

THEME 2 - ACIDES ET BASES DANS LES MILIEUX BIOLOGIQUES

CHAP 3 TITRAGES pH METRIQUES

1. LE PRINCIPE DES DOSAGES.

1.1. DOSER UNE ESPECE CHIMIQUE.

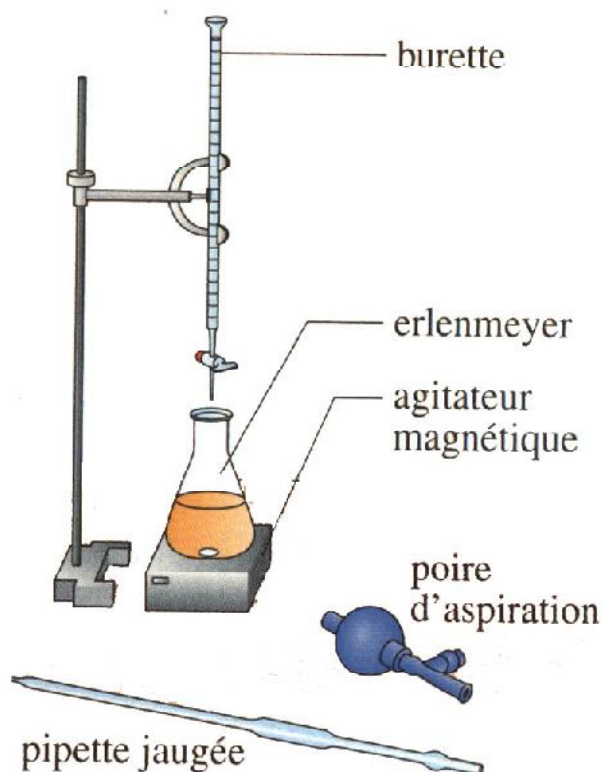
Doser une espèce chimique (molécule ou ion) dans une solution, c'est

En analyse biologique, le dosage du cholestérol dans le sang conduit, par exemple, à une valeur de $6,60 \text{ mmol.L}^{-1}$ (souvent exprimée sous forme d'une concentration massique: $2,52 \text{ g.L}^{-1}$).

Ces dosages sont très utilisées, en particulier dans le contrôle de qualité des aliments et médicaments, car ils constituent une méthode simple, rapide et fiable pour mesurer ou vérifier la concentration d'une espèce acide (ou basique).

1.2. TITRER UNE ESPECE CHIMIQUE.

Le montage habituel permet de réaliser un dosage est constitué par:



2. LA REACTION DE DOSAGE ET L'EQUIVALENCE.

2.1. LA REACTION DE DOSAGE.

Lors du dosage, il s'effectue une réaction chimique entre le réactif titré et le réactif titrant. Cette réaction porte le nom de.....

Pour qu'une réaction chimique puisse être utilisée comme réaction de dosage, il faut qu'elle soit:

2.2. L'EQUIVALENCE.

C'est l'étude de cette réaction qui va permettre de déterminer la concentration cherchée.

Jusqu'à quel moment faut-il verser la solution contenant le réactif titrant ?

On verse la solution contenant le réactif titrant dans la solution contenant le réactif titré

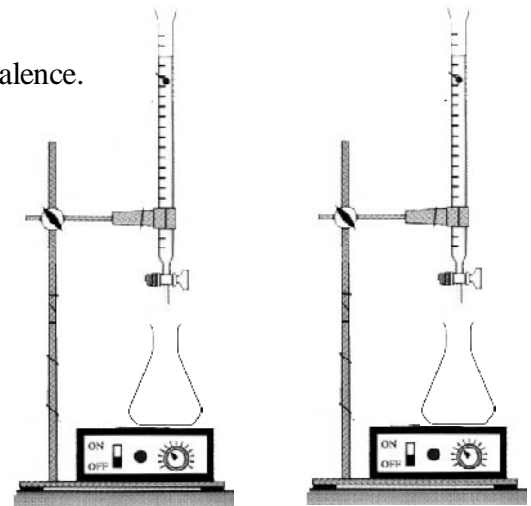
On dit alors qu'on a atteint.....

A l'équivalence,

2.3. COMMENT REPERER L'EQUIVALENCE ?

Au cours du titrage pH métrique, l'objectif principal est de repérer l'équivalence.

Il existe notamment deux possibilités; l'équivalence peut être repérée par:



Avant l'équivalence

Après l'équivalence

3. COURBES DE TITRAGE pH METRIQUE.

3.1. LE PRINCIPE.

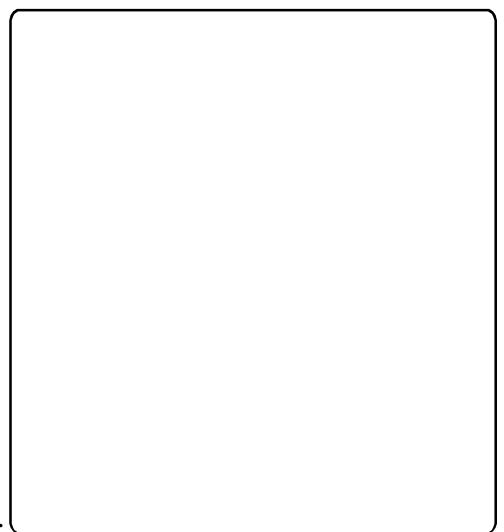
Voir le Tp dosage du vinaigre

Exemple 1.

On dispose au laboratoire d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{Aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{Aq})}$) de concentration inconnue C_a . On titre un volume $V_a = 20,0$ mL de cette solution par une solution aqueuse S_b d'hydroxyde de sodium que l'on note ($\text{Na}^+_{(\text{Aq})}$, $\text{OH}^-_{(\text{Aq})}$) de concentration connue $C_b = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On note V_b le volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé. Le suivi pH-métrique du titrage permet d'obtenir la courbe suivante.

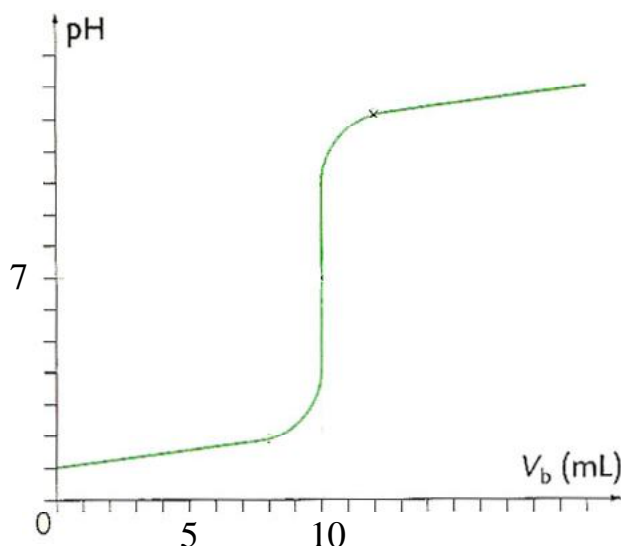
1. Faire un schéma légendé du dispositif expérimental pour effectuer ce titrage.

2. Ecrire l'équation de la réaction. On donne les couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$



4. Déterminer graphiquement le volume V_{bE} de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence. (Les traits de construction doivent apparaître sur le graphe).

5. Ecrire la relation qui existe entre C_a , V_a , C_b et V_{bE} à l'équivalence. En déduire la valeur de la concentration molaire C_a de l'acide chlorhydrique titré.



3.2. DIFFERENTES COURBES pH METRIQUES. Voir le Tp comparaison des courbes pHmétriques.

Exemple 2.

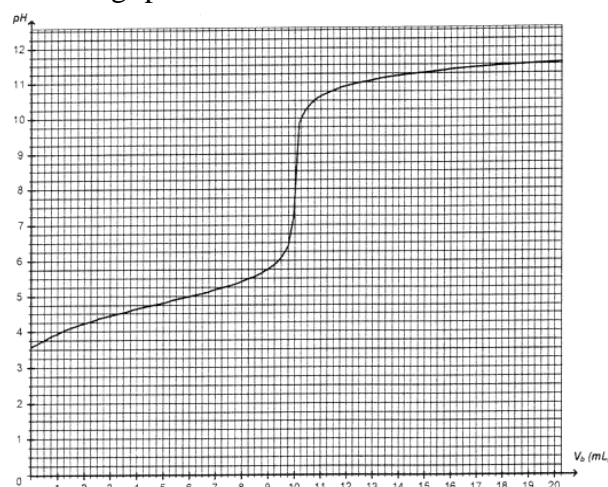
On dispose au laboratoire d'un flacon contenant une solution aqueuse d'acide carboxylique de nature et de concentration inconnue. L'acide carboxylique est notée R - COOH avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe d'atomes. On se propose de déterminer la concentration de l'acide par titrage, puis de l'identifier (c'est à dire de déterminer la nature de R).

On titre un volume $V_a = 50,0$ mL d'acide carboxylique de concentration C_a par une solution aqueuse S_b d'hydroxyde de sodium que l'on note $(Na^+_{(Aq)}, OH^-_{(Aq)})$ de concentration connue $C_b = 2,5 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹. On note V_b le volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé. Le suivi pH-métrique du titrage permet d'obtenir la courbe suivante.

1. Ecrire l'équation de la réaction.

On donne les couples R-COOH/R-COO⁻ et H₂O/OH⁻

2. Déterminer graphiquement le volume V_{bE} de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence. (Les traits de construction doivent apparaître sur le graphe).



3. En déduire la valeur de la concentration molaire C_a de l'acide titré.

4. A partir de cette courbe, retrouvez la valeur du pK_a de l'acide carboxylique. Indiquer sur le schéma la méthode.

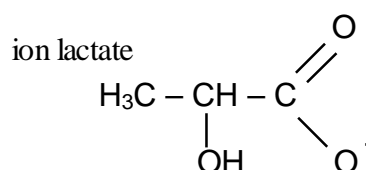
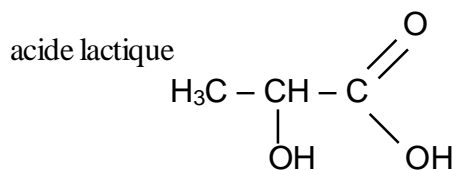
5. En utilisant les données de pK_A ci-dessous, identifier, la nature de l'acide carboxylique R-COOH.

Couple acide / base	pK _a
HCl ₂ C-COOH / HCl ₂ C-COO ⁻	1,3
H ₂ CIC-COOH / H ₂ CIC-COO ⁻	2,9
H-COOH / H-COO ⁻	3,8
H ₃ C-COOH / H ₃ C-COO ⁻	4,8

Exemple 3.

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 noté $A^-_{(aq)}$ est la base conjuguée de l'acide lactique (ou acide 2-hydroxypropanoïque):



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 $V_b = 20,0 \text{ mL}$ de solution S de lactate de sodium que l'on note $(\text{Na}^+_{(aq)} + A^-_{(aq)})$ et de concentration inconnue C_b . On y verse une solution d'acide chlorhydrique $(\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)})$ de concentration molaire connue $C_a = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. On mesure le pH au fur et à mesure de l'addition d'acide.

1. Faire un schéma légendé du dispositif expérimental pour effectuer ce titrage.

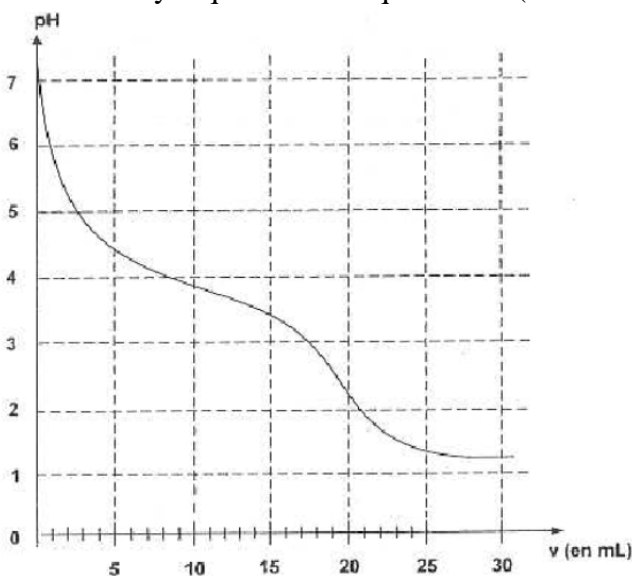
2. Ecrire l'équation de la réaction.

3. Définir l'équivalence du titrage.

4. Déterminer graphiquement le volume V_{aE} de solution aqueuse d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence. (Les traits de construction doivent apparaître sur le graphe).

5. Ecrire la relation qui existe entre C_a , V_{aE} , C_b et V_b à l'équivalence. En déduire la valeur de la concentration molaire C_b des ions lactate titrés.

6. A partir de cette courbe, retrouvez la valeur du pKa de l'acide lactique. Indiquer sur le schéma les constructions utiles.



4. TITRAGE COLORIMETRIQUE.

4.1. LE PRINCIPE.

On peut également déterminer le point d'équivalence, en employant une substance chimique qui a la particularité, de changer de couleur au moment où on passe le point d'équivalence.

Une telle espèce chimique est appelée:

On peut donc *ajouter dans la prise d'essai un indicateur coloré acido-basique*, en petite quantité. Cette espèce chimique sera choisie de telle façon qu'elle ne prenne pas part à la réaction de dosage et qu'elle ait la propriété de changer de couleur en même temps que le réactif limitant change.

4.2. LE CRITERE DE CHOIX D'UN INDICATEUR COLORE.

Le choix d'un indicateur coloré de fin de réaction dépend de la valeur du pH à l'équivalence du titrage.

Lors d'un titrage acido-basique, l'indicateur coloré de fin de réaction, doit

Indicateur colore	Couleur forme acide	Zone de virage	Couleur forme basique
hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
Rouge de chlorophénol	jaune	5,2 – 6,8	rouge
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10	Rouge violacé

Exemple 4.

On réalise un titrage pH-métrique de $V_1 = 20,0$ mL de solution S_1 d'ammoniac NH_3 par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) de concentration $c_A = 1,50 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation support du titrage est: $\text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

Pour obtenir l'équivalence il a fallu verser un volume $V_{\text{AE}} = 14,3$ mL d'acide chlorhydrique.

On note que le pH à l'équivalence vaut 5,7.

1. Établir la relation à l'équivalence entre c_1 , c_A , V_1 , V_{AE} où V_{AE} est le volume de solution acide versé à l'équivalence.

2. En déduire c_1 .

3. Parmi les indicateurs colorés proposés ci-dessus, choisir, en justifiant, celui qui pourrait être utilisé pour réaliser ce titrage de façon colorimétrique.

5. LES SOLUTIONS TAMPON

5.1. DEFINITION

Une solution tampon est une solution, dont

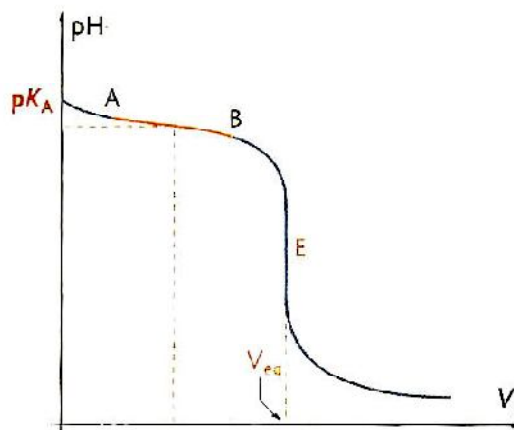
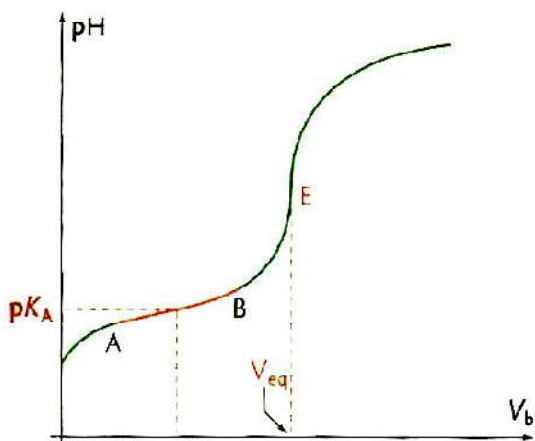
.....

.....

.....

5.2. RETOUR SUR LES COURBES pH - METRIQUES: PREPARER UNE SOLUTION TAMPON.

Dans certaines zones le pH varie très peu quand on verse la solution contenue dans la burette.



On prépare une solution tampon en

.....

.....

.....

La solution tampon doit donc contenir l'acide et sa base conjuguée en

On réalise ce mélange de trois façons:

.....

.....

.....

5.3. solutions tampons en biologie

Les principaux conxtituants des cellules humaines sont des colloïdes extrêmement sensibles aux variations de pH du milieu liquide (sang...) avec lequel les cellules sont en contact et établissent des échanges permanents.

S'ils ne contenaient pas des solutions tampon, ces liquides, et surtout le sang, subiraient d'importantes variations de pH au moment de l'arrivée de substances créées par le métabolisme cellulaire. Ceci serait néfaste au bon déroulement des processus vitaux.