

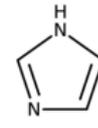
Belleuve

L'imidazole peut être utilisé pour la fabrication de solutions tampon, c'est-à-dire de solutions dont le pH varie peu par dilution ou par addition modérée d'un acide ou d'une base.

On trouve sur le site d'AAT Bioquest les instructions suivantes pour obtenir une solution tampon de pH 7,0 :

- préparer 800 mL d'eau distillée dans un récipient approprié ;
- ajouter 3,404 g d'imidazole et 886 mg de HCl ;
- compléter à 1 L avec de l'eau distillée.

Imidazole



1. Vérifier que les instructions données permettent d'obtenir une solution de pH souhaité. On ne cherchera pas à prouver que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.

(CCINP – TPC , 2022)

Pour déterminer la valeur du pH de la solution réalisée , on adopte la démarche classique :

①Bilan des espèces acides et basiques introduites :

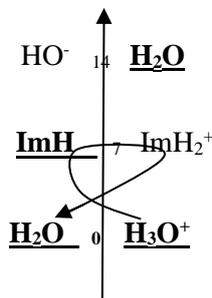
Imidazole : $C_0 = 3,404 / 68,08 / 1 = 0,05 \text{ molL}^{-1}$

H_3O^+ (issu de HCl , acide fort) : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{HCl})$ soit $C_0' = 886 \cdot 10^{-3} / 35,45 / 1 = 0,025 \text{ molL}^{-1}$

②Recherche parmi toutes les réactions acide -base celle qui affecte le plus l'évolution de la solution ; on note ImH l'imidazole .

D'après les données l'imidazole est une espèce amphotère , cependant son caractère acide est associé à un $\text{pK} = 14,5 > 14$: cette acidité ne peut pas être observée en solution aqueuse .

Finalement on ne considère que son caractère basique :



Réaction Prépondérante :



Cette réaction étant quantitative , elle conduit à un nouveau système dont la composition est déterminée par le réactif limitant , c'est-à-dire H_3O^+ .

Ainsi on obtient un nouveau système constitué de $\text{ImH} : 0,05 - 0,025 = 0,025 \text{ molL}^{-1}$

$\text{ImH}_2^+ : 0,025 \text{ molL}^{-1}$

On répète alors la démarche précédente sur ce nouveau système : la nouvelle réaction principale à considérer est $\text{ImH} + \text{ImH}_2^+ \rightleftharpoons \text{ImH}_2^+ + \text{ImH}$, $K^\circ = 1$.

Cette réaction ne modifie pas les quantités de matière ; par conséquent à l'équilibre on retrouve un mélange équimolaire d'imidazole et d'ion imidazolium et alors

$$\text{pH} = \text{pK}_a = 7$$

pK_a (ion imidazolium/imidazole) = 7,0 ; pK_a (imidazole/ion imidazolate) = 14,5

Constantes : Constante du gaz parfait : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1,01$; $M(\text{Cl}) = 35,45$; $M(\text{imidazole}) = 68,08$

T.S.V.P.



Le cycle imidazole se retrouve dans la structure de l'histidine, un acide aminé, qui possède trois sites ayant des propriétés acido-basiques (entourés sur la **figure 4**).

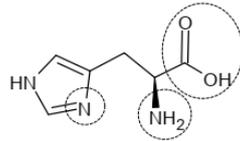


Figure 4 - Mise en évidence des sites acido-basiques de l'histidine

On réalise le titrage de 15 mL d'une solution aqueuse d'histidine à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On obtient la courbe de titrage présentée sur la **figure 5**.

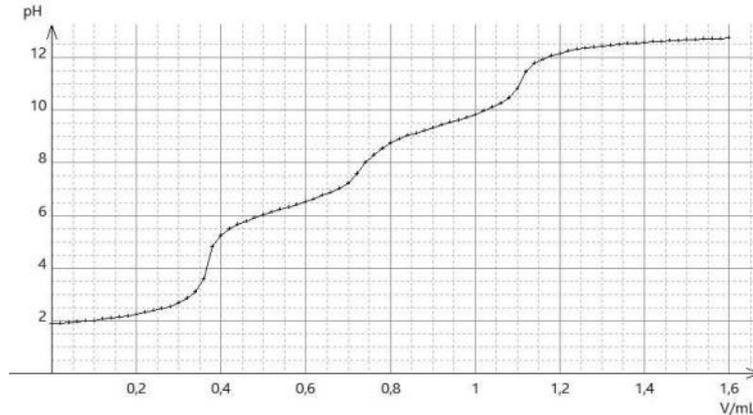


Figure 5 - Courbe pH-métrique obtenue pour le titrage de 15 mL d'une solution aqueuse d'histidine à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2. Expliquer pourquoi on a ajouté de l'acide chlorhydrique à la solution d'histidine avant le titrage.
3. Interpréter l'allure de la courbe.

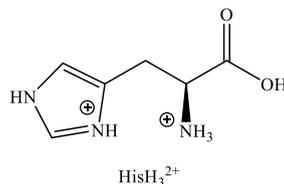
On adoptera la notation suivante pour les espèces acido-basiques intervenant dans ces couples : HisH_3^{2+} , HisH_2^+ , HisH et His^- . On donne le pK_a du couple $\text{HisH}_3^{2+}/\text{HisH}_2^+$ qui vaut 1,8.

4. À l'aide de la **figure 5**, proposer une estimation des pK_a associés aux deux autres couples acido-basiques de l'histidine à la température de l'expérience en explicitant la démarche.
5. En déduire le diagramme de prédominance de l'histidine et représenter la formule topologique des différentes espèces .

2. La formule de l'histidine fait apparaître 2 sites basiques et un site acide : des réactions intramoléculaires pourraient être envisagées en solution aqueuse , ce qui ne facilite pas la prévision de la forme prépondérante et par conséquent la prévision du dosage .

En introduisant un acide fort, on cherche à obtenir en solution la forme la plus acide qu'il soit et on pourra ainsi doser les 3 acidités , conformément aux 3 sauts de pH visibles sur la courbe .

La forme la plus acide a pour formule :



Q13. L'acide fort H_3O^+ est introduit en quantité telle que $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 2n(\text{HisH})$: il réagit quantitativement sur les 2 sites basiques et par conséquent la **solution initiale est une solution de HisH_3^{2+}** dont la formule est représentée ci-dessus .

Lors de l'introduction de soude , on peut envisager les trois réactions :



En se basant sur la courbe , on peut dire que ces trois réactions sont successives Par ailleurs c'est toujours la même quantité de matière qui est dosée , aussi il faut vérifier $V_{e2} = 2 V_{e1}$ $V_{e3} = 3 V_{e1}$

En utilisant la méthode des tangentes , on détermine : $V_{e1} \approx 0,37 \text{ mL}$ $V_{e2} \approx 0,75 \text{ mL}$ et $V_{e3} \approx 1,1 \text{ mL}$

Q14. Lors du dosage d'une acidité faible , on observe $\text{pKa} = \text{pH}$ ($\frac{1}{2}$ équivalence) . Cette relation n'est correcte que si l'acidité est faible , ce qui n'est pas le cas pour une acidité caractérisée par $\text{pKa} = 1,8 \dots$ d'où l'indication de cette valeur , on n'a pas $1,8 = \text{pH}$ ($0,37/2$) ...

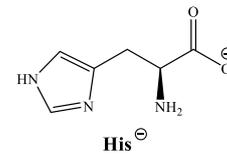
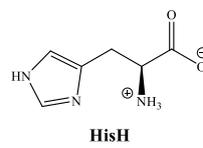
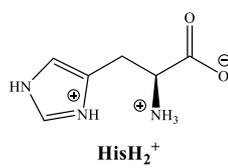
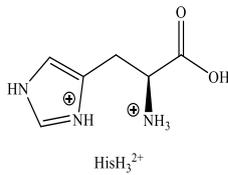
Le début de la courbe de dosage sans point d'inflexion est aussi un indicateur de cette acidité plutôt forte .

Pour les deux autres acidités , on relève aux demi équivalences $\text{pH} = 6,5$ et $\text{pH} = 9,5$; d'où

$\text{pKa2} = 6,5$ et $\text{pKa3} = 9,5$

Pour ces valeurs de pKa , on a bien des acidités faibles

Q15. Aucune difficulté :



Deuxième partie : (CCINP – TPC , 2022)

Q11. Pour déterminer la valeur du pH de la solution réalisée , on adopte la démarche classique :

① Bilan des espèces acides et basiques introduites :

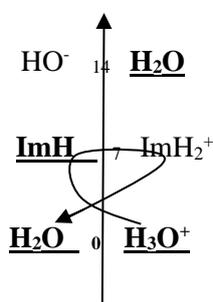
Imidazole : $C_0 = 3,404 / 68,08 / 1 = 0,05 \text{ molL}^{-1}$

H_3O^+ (issu de HCl , acide fort) : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{HCl})$ soit $C_0' = 886.10^{-3} / 35,45 / 1 = 0,025 \text{ molL}^{-1}$

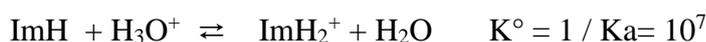
② Recherche parmi toutes les réactions acide -base celle qui affecte le plus l'évolution de la solution ; on note ImH l'imidazole .

D'après les données l'imidazole est une espèce amphotère , cependant son caractère acide est associé à un $\text{pK} = 14,5 > 14$: cette acidité ne peut pas être observée en solution aqueuse .

Finalement on ne considère que son caractère basique :



Réaction Prépondérante :



Cette réaction étant quantitative , elle conduit à un nouveau système dont la composition est déterminée par le réactif limitant , c'est-à-dire H_3O^+ .

Ainsi on obtient un nouveau système constitué de $\text{ImH} : 0,05 - 0,025 = 0,025 \text{ molL}^{-1}$

$\text{ImH}_2^+ : 0,025 \text{ molL}^{-1}$

On répète alors la démarche précédente sur ce nouveau système : la nouvelle réaction principale à considérer est $\text{ImH} + \text{ImH}_2^+ \rightleftharpoons \text{ImH}_2^+ + \text{ImH}$, $K^\circ = 1$.

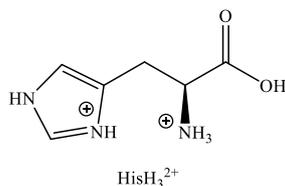
Cette réaction ne modifie pas les quantités de matière ; par conséquent à l'équilibre on retrouve un mélange équimolaire d'imidazole et d'ion imidazolium et alors

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_a = 7}$$

Q12. La formule de l'histidine fait apparaître 2 sites basiques et un site acide : des réactions intramoléculaires pourraient être envisagées en solution aqueuse , ce qui ne facilite pas la prévision de la forme prépondérante et par conséquent la prévision du dosage .

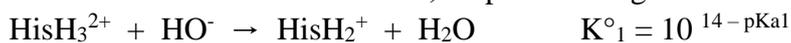
En introduisant un acide fort , on cherche à obtenir en solution la forme la plus acide qu'il soit et on pourra ainsi doser les 3 acidités , conformément aux 3 sauts de pH visibles sur la courbe .

La forme la plus acide a pour formule :



Q13. L'acide fort H_3O^+ est introduit en quantité telle que $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 2 n(\text{HisH})$: il réagit quantitativement sur les 2 sites basiques et par conséquent la **solution initiale est une solution de HisH_3^{2+}** dont la formule est représentée ci-dessus .

Lors de l'introduction de soude , on peut envisager les trois réactions :



En se basant sur la courbe , on peut dire que ces trois réactions sont successives Par ailleurs c'est toujours la même quantité de matière qui est dosée , aussi il faut vérifier $V_{e2} = 2 V_{e1}$ $V_{e3} = 3 V_{e1}$

En utilisant la méthode des tangentes , on détermine : $V_{e1} \approx 0,37 \text{ mL}$ $V_{e2} \approx 0,75 \text{ mL}$ et $V_{e3} \approx 1,1 \text{ mL}$

Q14. Lors du dosage d'une acidité faible , on observe $\text{pKa} = \text{pH}$ ($\frac{1}{2}$ équivalence) . Cette relation n'est correcte que si l'acidité est faible , ce qui n'est pas le cas pour une acidité caractérisée par $\text{pKa} = 1,8 \dots$ d'où l'indication de cette valeur , on n'a pas $1,8 = \text{pH} (0,37/2) \dots$

Le début de la courbe de dosage sans point d'inflexion est aussi un indicateur de cette acidité plutôt forte .

Pour les deux autres acidités , on relève aux demi équivalences $\text{pH} = 6,5$ et $\text{pH} = 9,5$; d'où

$$\boxed{\text{pKa}_2 = 6,5 \quad \text{et} \quad \text{pKa}_3 = 9,5}$$

Pour ces valeurs de pKa , on a bien des acidités faibles

Q15. Aucune difficulté :

