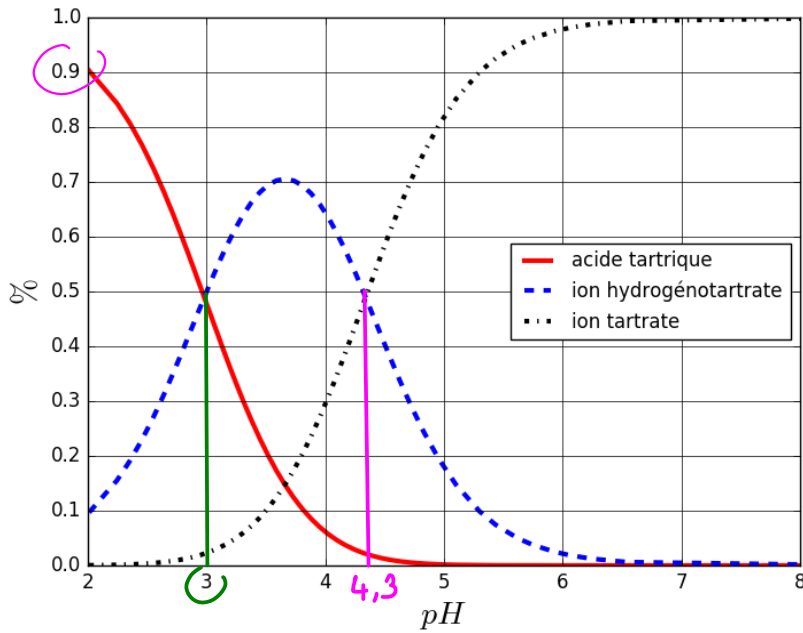


CH1 - Antour de l'acide tartrique



1/ Initialement, seul 10% de l'acide tartrique se dissocie dans l'eau donc c'est un acide faible.

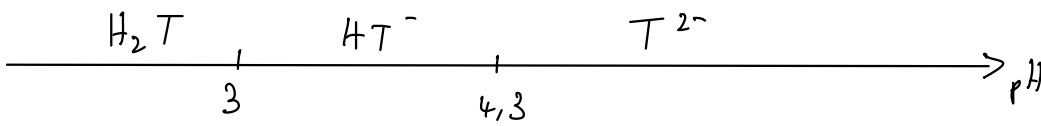
2/ Pour $pH = pK_a(H_2T/HT^-)$:
 $\% H_2T = \% HT^-$

Graphiquement : $pK_a(H_2T/HT^-) = 3$

Pour $pH = pK_a(HT^-/T^{2-})$,
 $\% HT^- = \% T^{2-}$

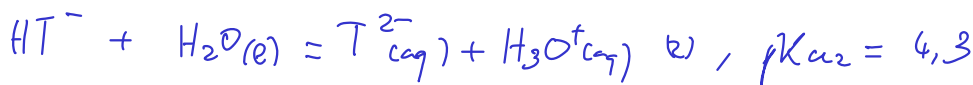
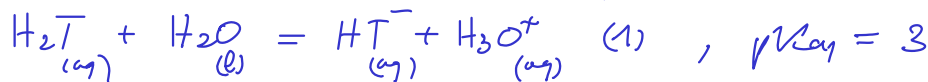
Graphiquement : $pK_a(HT^-/T^{2-}) = 4,3$

3/ Diagramme de prédominance :



Rem : Δ Comme $pK_a(H_2T/HT^-)$ et $pK_a(HT^-/T^{2-})$ sont proches, dans le domaine de prédominance de HT^- , les concentrations en H_2T et HT^- ne sont pas négligeables

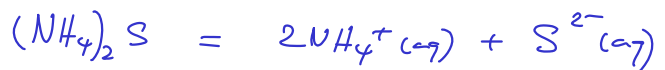
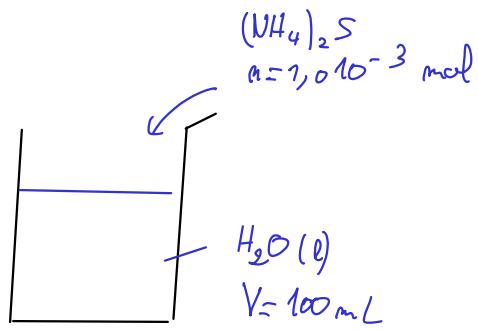
4/ HT^- est à la fois l'acide du couple HT^-/T^{2-} et la base du couple H_2T/HT^- : c'est un amphotère. Ainsi :



$$(2) - (1) : 2HT^-_{(aq)} = H_2T_{(aq)} + HT^-_{(aq)} \quad (3) \quad \text{avec} \quad K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{-1,3} \approx 5,0 \times 10^{-2}$$

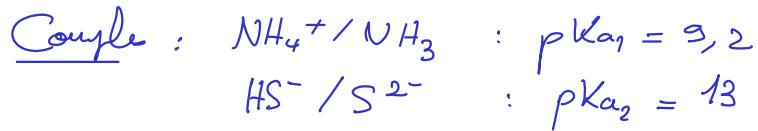
La réaction est limitée mais non négligeable \Rightarrow \exists pH tel $\% HT^- = 100$!

CH 2 - Prédiction d'une réaction acido-basique

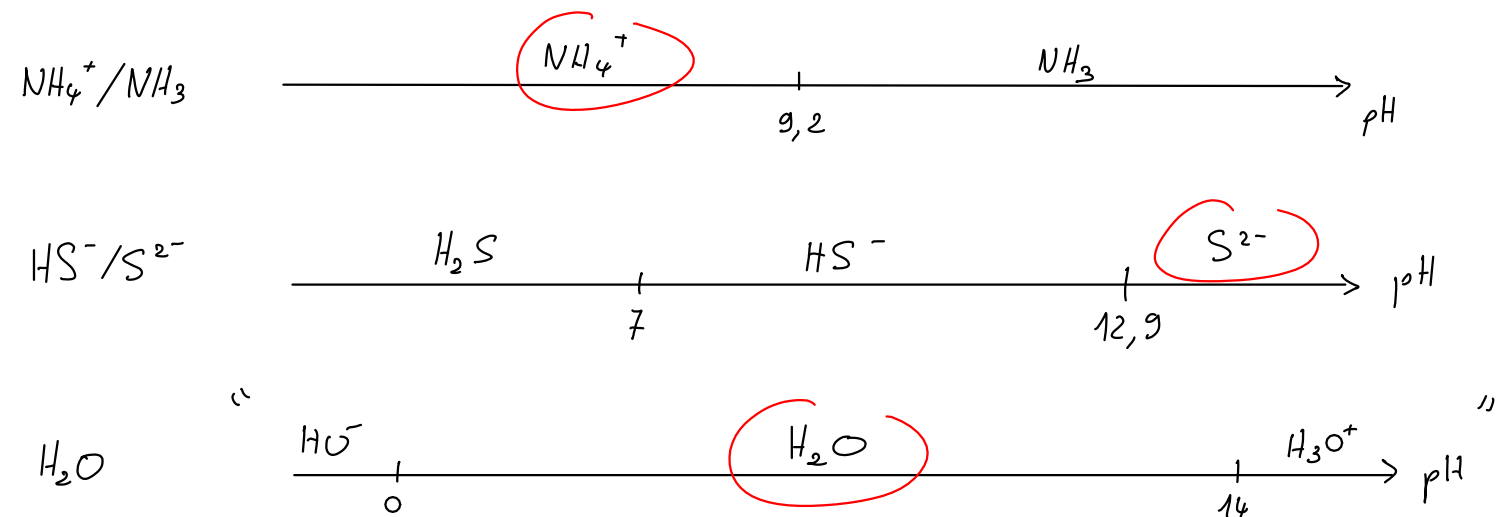


Alors initialement :

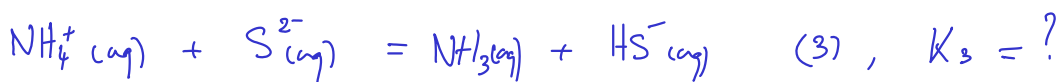
$$n_{\text{NH}_4^+}^i = 2n \quad \text{et} \quad n_{\text{S}^{2-}}^i = n$$



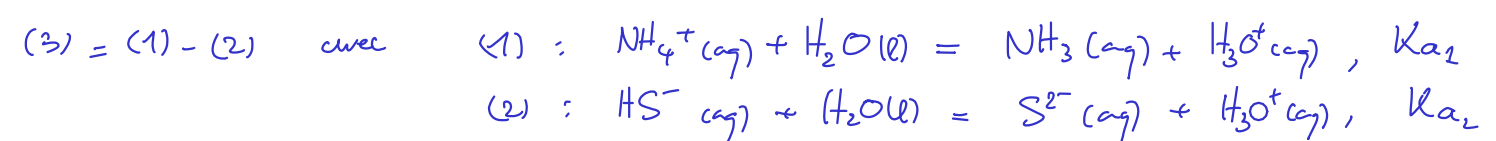
1/ Diagrammes de prédominance



2/ Seuls S^{2-} et NH_4^+ ont des domaines de prédominance disjointes. La réaction prépondérante met donc en jeu ces deux espèces.
 Equation de la réaction :



3/ Cste d'équilibre ?



D'où $K_3 = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{+pK_{a2} - pK_{a1}}$

A.N. $K_3 = 10^{12,9 - 9,2} = 10^{3,7} \approx 10^4$
 Réaction quantitative.

4/ Bilan de matière

	$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	$\text{S}^{2-}(\text{aq})$	$\text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{HS}^-(\text{aq})$
$\xi=0$	$2m$	m	0	0
ξf	$2m - \xi f$ $\underline{= m}$	$m - \xi f$ $\underline{= 0}$	ξf $\underline{= m}$	ξf $\underline{= m}$

Le réactif limitant est S^{2-} de manière évidente. $\Rightarrow m_{\text{S}^{2-}}^f = 0$
 $\Rightarrow m = \xi f$

A l'état final:

$$[\text{NH}_4^+]_f = \frac{m}{V}, \quad [\text{NH}_3]_f = \frac{m}{V}, \quad [\text{HS}^-]_f = \frac{m}{V}, \quad [\text{S}^{2-}]_f = \frac{\xi}{V} \approx 0$$

A.N. : $[\text{NH}_4^+]_f = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{1,00 \times 10^{-1}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{NH}_3]_f = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HS}^-]_f = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{S}^{2-}]_f \approx 0 \text{ mol.L}^{-1}$$

pH à l'état final? L'état final est un état d'équilibre. donc la loi d'action de masse relative à l'équilibre $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ est vérifiée soit :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}} c^0} = K_{a1}$$

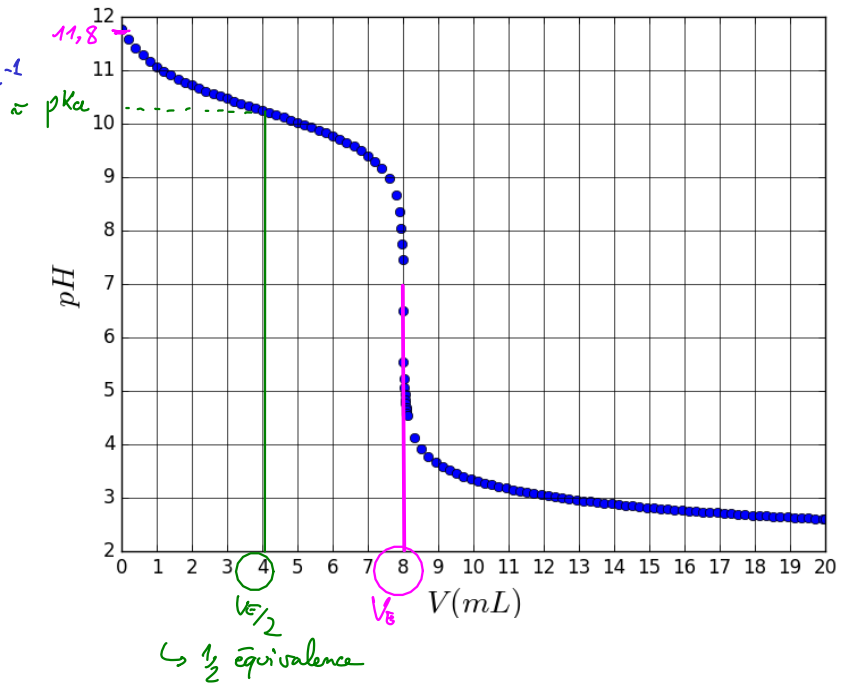
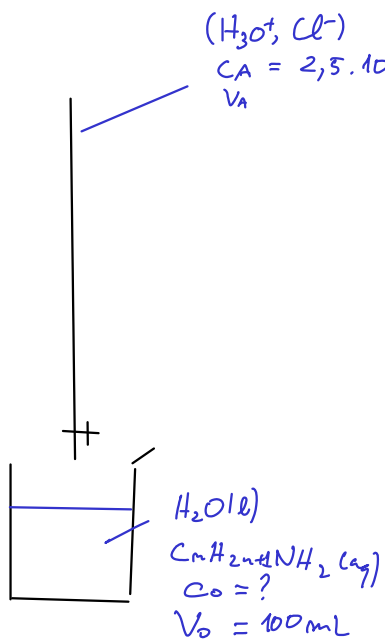
$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}\right)$$

A.N. : ici $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} = [\text{NH}_3]_{\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{a1} = 9,2$

Rem : on peut déterminer $[\text{S}^{2-}]_{\text{eq}} = \epsilon$ par application de la loi d'action de masse à l'équilibre : $\text{HS}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{S}^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 soit : $K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HS}^-]_{\text{eq}} c^0} \Leftrightarrow [\text{S}^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{K_{a2} [\text{HS}^-]_{\text{eq}}}{10^{-\text{pH}}}$

A.N. $[\text{S}^{2-}]_{\text{eq}} = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$
 très inférieur aux autres concentrations

CH4 - Titrage d'une amine.



1/ Réaction de titrage : $C_n H_{2n+1} NH_2(aq) + H_3O^+(aq) = C_n H_{2n+1} NH_3^+(aq) + H_2O(l)$
 Cette réaction doit être quantitative, rapide, unique.

2/ Quantité de matière de l'amine.

A l'équivalence du titrage, les réactifs ont été introduit en proportions stoechiométriques :

$$n \frac{C_n H_{2n+1} NH_2}{1} = \frac{n H_3O^+}{1} \Leftrightarrow \boxed{n_0 = C_A V_E} \text{ où } V_E \text{ est le volume équivalent}$$

A.N. : $C_A = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $V_E = 8,0 \text{ mL} \Rightarrow n_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Δn n'est pas la qte de matière!

Formule de l'amine : $M = \frac{m}{n_0}$ avec $M = (n) M_C + (2n+3) M_H + M_N$

$$\Rightarrow \boxed{m = \left(\frac{m}{n_0} - M_N - 3M_H \right) \times \frac{1}{M_C + 2M_H}}$$

A.N. : $m = 0,146 \text{ g}$
 $n_0 = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ } $n = 4$

La formule de l'amine est $C_4 H_9 NH_2$.

3/ pKa de l'amine.

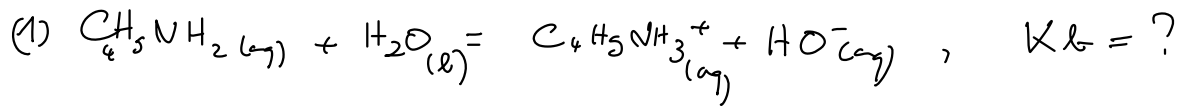
A la demi-équivalence soit pour $v = \frac{V_E}{2} = 4 \text{ mL}$, la moitié de l'amine a réagi donc $[C_4 H_9 NH_2] = \frac{2}{6} [C_4 H_9 NH_3^+]$ et donc.

$pH = pK_a$. On lit $pK_a = 10,3$

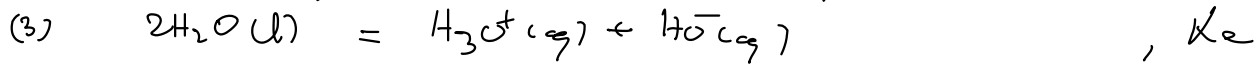
Rem : ce résultat est valable sous deux hypothèses :

① A chaque instant du titrage, l'équilibre est atteint. Assuré par le caractère quasi-instantané des réactions acido-basiques

② La réaction de l'amine avec l'eau doit être très limitée.



Calculons K_b . (1) = (3) - (2) avec



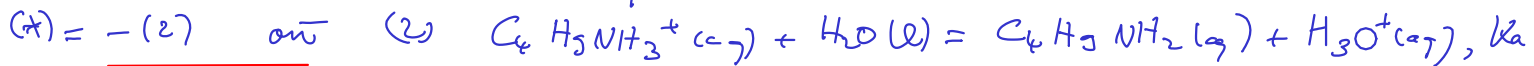
$$\Rightarrow K_b = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-pK_e + pK_a} = 10^{-14 + 10,2} = 10^{-3,8} \sim 10^{-4}$$

La réact° est bien très limitée.

Montrons que la réaction de titrage était bien totale.



Pour cela, on calcule son constante d'équilibre K .

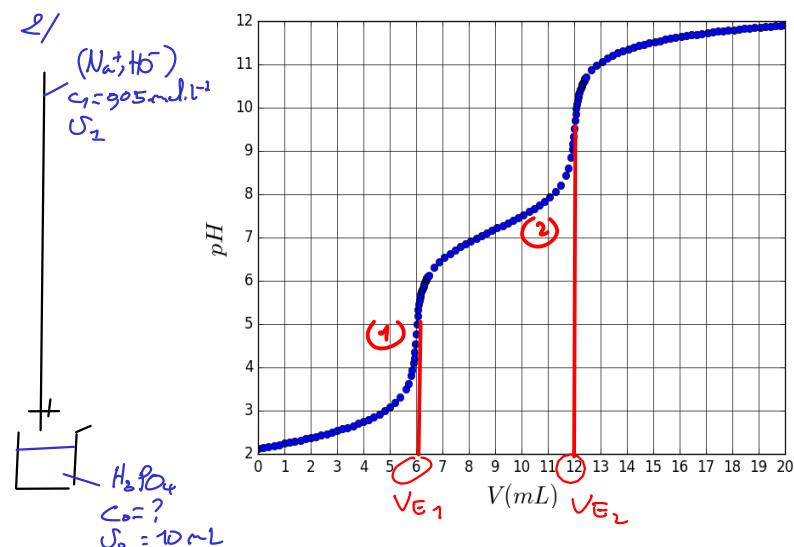
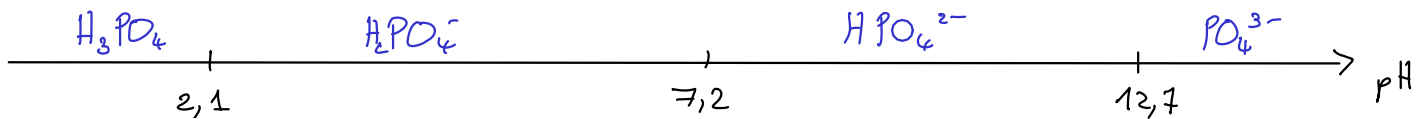


$$\Rightarrow \boxed{K = \frac{1}{K_a}} \quad \text{A.N. : } K_a = 10^{-10,3} \Rightarrow K = 10^{10,3}$$

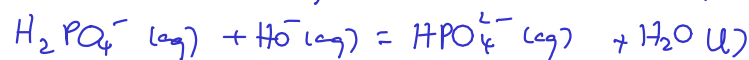
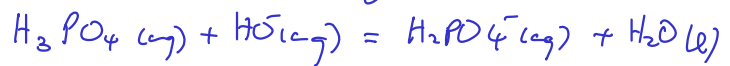
$K > 10^4$: la réaction de titrage était bien quantitative

CH4 - Titrage de l'acide orthophosphorique

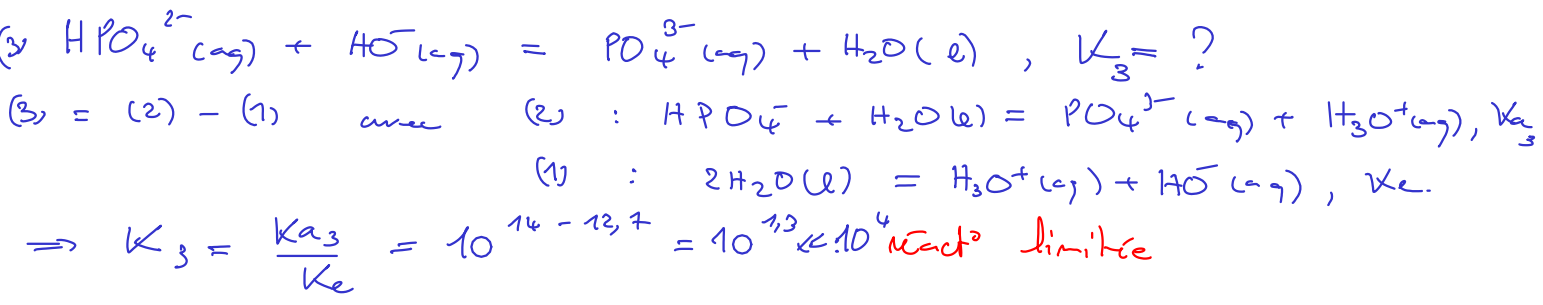
1/ Diagramme de prédominance



On observe deux sauts de pH qui correspondent aux titrages des deux premières acidités de H_3PO_4 soit aux équivalences de réaction de titrage :



On n'observe pas de 3^e saut de pH. Pourquoi? Car la 3^e acidité de H₃PO₄ est très très faible (pK_{a3}(HPO₄²⁻/PO₄³⁻) = 12,7 et donc la réaction de titrage par HO⁻ n'est pas quantitative. Plus précisément:



3/ A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.

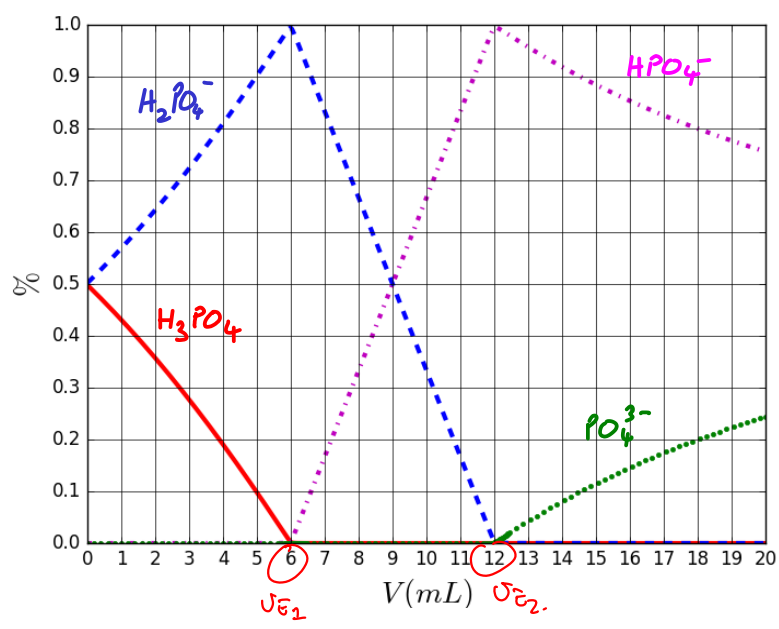
4/ On peut exploiter l'une ou l'autre des équivalences.

- 1^{ère} équivalence : V_{E1} = 6 mL
 $\frac{n_{H_3PO_4}}{1} = \frac{n_{HO^- \text{ versé}}}{1} \Leftrightarrow c_0 V_0 = c_1 V_{E1}$
 $c_0 = \frac{c_1 V_{E1}}{V_0}$ A.N. $c_0 = \frac{5 \times 10^{-2} \times 6}{20} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- 2^{ème} équivalence : V_{E2} = 12 mL
 $\frac{n_{H_2PO_4^-}}{1} = \frac{n_{HO^- \text{ versé}} - n_{HO^- \text{ déjà consommé}}}{1}$
 $c_0 V_0 = c_1 V_{E2} - c_2 V_{E1} \Leftrightarrow c_0 = \frac{c_1 (V_{E2} - V_{E1})}{V_0}$

A.N. : $c_0 = 5 \times 10^{-2} \times \frac{12 - 6}{20} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 Sans surprise, on trouve la même valeur de c₀ !

5/



- Pour $v = V_{E1}$, $[H_3PO_4] = 0$
- Pour $v = V_{E2}$, $[H_2PO_4^-] = 0$.
- HPO₄²⁻ ne disparaît jamais totalement : conforme à l'absence du 3^e saut de pH.
- Initialement $[H_3PO_4] = [H_2PO_4^-]$ du fait du faible pK_a = 2,1 du couple. Calculé avec pH = 2,1 pour v = 0 mL sur la courbe de titrage

CH5 - Crampes et acide lactique

1/ $\text{CO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- et CO_3^{2-} proviennent de l'oxydation des sucres par l'organisme.

A l'équilibre, $[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} = 2,2 \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = 22 \text{ mol.l}^{-1}$

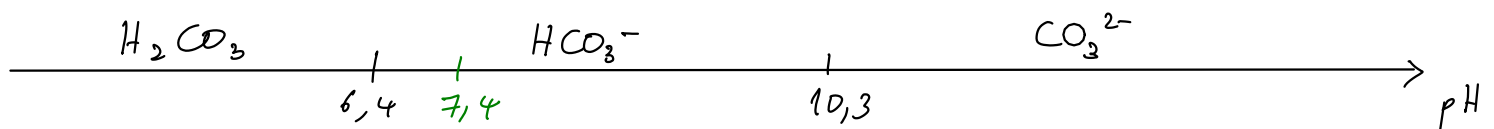
ou $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})_{\text{eq}} = \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, $K_{a1} = 4,0 \times 10^{-7}$

A l'équilibre, la loi d'action de masse impose :

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} c^0} = K_{a1} \Leftrightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}}}\right)}$$

A.N. : $\text{p}K_{a1} = 6,4$ et $\text{pH} = 7,4$

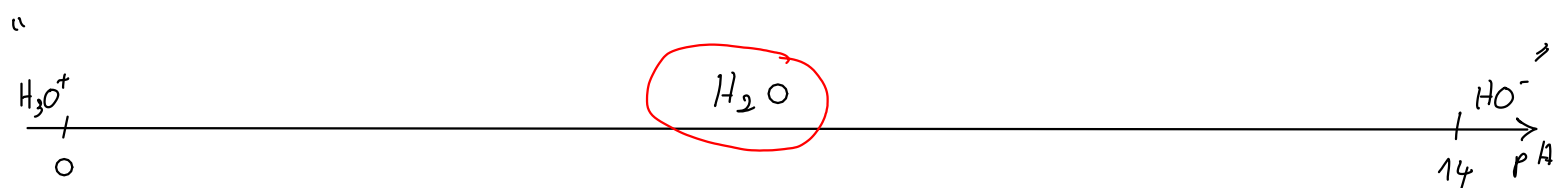
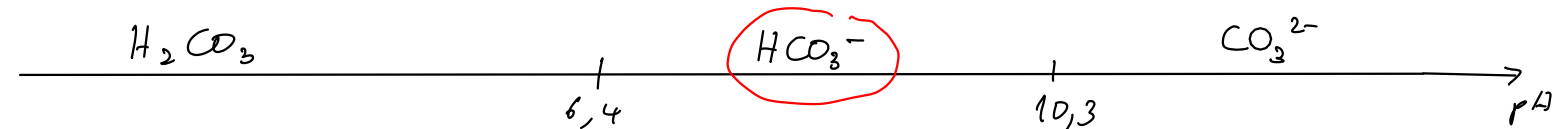
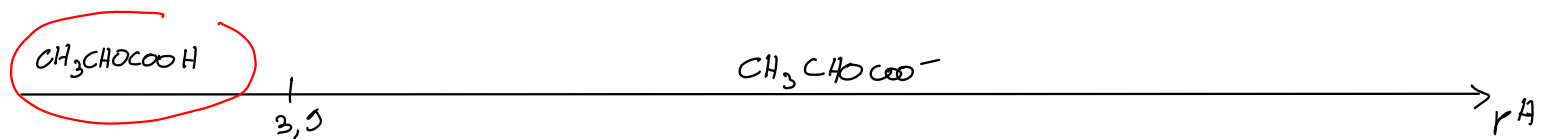
$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$ à $\text{pH} = 7,4$? $\text{p}K_{a2} = -\log K_{a2} = 10,3$



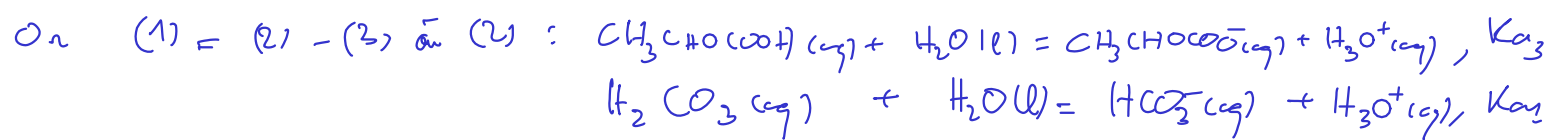
A $\text{pH} = 7,4$, $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \ll [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}}$

2/ Diagramme de prédominance de l'acide lactique.

$\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CHO}(\text{COOH})/\text{CH}_3\text{CHO}(\text{COO}^-)) = \text{p}K_{a3} = -\log K_{a3} = 3,9$



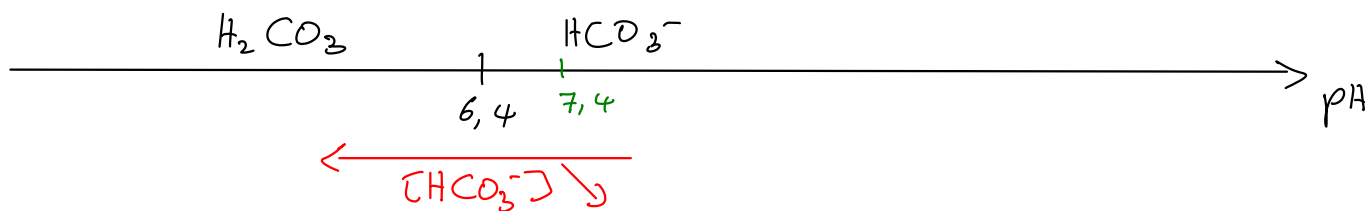
L'acide lactique peut réagir avec l'eau et avec les ions hydrogène-carbonate HCO_3^- . La réaction avec les ions HCO_3^- est très déplacée dans le sens direct c'est pourquoi HCO_3^- élimine l'acide lactique en son bas conjugué.



$$\Rightarrow K = \frac{K_{a3}}{K_{a1}} = 10^{pK_{a1} - pK_{a3}} = 10^{6,3 - 3,9} = 10^{2,4} = 250 \gg 1.$$

3/ La quantité d'acide lactique \nearrow . La réaction (1) est la réaction prépondérante \Rightarrow elle fixe les concentrations à l'équilibre. et donc le pH. Les ions HCO_3^- réagissent avec l'acide lactique et donc $[\text{HCO}_3^-]_{eq} \searrow$.

D'après le diagramme de prédominance, le pH baisse.



"Immédiatement après l'effort" signifie à l'équilibre imposé par la réaction (1).

	$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{COOH})_{(aq)}$	$+$	$\text{HCO}_3^-_{(aq)}$	$=$	$\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$	$+$	$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{COO}^-)_{(aq)}$
ξ	m_3		m_1		m_2		0
ξ_{eq}	$m_3 - \xi_{eq}$ \bar{E}		$m_1 - \xi_{eq}$ $\bar{15} \text{ mmol}$		$m_2 + \xi_{eq}$ $\bar{5,2} \text{ mmol}$		ξ_{eq} $\bar{3} \text{ mmol}$

avec $m_3 = 3 \text{ mmol}$, $m_2 = 2,2 \text{ mmol}$, $m_1 = 22 \text{ mmol}$.

$K = 250 \ll 10^4 \Rightarrow$ on détermine ξ_{eq} par application de la loi d'action de masse :
$$\frac{[\text{CH}_3\text{CHO}(\text{COO}^-)]_{eq} [\text{H}_2\text{CO}_3]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{CHO}(\text{COOH})]_{eq} [\text{HCO}_3^-]_{eq}} = K$$

$\Rightarrow \frac{\xi_{eq} (m_2 + \xi_{eq})}{(m_3 - \xi_{eq})(m_1 - \xi_{eq})} = K$. Par conséquent, on résout numériquement cette équation : $\xi_{eq} \approx 3 \text{ mmol}$.

Rem : la réaction est quasi-totale ! Surprenant ? Or avait pourtant $K \ll 10^4$. Plus rigoureusement, il faut examiner les quantités initiales ! Ici $m_1 \gg m_3 \Rightarrow$ réaction totale bien que $K = 250$.

On peut calculer le pH, en appliquant à nouveau la loi d'action de masse à l'équilibre : $H_2CO_3(aq) + H_2O(l) = HCO_3^-(aq) + H_2O(l)$.

$$pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{[HCO_3^-]_{eq}}{[H_2CO_3]_{eq}}\right) = pK_{a1} + \log\left(\frac{n_{HCO_3^-,eq}}{n_{H_2CO_3,eq}}\right)$$

A.N. $n_{HCO_3^-,eq} = 10 \text{ mmol}$
 $n_{H_2CO_3,eq} = 5,2 \text{ mmol}$ } pH = 6,9

Rem : un tel pH sanguin est mortel. En réalité, une hyperventilation par la respiration permet de contrôler la quantité de CO_2 dissout. A plus long terme (qqh), les reins sécrètent des ions HCO_3^- pour maintenir l'équilibre autour de 7,4.

5/ Pour titrer l'acide lactique et sa base conjuguée, le lactate, on peut :

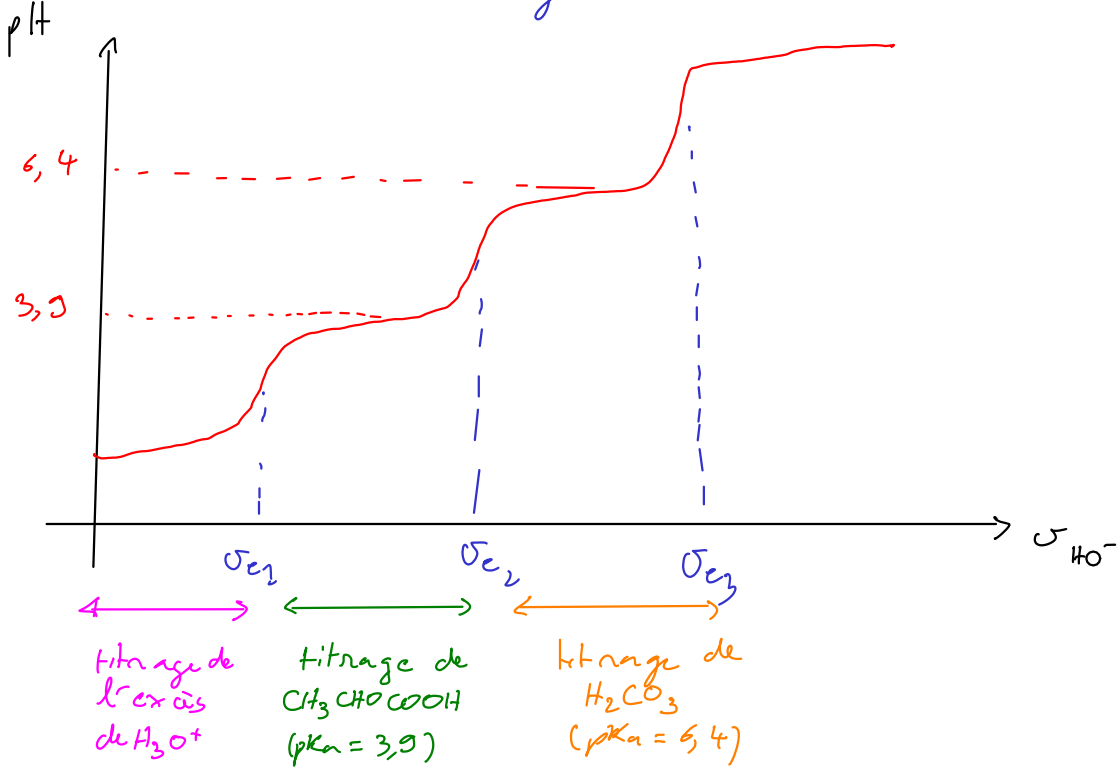
- acidifier le prélèvement sanguin afin que l'intégralité du lactate devienne de l'acide lactique + HCO_3^- en H_2CO_3
- titrer par une base forte le prélèvement. Par ex. (Na^+, HO^-)



3 acides contenus dans le prélèvement

- Titrage d'un acide fort et de deux acides modérément faibles et tel que $pK_{a1} - pK_{a3} = 6,4 - 3,9 = 2,4 > 2 \Rightarrow$ 3 titrages successifs et donc 3 sauts de pH. (ce fait 4 si on compte la 2^e acidité de H_2CO_3)

Allure de la courbe de titrage.



La mesure de σ_{e1} et σ_{e2} permet de déterminer la quantité d'acide lactique dans le sang.