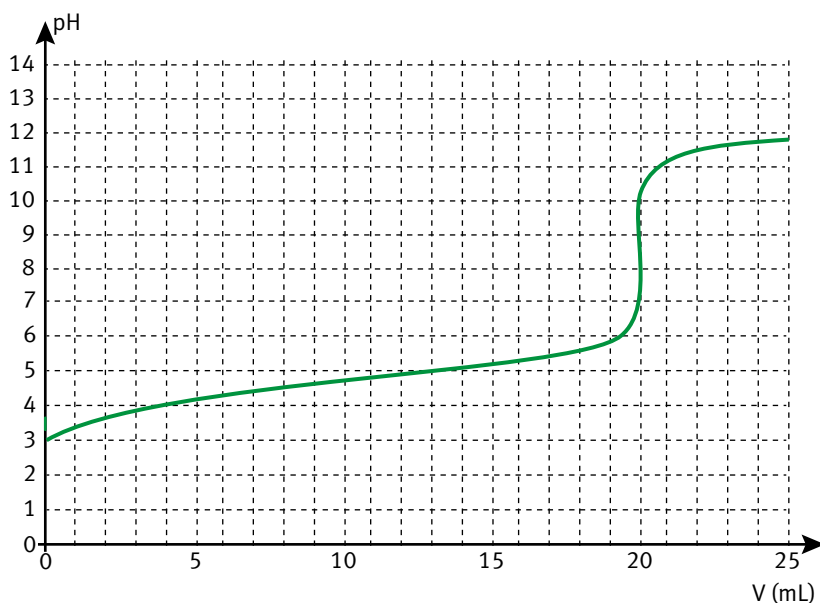
Les anthocyanes sont des colorants naturels présents dans de nombreux fruits rouges ou des pétales de fleurs. Ils sont notamment présents dans les feuilles de chou rouge, d'où il est aisé de les extraire.

La variation de structure des anthocyanes en fonction de l'acidité du milieu est une particularité de ces molécules. Suivant le pH, ils prennent les couleurs suivantes :

pH	3,0	6	8,5	13
Couleur	Rouge	Bleu	Vert	Jaune

On souhaite utiliser le jus de chou rouge comme indicateur pour doser l'acide propanoïque utilisé dans la synthèse de l'arôme d'abricot.

Afin de vérifier que l'utilisation du jus de chou rouge est judicieuse, on réalise un dosage par pH-métrie, dont voici le résultat.



- ❶ Écrire l'équation de la réaction de l'acide propanoïque titré par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$).
- ❷ Déterminer, en faisant apparaître les constructions sur la courbe, le volume V et le pH à l'équivalence.
- ❸ Quelle est la couleur de la solution initiale une fois le jus de chou rouge introduit ? Justifier votre réponse à l'aide des documents donnés.
- ❹ Le chou rouge peut-il être utilisé comme indicateur coloré dans ce dosage ? Justifier la réponse et préciser le changement de couleur qui serait observé.

7

Pour clore la séquence

A

Fiche de synthèse

Réaction chimique par échange de protons

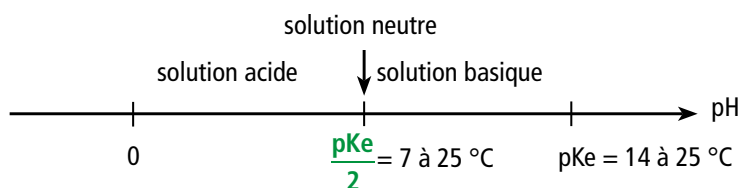
➤ Le pH d'une solution aqueuse permet de déterminer l'acidité d'une solution.

Le pH est lié à la concentration des ions H_3O^+ par la relation :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Le produit ionique de l'eau est défini par la relation $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$

Le caractère acide, basique ou neutre d'une solution aqueuse dépend du pKe à la température de travail.



➤ D'après la théorie de Brønsted, un acide est une espèce chimique capable de céder un proton $\text{H}^+_{(\text{aq})}$, et une base est une espèce chimique capable de capter un proton $\text{H}^+_{(\text{aq})}$.

Tous les acides et les bases possèdent une forme conjuguée par l'échange d'un proton H^+ suivant la demi-équation protonique $\text{acide} = \text{base} + \text{H}^+$ qui peut s'écrire sous la forme $\text{HA} = \text{A}^- + \text{H}^+$ (ou $\text{BH}^+ = \text{B} + \text{H}^+$).

On distingue les espèces (acide ou base) fortes et les espèces faibles :

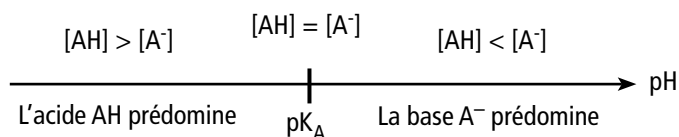
- acide (ou base) forte si la réaction de dissociation dans l'eau est totale ;
- acide (ou base) faible si cette réaction n'est pas totale mais limitée et aboutit donc à un équilibre.

Chaque couple acido-basique est caractérisé par une constante d'acidité

$$K_A = \frac{[\text{base}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]}, \text{ ne dépendant que de la température. On définit aussi le}$$

$$\text{p}K_A \text{ tel que } \text{p}K_A = -\log K_A, \text{ ce qui équivaut à } K_A = 10^{-\text{p}K_A}.$$

La forme acide ou basique prédomine dans une solution aqueuse selon la valeur du pH de la solution, et la valeur du $\text{p}K_A$ du couple suivant le diagramme de prédominance suivant :



Les indicateurs colorés acido-basiques constituent des couples acide/base.

De nombreux couples acido-basiques sont présents dans les milieux biologiques, et notamment les acides aminés, dont une des formes est un ampholyte.

- Le pH d'une solution d'**acide fort**, de concentration C_a , est $pH = -\log C_a$.
Le pH d'une solution de **base forte**, de concentration C_b , est $pH = 14 + \log C_b$.
La réaction d'un acide fort avec une base forte est **totale et exothermique** et s'écrit : $H_3O^+(aq) + HO^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l)$.

Du fait de l'énergie dégagée lors de la réaction d'un acide fort avec une base forte, des précautions s'imposent : port obligatoire d'une blouse, de gants et de lunettes.

- Les **solutions tampons** présentent des propriétés particulières de stabilité du pH : le **pH varie peu** suite à l'addition d'une petite quantité d'acide, de base ou par dilution.

De nombreux **milieux biologiques** sont des solutions tampons, qui permettent de réguler le pH sanguin lors d'un effort musculaire, ou le pH de l'estomac ou de l'intestin lors d'un repas... Le contrôle de ce pH est donc fondamental.

Une solution tampon est constituée d'un mélange en proportions voisines d'un acide faible et de sa base conjuguée.

Ce sont des couples acido-basiques (tels que le couple $CO_2, H_2O / HCO_3^-$ ou $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$) qui sont responsables de cette régulation vitale.

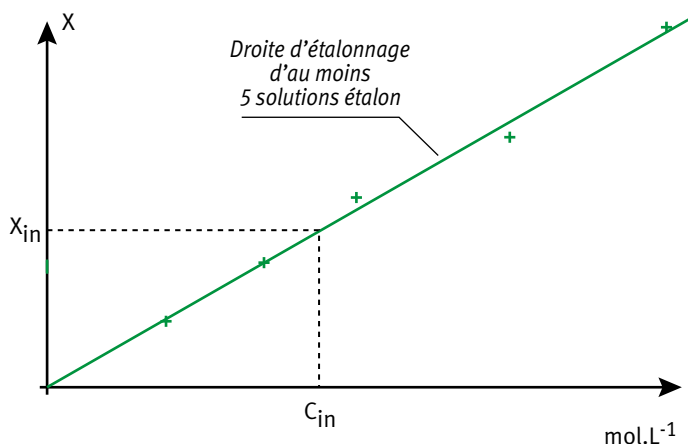
Dosages par étalonnage

- ▶ Le **dosage d'une espèce chimique en solution est la détermination de sa concentration molaire dans la solution.**
- ▶ Le **dosage par étalonnage** est basé sur la comparaison d'une propriété physique de l'espèce chimique à doser : on mesure une grandeur physique X d'une gamme de solutions étalons et de la solution à doser.
- ▶ Deux techniques d'analyse à connaître : la spectrophotométrie (pour une espèce colorée) et la conductimétrie (pour une solution contenant des ions).

Par application de la loi de Beer-Lambert $A = \varepsilon(\lambda) L c = k.c$ ou de la loi de Kohlrausch $\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i \cdot C_i$, les grandeurs A ou σ sont proportionnelles à la

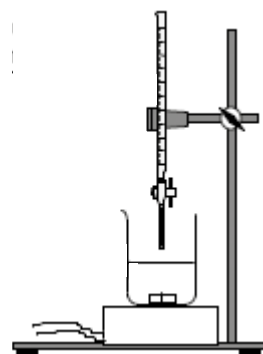
concentration des solutions étalons.

- Le dosage par étalonnage se fait grâce à une courbe d'étalonnage obtenue avec des solutions étalons.



Dosages par titrage

- Le dosage d'une espèce chimique en solution est la détermination de sa concentration molaire dans la solution.
- Un dosage par **titrage direct** consiste à doser une espèce chimique par l'intermédiaire d'une réaction chimique support du titrage qui est totale, rapide et unique.
- Schéma du **montage** d'un dosage par titrage :
- L'**équivalence** d'un titrage est l'état du système chimique pour lequel les réactifs ont été introduits en **proportions stoechiométriques**.



Pour repérer l'équivalence, on utilise une grandeur physique qui varie brutalement ou un changement de couleur brutal, lors de l'ajout progressif d'un volume V de solution titrante.

- Lors d'un **titrage conductimétrique**, le volume équivalent correspond au volume V de solution titrante versé pour lequel il y a un **changement de pente** de la droite modélisant $\sigma = f(V)$.
- Lors d'un **titrage pH-métrique**, le volume équivalent correspond au volume V de solution titrante versé pour lequel il y a un **important saut de pH**. Le volume équivalent se détermine par la méthode des tangentes ou la méthode de la dérivée.

- Lors d'un **titrage utilisant un indicateur de fin de réaction**, l'équivalence est repérée par un **changement de coloration** du milieu réactionnel ou d'un indicateur coloré adapté.

La connaissance du volume V_E à l'équivalence permet de trouver la concentration inconnue.

Soit la réaction de support du titrage : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

La stœchiométrie de l'équation permet de déterminer la concentration du réactif B dosé par la solution titrante A :

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} \quad \text{soit} \quad C_B = \frac{b}{a} \cdot \frac{C_A \cdot V_E}{V_B}$$

B

Exercices de synthèse

Exercice 1 Une eau distillée a-t-elle un pH constant ?

① pH de l'eau pure à 25 °C

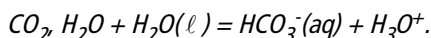
- 1.1. Dans toute solution aqueuse se produit la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Écrire l'équation de cette réaction.
- 1.2. Exprimer la constante K_e associée à l'équation précédente. Quel nom donne-t-on à cette constante K_e ?
- 1.3. À 25 °C, des mesures de conductivité électrique montrent que, pour de l'eau pure : $[H_3O^+] = [HO^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - 1.3.1. Calculer la valeur de K_e à 25 °C.
 - 1.3.2. Calculer la valeur du pH de l'eau pure à 25 °C.

② Eau distillée laissée à l'air libre

De l'eau fraîchement distillée et laissée quelque temps à l'air libre dans un bécher, à 25 °C, voit son pH diminuer progressivement puis se stabiliser à la valeur de 5,7. La dissolution lente et progressive dans l'eau distillée du dioxyde de carbone présent dans l'air permet d'expliquer cette diminution du pH. Un équilibre s'établit entre le dioxyde de carbone présent dans l'air et celui qui est dissous dans l'eau distillée noté CO_2 , H_2O .

Dans la suite de l'exercice, on ne tiendra pas compte de la réaction entre les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- et l'eau. Le couple dioxyde de carbone dissous / ion hydrogénocarbonate est CO_2 , H_2O / HCO_3^- .

- 2.1. L'équation de la réaction entre le dioxyde de carbone dissous et l'eau s'écrit :



Écrire les couples acido-basiques mis en jeu dans cette équation.

- 2.2. Exprimer la constante d'acidité K_A associée à l'équation précédente.

2.3. Montrer qu'à partir de l'expression de K_A on peut écrire :

$$pH = pK_A + \log ([HCO_3^-] / [CO_2, H_2O]) \quad \text{relation (1)}$$

2.4. Sachant que $pK_A = 6,4$, et en utilisant la relation (1), calculer la valeur du quotient $[HCO_3^-] / [CO_2, H_2O]$ pour de l'eau distillée de $pH = 5,7$. Parmi les espèces CO_2 , H_2O et HCO_3^- , quelle est celle qui prédomine dans de l'eau distillée de $pH = 5,7$? Justifier.

2.5. Tracer le diagramme de prédominance des espèces CO_2 , H_2O et HCO_3^- .

2.6.1. Compléter littéralement le tableau d'avancement en fonction de V (volume considéré d'eau distillée) et de c (concentration molaire apportée en dioxyde de carbone de l'eau distillée).

Équation de la réaction		$CO_2, H_2O + H_2O (\ell) = HCO_3^-(aq) + H_3O^+$			
État du système chimique	Avancement (mol)				
État initial (mol)	0		solvant	0	0
État intermédiaire (mol)	x		solvant		
État final (à l'équilibre) (mol)	x_{eq}		solvant		

2.6.2. Quelle est la relation entre $[HCO_3^-]_{eq}$ et $[H_3O^+]_{eq}$? En déduire la valeur de $[HCO_3^-]_{eq}$.

2.6.3. Déterminer la valeur de $[CO_2, H_2O]_{eq}$ en utilisant l'expression de la constante d'acidité établie à la question 2.2.

2.6.4. En déduire la valeur de c .

③ Influence de la composition atmosphérique

3.1. Dans un mélange gazeux, comme l'air, chacun des gaz qui le constituent contribue à la pression du mélange proportionnellement à sa quantité de matière. C'est la pression partielle du gaz considéré.

Exemple Si l'air contient en quantité 20 % de dioxygène, alors la pression partielle du dioxygène, notée p_{O_2} , vaut 20 % de la pression de l'air.

L'atmosphère terrestre possède actuellement un pourcentage moyen en quantité de CO_2 de 0,038 %.

Pour une pression atmosphérique de $1,013 \times 10^5$ Pa, à quelle pression partielle p_{CO_2} de CO_2 ce pourcentage moyen correspond-il ?

3.2. La concentration d'un gaz dissous dans l'eau est proportionnelle à sa pression partielle quand l'équilibre du système chimique est atteint. Dans le cas du dioxyde de carbone, on a :

$$[CO_2, H_2O]_{eq} = k p_{CO_2} \quad \text{avec } k = 3,4 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.$$

Pour un pourcentage moyen en quantité de CO_2 de 0,038 % et pour une pression atmosphérique de $1,013 \times 10^5$ Pa, calculer la valeur de la concentration

$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}$ dans une solution aqueuse quand l'équilibre entre le dioxyde de carbone atmosphérique et le dioxyde de carbone dissous est atteint.

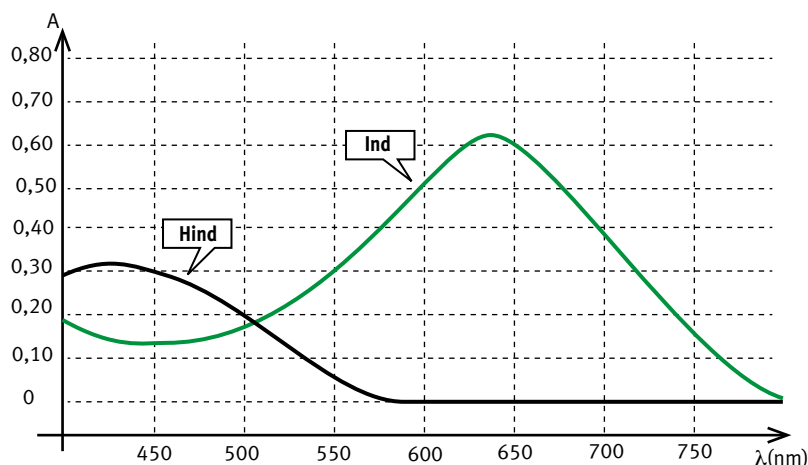
- 3.3. En comparant la valeur précédente à celle obtenue à la question 2.6.3., indiquer sans calcul si l'air du laboratoire où a eu lieu la préparation de l'eau distillée possède un pourcentage en dioxyde de carbone plus petit ou plus grand que 0,038 %.

Exercice 2 Domaine de prédominance d'un indicateur coloré

Le bleu de bromothymol est un indicateur coloré obtenu par synthèse. Il permet la mesure de pH des eaux de piscine ou d'aquarium. C'est un couple acide/base, noté $\text{HInd} / \text{Ind}^-$; la forme acide est jaune, la forme basique bleue. La teinte sensible est verte. Son pK_a est 6,8.

1. Étude spectrophotométrique

Les courbes ci-dessous représentent l'absorbance de l'espèce HInd et celle de l'espèce Ind^- en fonction de la longueur d'onde λ .



- 1 Pour quelle longueur d'onde λ_1 l'absorbance de la forme HInd est-elle maximale ? Justifier la teinte jaune de la forme acide.
- 2 Avec quel appareil mesure-t-on l'absorbance ? Quelle est la relation entre l'absorbance d'une espèce chimique en solution et sa concentration molaire ?
- 3 L'appareil est réglé sur $\lambda = 600 \text{ nm}$. Quel est l'intérêt de ce réglage ?

2. Zone de virage

- 1 Écrire l'équation de la réaction du bleu de bromothymol avec l'eau. Utiliser les notations HInd et Ind^- .
- 2 Donner l'expression de la constante d'acidité K_a .
- 3 La zone de virage de l'indicateur coloré correspond à l'intervalle de pH : $\text{pK}_a - 1 < \text{pH} < \text{pK}_a + 1$

Tracer le diagramme de prédominance du bleu de bromothymol en fonction du pH. Indiquer, sur ce même tracé, les trois couleurs du bleu de bromothymol.

- 4 Exprimer le pH en fonction de pK_a , de $[HInd]$ et de $[Ind^-]$. Calculer le pH pour $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} = 100$. En déduire la teinte du bleu de bromothymol.

Exercice 3 Dosage par conductimétrie du chlorure de sodium dans le sérum physiologique

Le sérum physiologique est une solution de chlorure de sodium. Afin de déterminer sa concentration, on dispose d'une solution mère de chlorure de sodium de concentration molaire $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, d'un échantillon de ce sérum et du matériel de laboratoire approprié.

1 Préparation de solutions filles

On souhaite préparer des solutions diluées de concentrations décroissantes : $9,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $8,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- a) Quel matériel utiliser pour préparer 100 mL d'une solution de concentration $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à partir de la solution mère ? Préciser le volume de chaque matériel.
- b) Décrire le protocole expérimental de la dilution.

2 Construction d'une courbe d'étalonnage

Les mesures ont donné les résultats figurant dans le tableau.

- a) Compléter le tableau. Donner la relation qui permet de calculer G.

c (mmol.L ⁻¹)	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
U (V)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
I (mA)	0,22	0,43	0,65	0,86	1,08	1,28	1,49	1,70	1,91	2,1
G (mS)										

- b) Construire la courbe $G = f(c)$.

Échelle : en abscisse 1 cm représente 1 mmol.L⁻¹ et en ordonnée 1 cm représente 0,1 mS.

3 Détermination de la concentration du sérum physiologique

La solution de sérum a été diluée 20 fois.

- a) La solution diluée a une conductance de 1,68 mS. Déduire de la courbe la valeur de la concentration molaire de la solution diluée.
- b) Quelle est la concentration de la solution mère du sérum physiologique ?

Exercice 4 Dosage du glucose par spectrophotométrie : un contrôle obligatoire dans la chaptalisation

Cet exercice se propose d'étudier le procédé de chaptalisation décrit par Jean-Antoine Chaptal (1756-1832) dans son essai *L'art de faire, de gouverner et de perfectionner les vins*.

1 Fermentation alcoolique du glucose

En 1801, Jean-Antoine Chaptal écrit : « Le principe sucré existe dans le moût* et en fait un des principaux caractères, il disparaît par la fermentation et est remplacé par l'alcool qui caractérise essentiellement le vin. » Le sucre mentionné est du glucose contenu dans le jus de raisin, de formule brute $C_6H_{12}O_6$ qui, sous l'action des levures de la peau du raisin, se transforme en éthanol. Cette réaction, dite fermentation alcoolique, produit également du dioxyde de carbone.

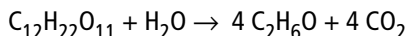
* Le *moût* désigne la mixture obtenue après pression ou cuisson de fruits ou d'autres produits destinés à la fermentation.

- 1.1. Représenter la formule topologique de l'éthanol de formule brute C_2H_6O .
- 1.2. Quelle est la classe de l'éthanol ?
- 1.3. Écrire l'équation de la réaction de formation de l'éthanol lors de la fermentation alcoolique du glucose.

2 Fermentation alcoolique du saccharose

Plus loin, Chaptal précise : « Comme le but et l'effet de la fermentation spiritueuse se réduisent à produire de l'alcool, en décomposant le principe sucré, il s'ensuit que la formation de l'un est toujours en proportion de la destruction de l'autre [...] c'est pour cela qu'on augmente à volonté la quantité d'alcool, en ajoutant du sucre au moût qui paraît en manquer. » Cette méthode d'ajout de sucre a gardé son nom, la chaptalisation ; elle est utilisée depuis la fin du XVIII^e siècle.

Le sucre utilisé pour la chaptalisation est le saccharose de formule brute $C_{12}H_{22}O_{11}$. L'équation de la réaction de transformation du saccharose en éthanol s'écrit :



On appelle degré alcoolique (d°) d'un vin, le volume V (exprimé en millilitres, mL) d'éthanol pur présent dans 100 mL de ce vin. Par exemple, lorsque $d^\circ = 7$, cela veut dire que, dans 100 mL de vin, il y a 7 mL d'éthanol pur.

On s'intéresse à la quantité de saccharose à ajouter pour augmenter le degré alcoolique d'un vin.

Données

- Masse volumique de l'éthanol $\rho = 0,79 \text{ g.mL}^{-1}$;
- Masses molaires moléculaires :
 $M(\text{éthanol}) = 46 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{saccharose}) = 342 \text{ g.mol}^{-1}$;
 $M(\text{glucose}) = 180 \text{ g.mol}^{-1}$.

- 2.1. En considérant la fermentation alcoolique à partir du saccharose comme une réaction totale, quelle est la relation liant la quantité de matière de saccharose initiale notée $n_{\text{saccharose}}$ à la quantité de matière finale d'éthanol obtenue notée $n_{\text{éthanol}}$?

2.2. Montrer que la quantité de matière d'éthanol correspondant à l'augmentation d'un degré alcoolique d'un litre de vin est égale à $1,7 \times 10^{-1}$ mol. En déduire la masse théorique de saccharose correspondante.

3 Peut-on chaptaliser le muscadet ?

Dans l'appellation muscadet, la chaptalisation est autorisée si la teneur en glucose du moût est inférieure à 161 g.L^{-1} . Pour savoir s'il est possible légalement d'ajouter du saccharose dans le moût de ce vin, il est nécessaire de doser le glucose qu'il contient.

Principe du dosage

On oxyde, à chaud et en milieu basique, le glucose par l'acide 3,5-dinitrosalicylique (DNS), espèce chimique incolore. Cette réaction produit l'acide 3-amino-5-nitrosalicylique, qui est un composé rouge. Une fois la réaction avec le DNS terminée, l'acide 3-amino-5-nitrosalicylique formé est dosé par spectrophotométrie visible. Cette réaction étant totale et le DNS étant en excès, la quantité d'acide formé est proportionnelle à la quantité de glucose oxydé.

Protocole du dosage

Étape 1 À partir d'une solution mère de glucose de concentration molaire $C_{\text{glucose}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution contenant le DNS, un groupe d'élèves prépare cinq solutions dont ils mesurent les absorbances, une fois la réaction d'oxydation achevée. Les volumes utilisés pour préparer ces solutions et les valeurs des absorbances mesurées sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Solution	1	2	3	4	5
Volume de la solution mère (mL)	0	0,30	0,60	0,90	1,20
Volume du réactif contenant le DNS (mL)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Volume d'eau distillée (mL)	3,0	2,7	2,4	2,1	1,8
Absorbance	0	0,25	0,51	0,74	1,1

Étape 2 Le groupe d'élèves prépare une solution X à partir d'une solution de moût de raisin muscadet que l'on a dilué 50 fois. Les volumes utilisés pour préparer cette solution et la valeur de l'absorbance mesurée sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Solution	X
Volume du moût de raisin dilué (mL)	0,40
Volume du réactif contenant le DNS (mL)	2,0
Volume d'eau distillée (mL)	2,6
Absorbance	0,67

Exploitation

3.1. Pourquoi a-t-on dilué le moût avant de préparer la solution X ?

3.2. Est-il possible de rajouter du saccharose dans le moût du raisin de muscadet dans le respect de la réglementation ?

On attend pour cette question l'explicitation détaillée du raisonnement, les calculs et une conclusion.

Exercice 5 Dosage pH métrique de l'acide lactique

Le pH des liquides biologiques doit être maintenu dans des fourchettes étroites pour que la vie soit possible.

Un changement de pH perturberait très sérieusement le métabolisme des organismes vivants. Les différents milieux disposent de systèmes tampons performants pour maintenir constant leur pH.

Données Pour un couple acido-basique symbolisé A / B, on peut écrire : $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[B]}{[A]}$

Demi-équation associée au couple $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$:
 $\text{CO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

1 Les solutions tampons : maintien du pH des milieux biologiques

Document 1

Dans les milieux biologiques, les systèmes tampons amortissent les variations de pH lorsqu'il y a une perturbation de l'équilibre acide/base. L'effet du système tampon est plus efficace si la concentration en chacune des espèces le constituant est grande et si le pK_A du système tampon est proche du pH des milieux biologiques ; l'effet est maximum lorsque $\text{pH} = \text{pK}_A$.

Dans le corps humain, le pH du sang et des fluides extracellulaires varie peu autour de 7,4 et le pH normal intracellulaire est de 6,8 à 7,0 selon les cellules.

Ainsi, le pH intracellulaire est maintenu pratiquement constant grâce au système « phosphate » ($\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) / \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$).

1.1. Donner une estimation de la valeur du pK_A du couple $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$.

Document 2

Un autre système tampon important dans l'organisme fait intervenir le couple dioxyde de carbone / ion hydrogénocarbonate $\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$. Dans les conditions normales de respiration, la concentration molaire en dioxyde de carbone dans le sang est telle que $[\text{CO}_2(\text{aq})] = \alpha \times p(\text{CO}_2)$. α est la constante de solubilité de valeur $\alpha = 0,030 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{mmHg}^{-1}$ et $p(\text{CO}_2)$ la pression partielle du dioxyde de carbone dans l'alvéole pulmonaire exprimée en millimètres de mercure (mm Hg). Sa valeur est normalement $p(\text{CO}_2) = 40 \text{ mmHg}$. La concentration molaire des ions hydrogénocarbonate est $[\text{HCO}_3^-(\text{aq})] = 24 \text{ mmol.L}^{-1}$.

1.2. Sachant que le pK_A du couple $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$ est égal à 6,1 à 37 °C, montrer que le pH du sang humain est maintenu à la valeur habituelle dans les conditions normales de respiration.

2 Les perturbations et les mécanismes régulateurs

Document 3

Les perturbations portant sur la régulation du pH dans l'organisme peuvent provenir du métabolisme. Par exemple, les acidoses métaboliques peuvent être dues à une activité physique importante au cours de laquelle un acide est fabriqué par l'organisme suite à une mauvaise oxygénation des tissus.

Dans les acidoses métaboliques, la réaction ventilatoire est rapide : elle implique une hyperventilation pour abaisser la quantité de dioxyde de carbone dans le sang, qui doit normalement diminuer en quelques minutes.

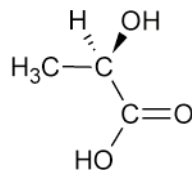
Le sang contient, à l'état normal, $1,65 \text{ g.L}^{-1}$ d'ions hydrogénocarbonate et $0,060 \text{ g.L}^{-1}$ de dioxyde de carbone dissous, les concentrations en base et en acide pouvant être régulées par contrôle de leur excrétion : $\text{CO}_2(\text{g})$ par voie respiratoire (rapide) et $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ par voie rénale (lente).

À l'aide de l'expression de la constante d'acidité du couple $\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$, expliquer comment une hyperventilation permet de corriger une acidose métabolique.

3 Un acide de l'organisme : l'acide lactique

3.1. L'acide produit par l'organisme lors d'une acidose métabolique est l'acide lactique. C'est un acide faible de formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

Recopier la représentation de l'acide lactique figurant ci-contre puis entourer et nommer les groupes caractéristiques.



3.2. La figure 1 représente deux simulations de courbes de titrage pH-métrique de deux solutions aqueuses acides différentes par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$).

Les deux acides sont l'acide chlorhydrique, un acide fort, et l'acide lactique, un acide faible.

La concentration molaire en soluté apporté des deux solutions aqueuses d'acide est $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

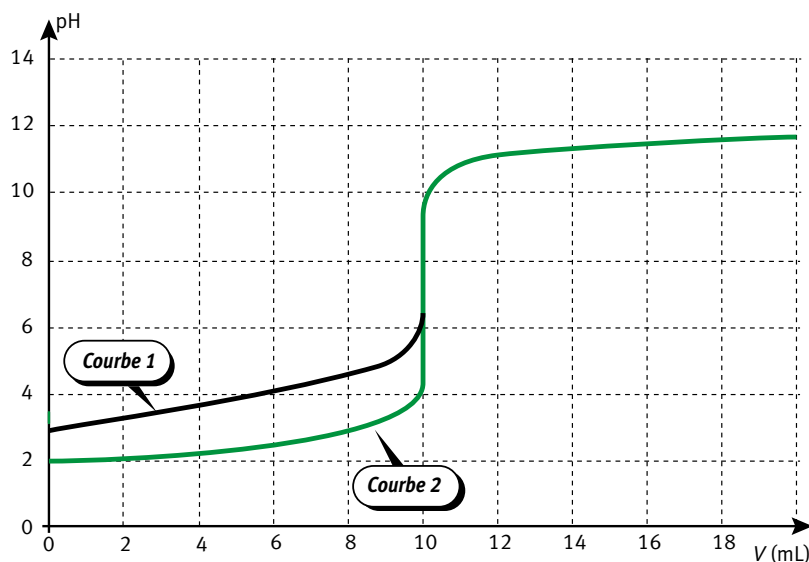
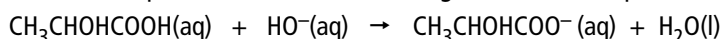


Figure 1 : Titration des solutions A et B

3.2.1. Calculer le pH de la solution d'acide fort avant l'ajout de la solution aqueuse de soude et en déduire la courbe correspondant à son titrage pH-métrique.

3.2.2. On donne l'équation de la réaction de titrage de l'acide lactique :



Montrer que, pour un volume de solution aqueuse de soude ajouté égal à $\frac{V_E}{2}$, V_E étant le volume versé à l'équivalence, le pH de la solution vaut pK_A .

En déduire une estimation du pK_A de l'acide lactique.

4 La précision d'un titrage

Un élève effectue le titrage colorimétrique d'un volume $V_A = (20,0 \pm 0,05)$ mL d'une solution aqueuse d'acide lactique de concentration molaire attendue $c_A = (2,22 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'aqueuse de soude étiquetée « concentration $c_B = (3,00 \pm 0,01) \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ».

4.1. La valeur du volume à l'équivalence relevée par un élève est $V_E = (10,1 \pm 0,3)$ mL. L'estimation de l'incertitude sur la mesure est liée au repérage de l'équivalence et à la précision de la burette dans les conditions de l'expérience. Déterminer la concentration molaire expérimentale $c_{A\text{exp}}$ en acide lactique obtenue par l'élève.

4.2. On définit l'incertitude relative d'une grandeur X par le rapport $\frac{\Delta X}{X}$. On estime qu'une incertitude relative est négligeable devant une autre si elle est environ dix fois plus petite.

4.2.1. Montrer que les incertitudes relatives sur V_A et c_B sont négligeables devant celle sur V_E .

- 4.2.2. Dans cette hypothèse, on peut montrer que l'incertitude relative $\frac{\Delta C_{Aexp}}{C_{Aexp}}$ est égale à $\frac{\Delta V_E}{V_E}$. En déduire l'encadrement de la concentration molaire en acide lactique c_{Aexp} obtenue par l'élève.
- 4.2.3. L'encadrement de la concentration molaire obtenue expérimentalement est-elle cohérente avec l'encadrement de la concentration molaire attendue ? Justifier.
- 4.2.4. Quelle(s) raison(s) pourrai(en)t expliquer un écart éventuel entre l'encadrement attendu et l'encadrement expérimental ?

