

UE 8 Pharmacie

Cours Chimie Analytique

Dr Marylène CHOLLET-KRUGLER / UFR Pharmacie / Rennes

Mars 2023

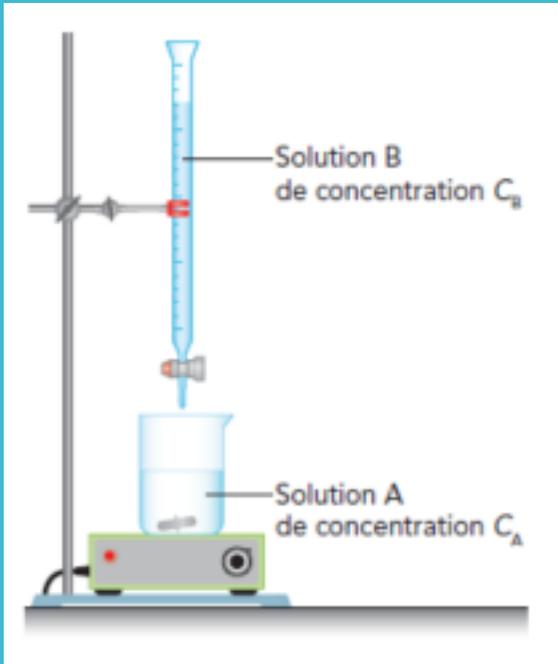
UNIVERSITÉ DE
RENNES 1



UFR Pharmacie - Rennes

"Ce document est la propriété exclusive de Marylène CHOLLET-KRUGLER et ne saurait être utilisé, reproduit, représenté, transmis ou divulgué sans son accord préalable et explicite"

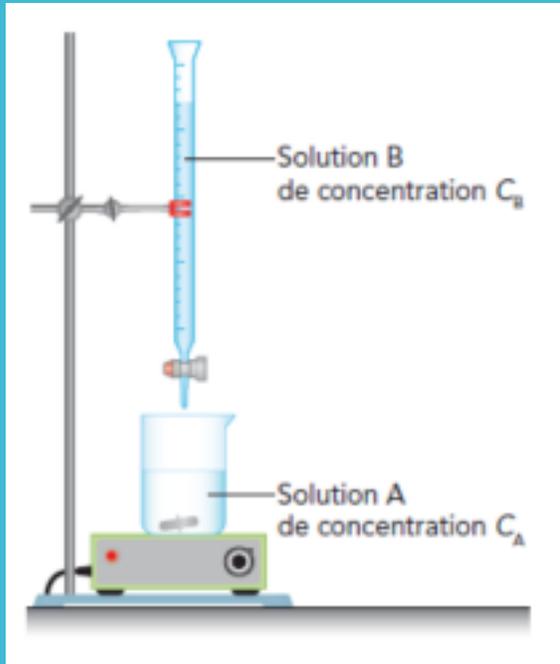
Cours 1 et 2 : Titrages acide-base en milieu aqueux



- **Savoir si un titrage acide-base est possible (rappel du TD2 acidimétrie)**
- **Connaître les différents modes de titrage, les techniques pour objectiver un volume équivalent...**
- **Connaître les propriétés d'un indicateur coloré**
- **Savoir calculer le pH au cours d'une réaction de neutralisation AF/BF ou BF/AF, Af/BF ou Bf/AF**
- **Savoir prédire le nombre de sauts de pH au cours de la neutralisation**
 - **d'un mélange d'acides ou polyacide/BF**
 - **d'un mélange de bases ou polybase/AF**
- **Savoir prédire la réaction de dosage d'un acide aminé ou d'un composé amphotère**

Plan

- I- Généralités titrages acide-base
- II- Indicateurs colorés
- III- Courbes de neutralisation acide-base



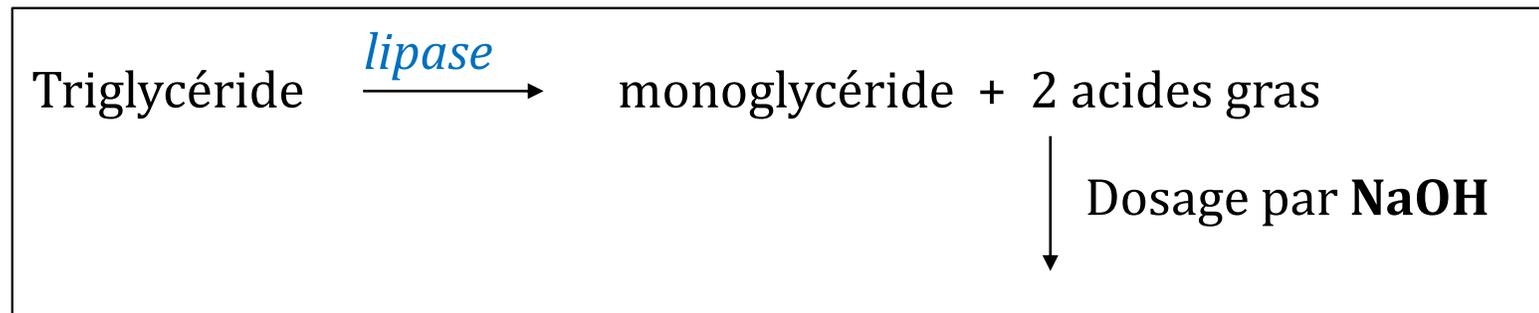
I- Généralités titrages acide-base

- Titrages acides-bases très utilisés en chimie analytique pour doser des composés acido-basiques

Applications nombreuses:

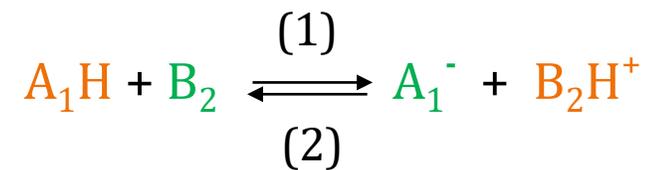
- dosage de médicaments possédant une fonction acido-basique
- en chimie clinique: cinétique d'analyse, suivi de l'avancement de réactions qui produisent ou consomment des ions H^+

ex : mesure du taux de lipase sérique responsable de pancréatite



I- Généralités titrages acide-base

- *Principe* : correspond à la mise en présence d'un acide (AH) et d'une base (B) afin de déterminer la concentration soit de l'acide soit de la base, c'est un titrage volumétrique :



2 couples acide base impliqués : couples A_1H/A_1^- (pKa_1) et B_2H^+/B_2 (pKa_2)

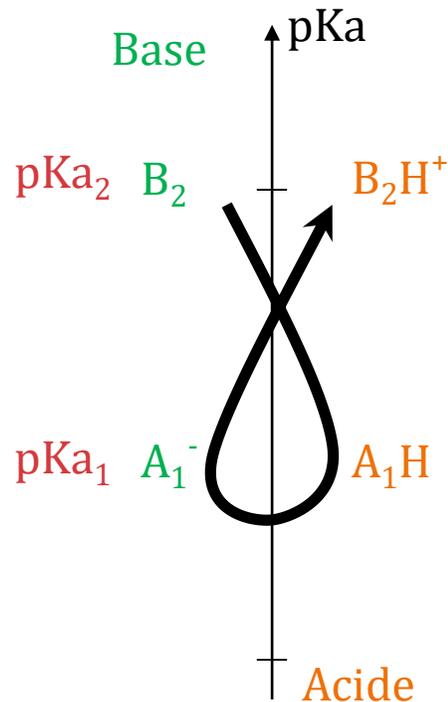
K : constante d'équilibre de la réaction dans le sens (1)

$$K = \frac{(A_1^-)(B_2H^+)}{(A_1H)(B_2)} = \frac{(A_1^-)(H_3O^+)}{(A_1H)} \times \frac{(B_2H^+)}{(B_2)(H_3O^+)} = \frac{ka_1}{ka_2}$$

I- Généralités titrages acide-base

- Conditions requises : titrage possible dans le sens (1) si **réaction totale (spontanée)**, soit $K \geq 10^4$ ou $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4$: réaction entre la base la plus forte des 2 couples et l'acide le plus fort des 2 couples

Règle du gamma:

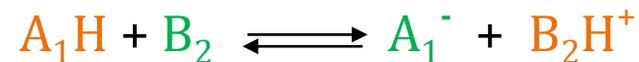


Si $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4$: réaction totale, titrage possible



ex: dosage HF ($pK_{a1} = 3,2$) par NaOH ($pK_{a2}=14$), $pK_{a2} - pK_{a1} = 10,8$

Si $pK_{a2} - pK_{a1} < 4$: réaction équilibrée, titrage impossible



ex: dosage HPO_4^{2-} ($pK_{a1} = 12,4$) par NaOH ($pK_{a2}=14$), $pK_{a2} - pK_{a1} = 1,6$

I- Généralités titrages acide-base

- Solution étalons utilisées : Acides Forts (**AF**) ou Bases Fortes (**BF**) car réaction avec les analytes le plus souvent totale par comparaison avec des solutions étalons d'acides (**Af**) ou de bases faibles (**Bf**)

AF : HCl, HClO₄, H₂SO₄ en solution diluée

BF: NaOH, KOH, Ba(OH)₂ en solution diluée



Propriétés solution étalon : stable, réagit complètement, rapidement et sélectivement avec l'analyte

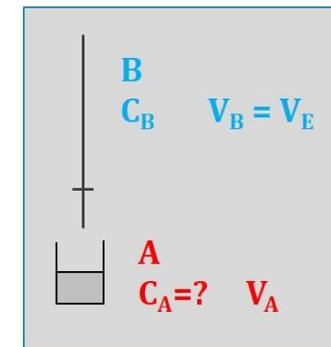


- *Point d'équivalence*: correspond à la neutralisation de l'acide par la base (ou inversement) avec mise en présence de quantités stœchiométriques d'acide et de base



A l'équivalence:

$$\frac{n_{(A)}}{a} = \frac{n_{(B)}}{b} \quad \Rightarrow \quad \frac{C_{(A)} \times V_{(A)}}{a} = \frac{C_{(B)} \times V_E}{b}$$
$$C_{(A)} = \frac{a \times C_{(B)} \times V_E}{b \times V_{(A)}}$$



I- Généralités titrages acide-base

➤ Détermination expérimentale du point d'équivalence, 2 possibilités

1) ajout d'un **indicateur coloré** dans la solution à doser : modification, apparition ou disparition d'une couleur

Ex: dosage en retour ac. Acétylsalicylique

PHARMACOPEE EUROPEENNE 10.0

01/2017:0309



ACÉTYLSALICYLIQUE (ACIDE)
Acidum acetylsalicylicum



$C_9H_8O_4$
[50-78-2] M_r 180,2

DOSAGE

Dans une fiole à bouchon rodé, dissolvez 1,000 g d'acide acétylsalicylique dans 10 mL d'éthanol à 96 pour cent R. Ajoutez 50,0 mL d'hydroxyde de sodium 0,5 M et fermez la fiole. Laissez reposer pendant 1 h. Titrez par l'acide chlorhydrique 0,5 M en présence de 0,2 mL de solution de **phénolphaléine R**. Effectuez un titrage à blanc.
1 mL d'hydroxyde de sodium 0,5 M correspond à 45,04 mg de $C_9H_8O_4$.

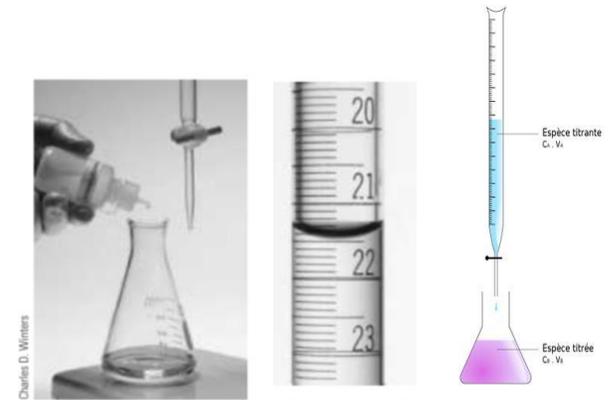


Figure 1 : Titrage en présence d'un indicateur coloré

2) **méthode instrumentale** : appareil de mesure sensible à certaines propriétés de la solution, réalisation de **courbes de titrage** en fonction du volume du titrant



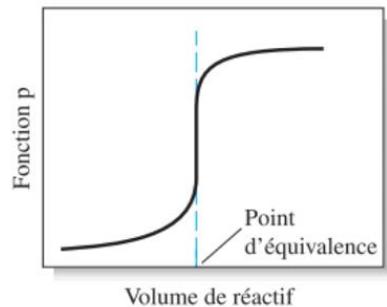
Figure 2 : Titreur automatique METTLER TOLEDO®

I- Généralités titrages acide-base

Courbe de titrage, 2 types:

- pH-mètre : **courbe sigmoïdale**

$$\text{pH} = f(\text{Volume du titrant})$$

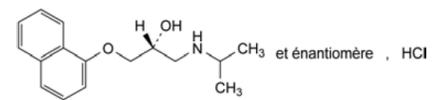


Monographies
P



01/2020:0568

**PROPRANOLOL
(CHLORHYDRATE DE)**
Propranololi hydrochloridum



$C_{16}H_{22}ClNO_2$
[318-98-9]

M_r 295,8

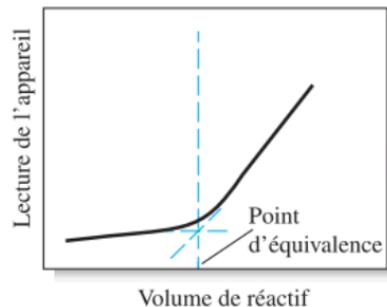
DOSAGE

Dissolvez 0,250 g de chlorhydrate de propranolol dans 25 mL d'éthanol à 96 pour cent R. Titrez par l'hydroxyde de sodium 0,1 M. Déterminez le point de fin de titrage par **potentiométrie** (2.2.20).

1 mL d'hydroxyde de sodium 0,1 M correspond à 29,58 mg de $C_{16}H_{22}ClNO_2$.

- conductimètre : **courbe à segments linéaires**

$$\text{conductivité} = f(\text{Volume du titrant})$$



Ex : Dosage $CH_3COOH/NaOH$

I- Généralités titrages acide-base

➤ 2 modes de titrage

- **titrage direct** : analyte A réagit directement avec le réactif titrant B :



Ex : Dosage chlorhydrate de propranolol /NaOH

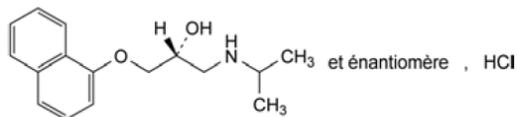
01/2020:0568



Monographies
P

PROPRANOLOL (CHLORHYDRATE DE)

Propranololi hydrochloridum



$C_{16}H_{22}ClNO_2$
[318-98-9]

M_r 295,8

DOSAGE

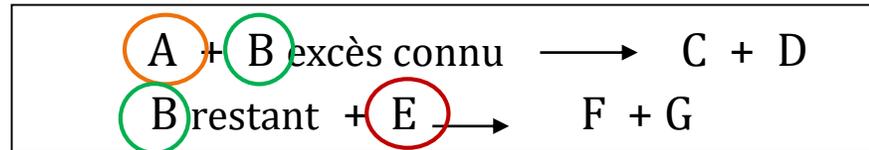
Dissolvez 0,250 g de chlorhydrate de propranolol dans 25 mL d'éthanol à 96 pour cent R. Titrez par hydroxyde de sodium 0,1 M. Déterminez le point de fin de titrage par potentiométrie (2.2.20).

1 mL d'hydroxyde de sodium 0,1 M correspond à 29,58 mg de $C_{16}H_{22}ClNO_2$.

I- Généralités titrages acide-base

- **titrage indirect :**

- **en retour** : analyte A réagit en premier lieu avec un excès connu de B puis excès restant de B titré en retour par un nouveau réactif E :



Ex: dosage ac. acétylsalicylique

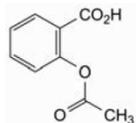
PHARMACOPÉE EUROPÉENNE 10.0

01/2017:0309



ACÉTYLSALICYLIQUE (ACIDE)

Acidum acetylsalicylicum



$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$
[50-78-2]

M_r 180,2

DOSAGE

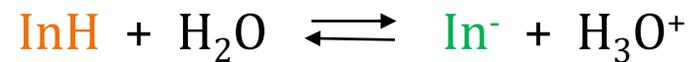
Dans une fiole à bouchon rodé, dissolvez 1,000 g d'acide acétylsalicylique dans 10 mL d'éthanol à 96 pour cent R.

Ajoutez 50,0 mL d'hydroxyde de sodium 0,5 M et fermez la fiole. Laissez reposer pendant 1 h. Titrer par l'acide chlorhydrique 0,5 M en présence de 0,2 mL de solution de phenolphthaléine R. Effectuez un titrage à blanc.

1 mL d'hydroxyde de sodium 0,5 M correspond à 45,04 mg de $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$.

II- Indicateurs colorés

- acide (ou base) faible **organique** dont la forme non dissociée a une couleur différente de sa forme basique (ou acide) conjuguée
- soit un indicateur coloré **InH** acide:



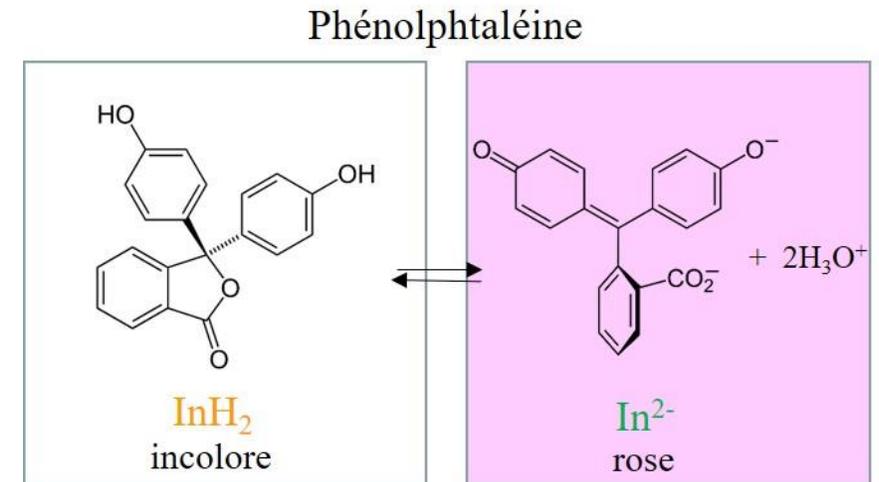
K_a constante d'équilibre
$$K_a = \frac{(\text{In}^-)(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{InH})}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{InH}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}$$

$$\Rightarrow \log \frac{[\text{InH}]}{[\text{In}^-]} = pK_a - pH$$



rapport des conc. des 2 formes (donc la coloration) dépend du pH de la solution



II- Indicateurs colorés

➤ Echelle de distribution des espèces

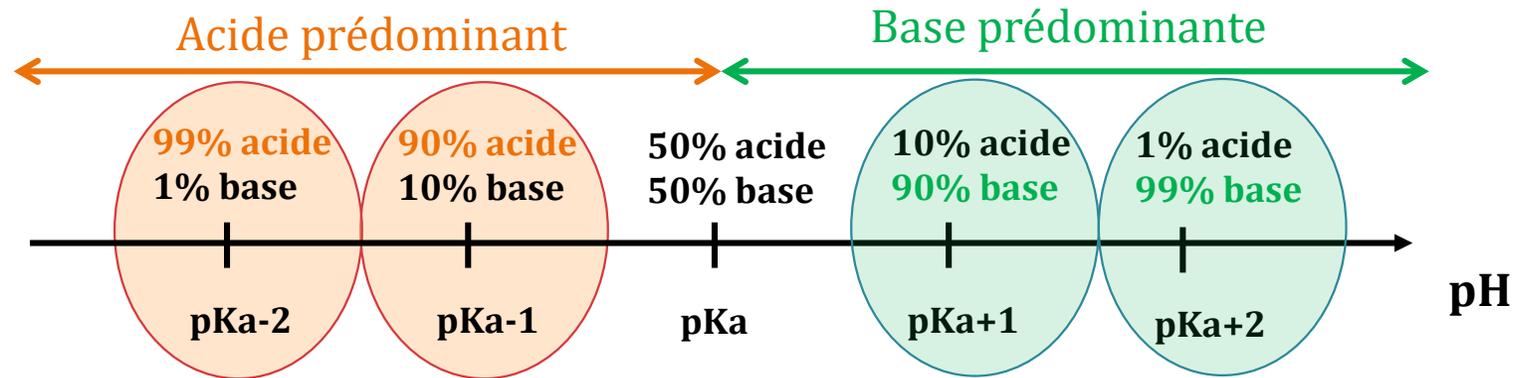


Figure 3 : Echelle distribution des espèces

➤ Pour la plupart des indicateurs colorés: **zone de virage = $pK_{a_{InH}} \pm 1$**

ex: phénolphtaleine ($pK_{a_{InH}} = 9,4$), apparition de la couleur rose lorsque le pH passe de 8,3 à 10



II- Indicateurs colorés

➤ Indicateurs usuels

Nombreux, permettent de couvrir pratiquement tout le domaine de pH:

Tableau 1: Quelques indicateurs acido-basiques importants
(Source : D.A. Skoog et al., 2015)

Nom usuel	Zone de virage /pH	pK_a^*	Changement de couleur
Bleu de thymol	1,2–2,8	1,65	rouge à jaune
	8,0–9,6	8,96	jaune à bleu
Jaune de méthyle	2,9–4,0		rouge à jaune
Méthylorange ou hélianthine	3,1–4,4	3,46 [‡]	rouge à jaune
Vert de bromocrésol	3,8–5,4	4,66	jaune à bleu
Rouge de méthyle	4,2–6,3	5,00 [‡]	rouge à jaune
Pourpre de bromocrésol	5,2–6,8	6,12	jaune à pourpre
Bleu de bromothymol	6,2–7,6	7,10	jaune à bleu
Rouge de phénol	6,8–8,4	7,81	jaune à rouge
Pourpre de crésol	7,6–9,2		jaune à pourpre
Phénolphtaléine	8,3–10,0		incoloré à fuschia
Thymolphthaléine	9,3–10,5		incoloré à bleu
Jaune d'alizarine	10–12		jaune à rouge

- **Ind. bicolores**
ex: hélianthine rouge → jaune
- **Ind. monocolores**
ex: phénolphtaléine incolore → rose

II- Indicateurs colorés

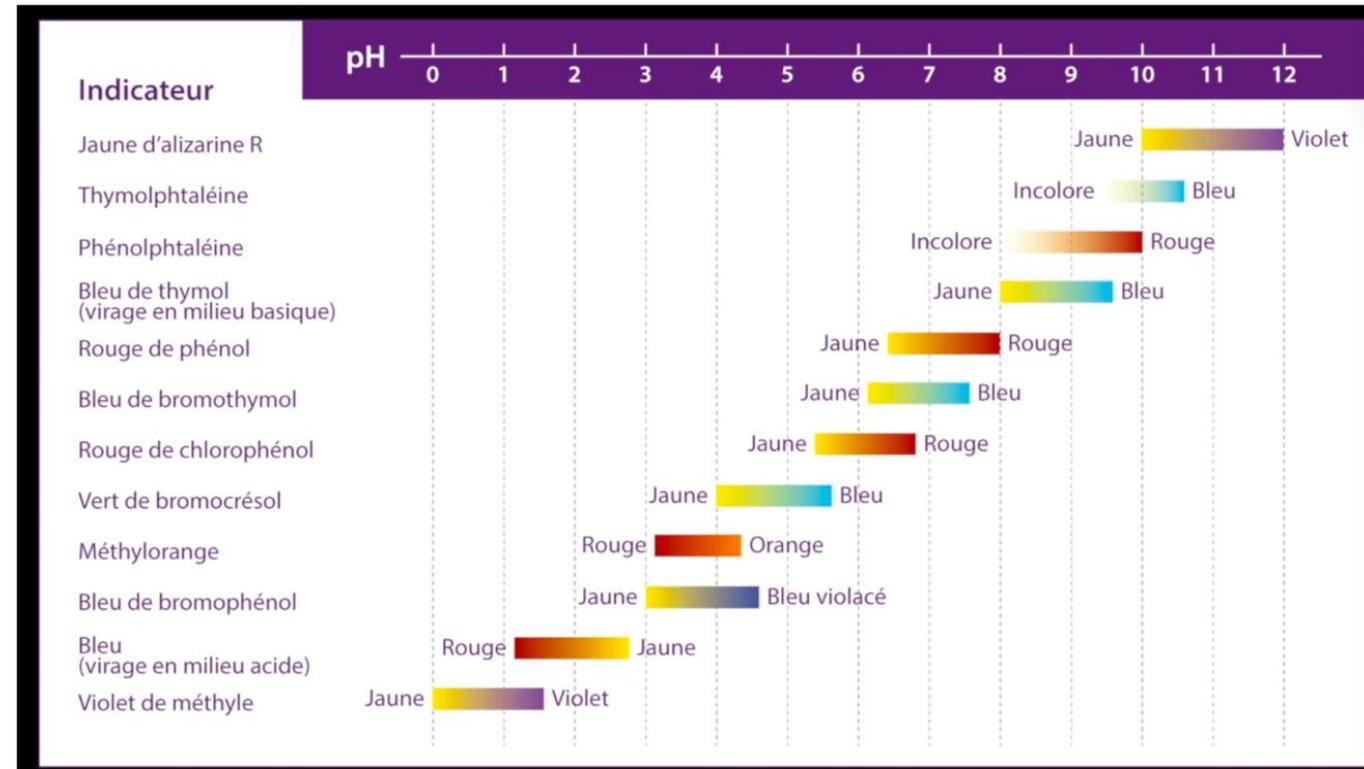
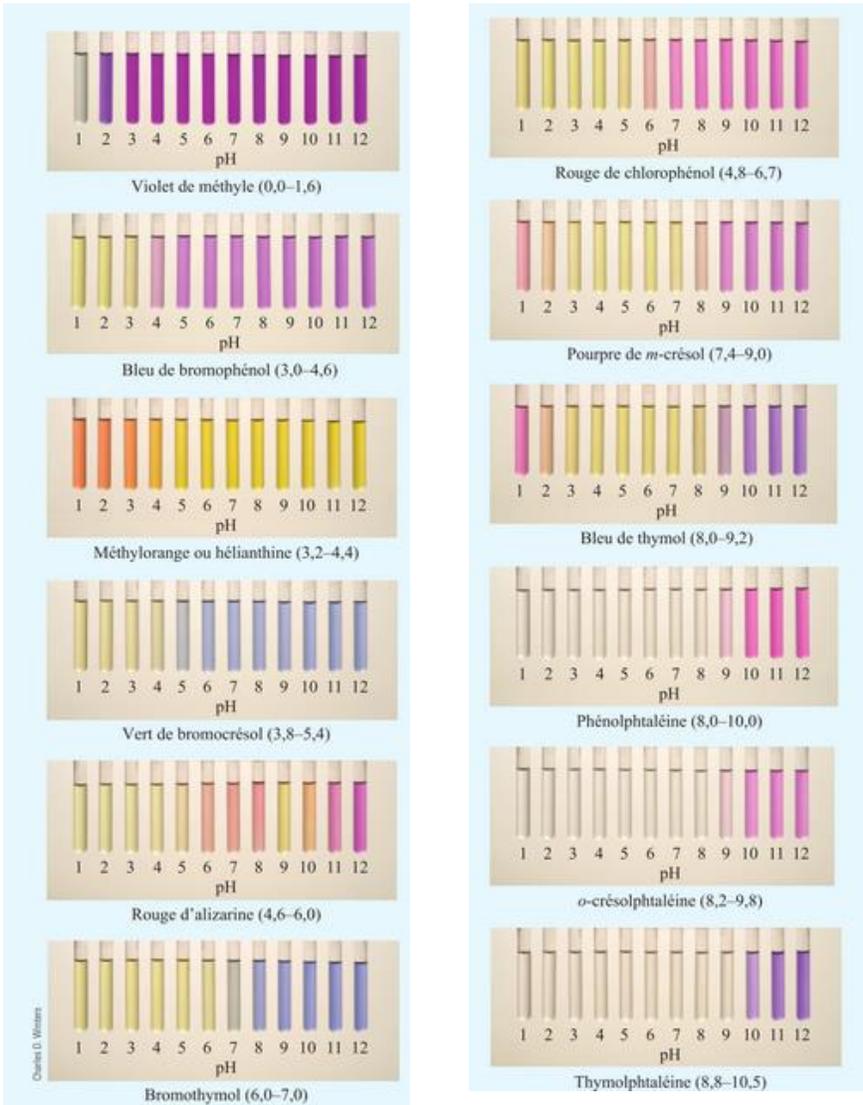


Figure 4: Indicateurs acido-basiques et zone de virage
(Source : D.A. Skoog et al., 2015)

II- Indicateurs colorés

➤ Concentration de l'indicateur?

Il faut en mettre suffisamment pour voir mais pas trop car sinon les valeurs peuvent être faussées car c'est aussi un composé acido-basique

ex : - cas d'un dosage AF ou BF : $C_{\text{ind. max}} = 10\% C_{\text{AF}}$ ou C_{BF}

- cas d'un dosage Af ou Bf : $C_{\text{ind. max}} = 0,1\% C_{\text{Af}}$ ou C_{Bf}

➤ Influence aussi de la t° , force ionique et solvant sur la zone de virage

III-Courbes de neutralisation acide-base

- connaissance de la **variation du pH au cours d'un titrage** et en particulier au voisinage du pt d'équivalence importante : permet de faire le **choix de l'indicateur le plus approprié**, ceci limite l'erreur sur le titrage

III-Courbes de neutralisation acide-base

Méthodologie

1- Identifier l'acide et la base et leur force: AF, Af, BF ou Bf



2- Ecrire l'équation de la réaction de neutralisation



3- Calculer le volume équivalent



4- En déduire les espèces présentes après ajout de différents volumes de réactif

- à l'état initial
- avant pt Eq.
- au pt Eq.
- après pt Eq.

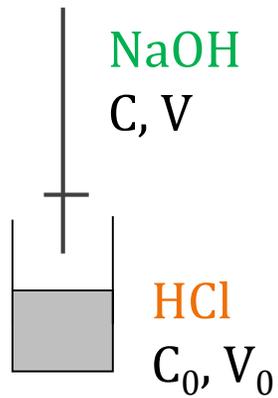


5- Calculer le pH à chaque point

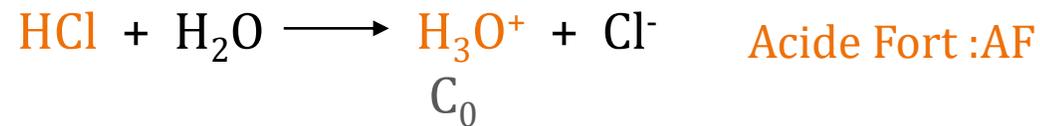
AF : Acide Fort
Af : Acide faible
BF : Base forte
Bf : Base faible

III-1 Neutralisation d'un acide fort (AF) par une base forte (BF)

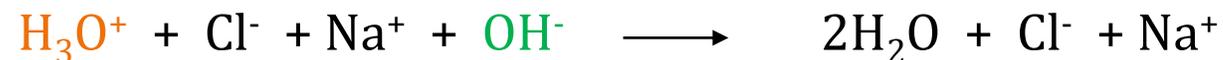
Exemple : Neutralisation d'HCl par NaOH



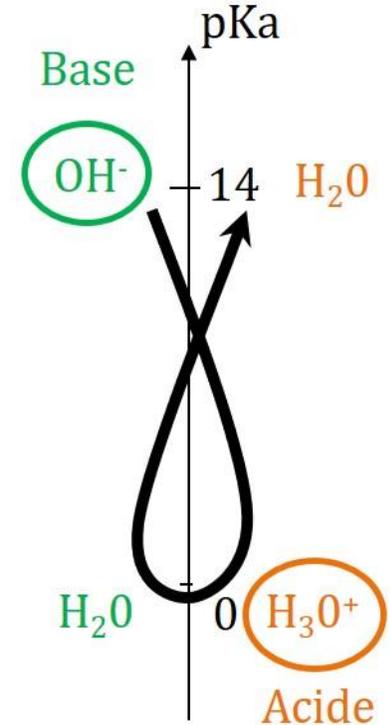
- HCl et NaOH entièrement dissociés dans l'eau :



- Réaction neutralisation totale car $pK_{a_{BF}} - pK_{a_{AF}} = 14 > 4$



- 4 espèces en solution : H₃O⁺, Cl⁻, Na⁺ et OH⁻



III-1 Neutralisation d'un acide fort (AF) par une base forte (BF)

❖ Equations de la courbe de titrage

Relations à l'équilibre :

$$K_w = (\text{H}_3\text{O}^+)(\text{OH}^-) \quad (1)$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (2)$$

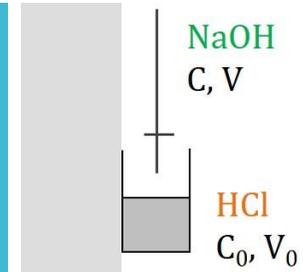
$$[\text{Na}^+] = \frac{CV}{V_0 + V} \quad (3)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad (4)$$

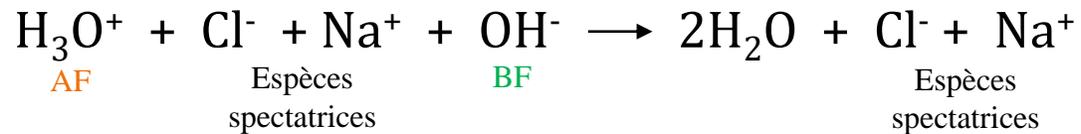
$$\Rightarrow \quad (4) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{CV}{V_0 + V} = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$$

Relation valable en tout point du titrage

III-1 Neutralisation d'un acide fort (AF) par une base forte (BF)



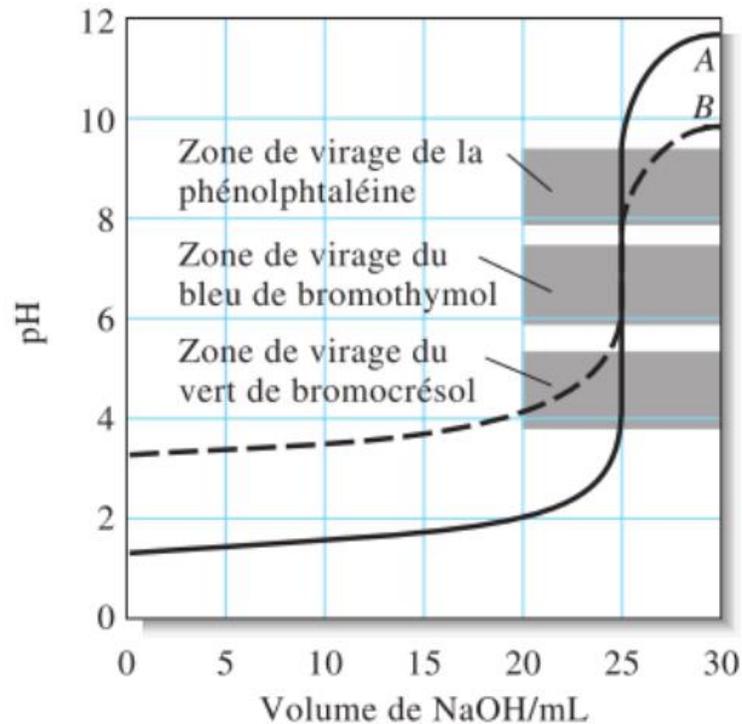
Etude simplifiée (avec C_{AF} et $C_{BF} \geq 10^{-5}$ M)



			Bilan
Etat initial	C_0	0	HCl uniquement \Rightarrow pH d'un acide fort \Rightarrow $pH = -\log C_0$
Avant pt Eq.	$\frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V}$	0	HCl encore présent \Rightarrow pH d'un acide fort \Rightarrow $pH = -\log\left(\frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V}\right)$
Au pt Eq.	0	0	Neutralisation \Rightarrow $pH = 7$
Après pt Eq.	0	$\frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V}$	NaOH en excès \Rightarrow pH d'une base forte \Rightarrow $pH = 14 + \log\left(\frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V}\right)$

III-1 Neutralisation d'un acide fort (AF) par une base forte (BF)

❖ Allure de la courbe



Variations du pH au cours du titrage d'un acide fort par une base forte			
	Courbe A	pH	Courbe B
	50,00 mL de HCl 0,0500 M titré par NaOH 0,1000 M		50,00 mL de HCl 0,000500 M titré par NaOH 0,001000 M
Volume de NaOH/mL			
0,00	1,30		3,30
10,00	1,60		3,60
20,00	2,15		4,15
24,00	2,87		4,87
24,90	3,87		5,87
25,00	7,00		7,00
25,10	10,12		8,12
26,00	11,12		9,12
30,00	11,80		9,80

Figure 5: AF/BF Variation du pH en fonction de la conc. du réactif et de l'analyte
(Source : D.A. Skoog et al., 2015)

❖ Effet de la concentration AF et BF

- Influence de la conc. sur l'allure des courbes de titrage : saut de pH beaucoup plus important lorsque les solutions sont concentrées

III-1 Neutralisation d'un acide fort (AF) par une base forte (BF)

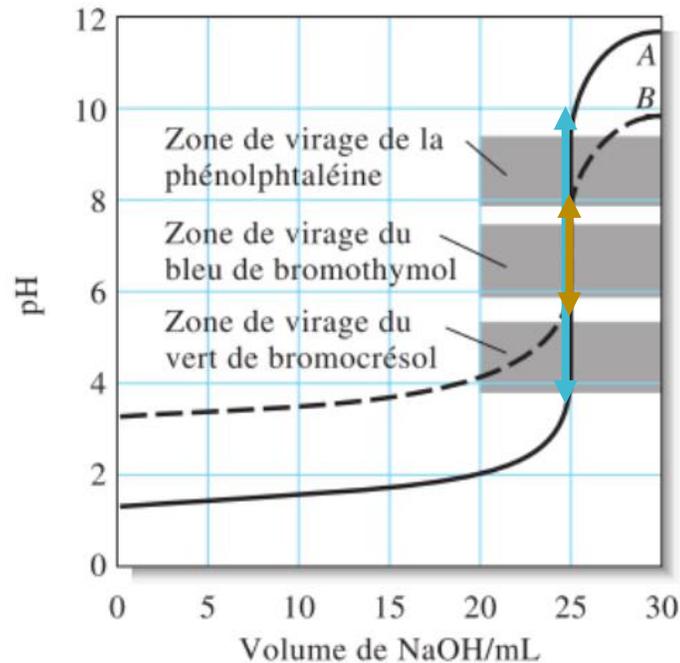


Figure 5

- Influence de la conc. sur le choix de l'indicateur coloré:
 - lorsque $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ M}$: les 3 indicateurs peuvent être utilisés (car zone de virage située entre **4 et 10**)
 - lorsque $[\text{NaOH}] = 0,001 \text{ M}$: seul le bleu de bromothymol convient (car zone de virage entre **6 et 8**).
 - Autre possibilité : utilisation d'un pH-mètre

↳ lors d'un titrage acide-base, il faut utiliser des analytes et réactifs aussi concentrés que possible

III-1 Neutralisation d'un acide fort (AF) par une base forte (BF)

❖ Exercice d'application 1

Une solution contenant 50,0 mL d' HNO_3 $5 \cdot 10^{-3}$ M est dosée par une solution de KOH 10^{-2} M à 25°C. Calculer le pH des solutions obtenues après addition de : 0,00; 10,0; 24,9; 25,0; 25,1 et 30,0 mL de KOH.

Méthodologie

1- Identifier l'acide et la base et leur force: AF, Af, BF ou Bf



2- Ecrire l'équation de la réaction de neutralisation



3- Calculer le volume équivalent



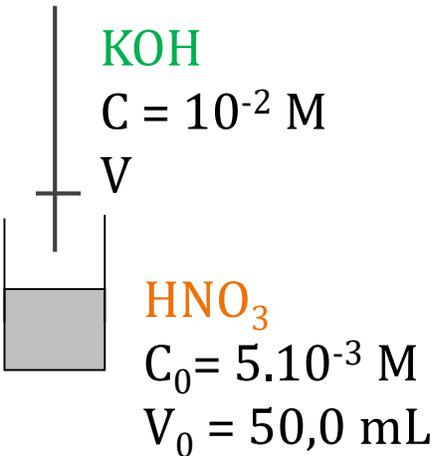
4- En déduire les espèces présentes après ajout de différents volumes de réactif

- à l'état initial
- avant pt Eq.
- au pt Eq.
- après pt Eq.

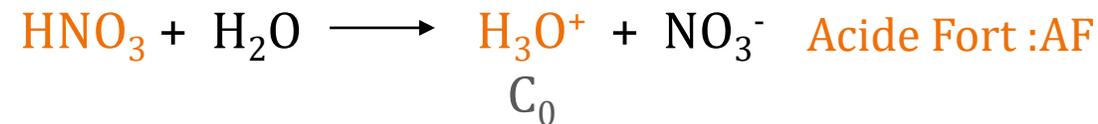


5- Calculer le pH à chaque point

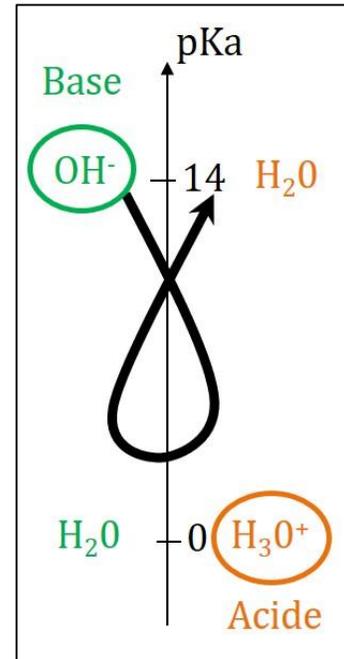
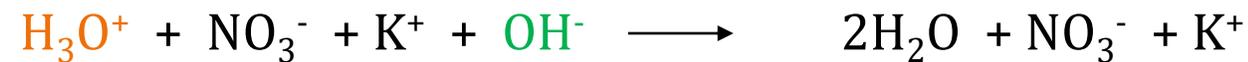
III-1 Neutralisation d'un acide fort (AF) par une base forte (BF)



1- HNO₃ et KOH entièrement dissociés dans l'eau :



2- Réaction de neutralisation

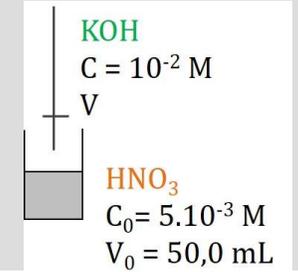


3- Calcul du V_E

A l'équivalence: $\frac{n_{(\text{H}_3\text{O}^+)}}{1} = \frac{n_{(\text{OH}^-)}}{1} \quad \Rightarrow \quad C_0 \times V_0 = C \times V_E$

$$V_E = \frac{C_0 \times V_0}{C} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \times 50 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 0,025 \text{ L} = 25 \text{ mL}$$

III-1 Neutralisation d'un acide fort (AF) par une base forte (BF)



Bilan

Etat initial
V = 0 mL

$$C_0 = 5.10^{-3} \text{ M}$$

0

$$pH = -\log 5.10^{-3} = \mathbf{2,3}$$

Avant pt Eq.
V = 10 mL
V = 24,9 mL

$$\frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V}$$

0

V = 10 mL

$$pH = -\log \left(\frac{5.10^{-3} \times 50 - 10^{-2} \times 10}{50 + 10} \right) = \mathbf{2,6}$$

V = 24,9 mL \Rightarrow pH = **4,9**

Au pt Eq.
V = 25 mL

0

0

$$pH = \mathbf{7}$$

Après pt Eq.
V = 25,1 mL
V = 30 mL

0

$$\frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V}$$

V = 25,1 mL

$$pH = 14 + \log \left(\frac{10^{-2} \times 25,1 - 5.10^{-3} \times 50}{50 + 25,1} \right)$$

pH = **9,1**

V = 30 mL \Rightarrow pH = **10,8**

III-2 Neutralisation d'une base forte (BF) par un acide fort (AF)

- Titrage symétrique au précédent (C_{BF} et $C_{AF} \geq 10^{-5}$ M)
 - A l'état initial: solution **base forte**
 - Avant point d'équivalence : solution **base forte**
 - Au point d'équivalence : solution **neutre**
 - Après point d'équivalence : solution **acide fort**

- Allure courbe de titrage:

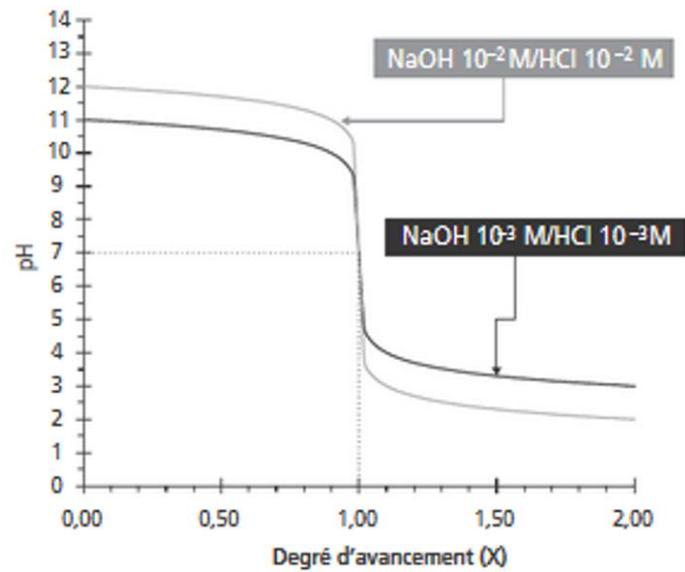
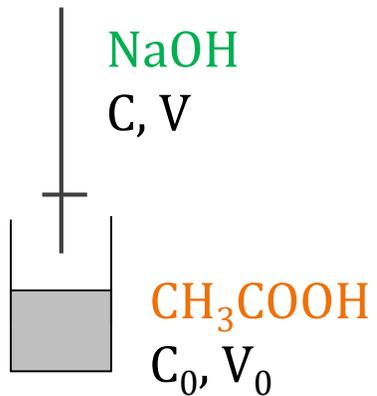


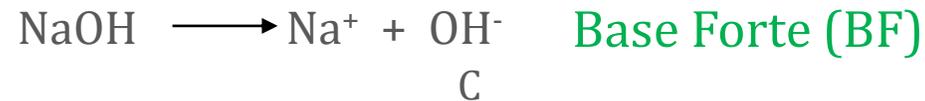
Figure 6: Courbe neutralisation NaOH/HCl
(Source : M. Guernet et al., 2006)

III-3 Neutralisation d'un acide faible (Af) par une base forte (BF)

Exemple : Neutralisation de CH_3COOH ($\text{pK}_a = 4,8$) par NaOH



- NaOH entièrement dissociée dans l'eau :

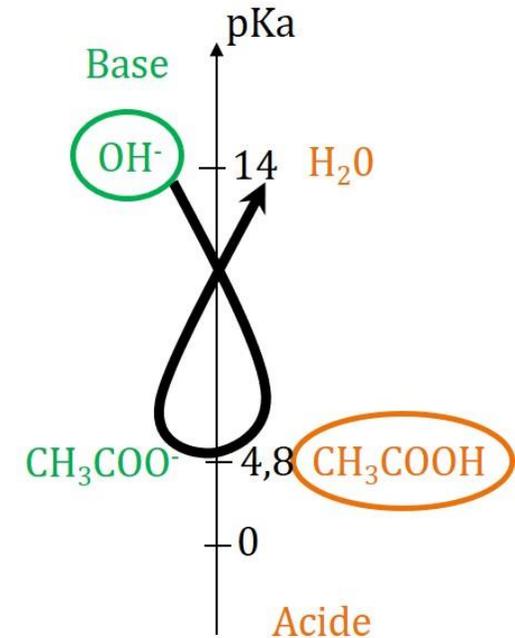


- CH_3COOH : Acide faible (Af)

- Réaction neutralisation totale $\Delta \text{pK}_a = 14 - 4,8 = 9,2 \geq 4$



- 5 espèces en solution : CH_3COOH , CH_3COO^- , H_3O^+ , OH^- , Na^+



III-3 Neutralisation d'un acide faible (Af) par une base forte (BF)

❖ Equations de la courbe de titrage

Relations à l'équilibre :

$$K_a = \frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad (1)$$

$$K_w = (\text{H}_3\text{O}^+)(\text{OH}^-) \quad (2)$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (3)$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{CV}{V_0 + V} \quad (4)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (5)$$

$$\Rightarrow (3) \text{ puis } (1) \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$$

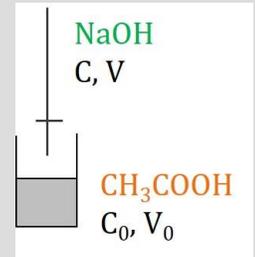
$$\Rightarrow (5) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{CV}{V_0 + V} = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \underbrace{\frac{K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}}_{\text{}} \times \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$$



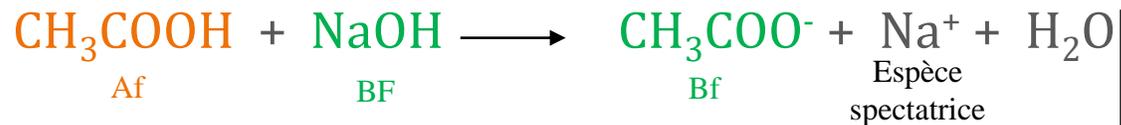
- Relation valable en tout point du titrage

- Courbe qui dépend de V_0 , C_0 , C , et V avec en plus K_a qui dépend de la nature de l'acide

III-3 Neutralisation d'un acide faible (Af) par une base forte (BF)



Etude simplifiée (avec $[\text{CH}_3\text{COOH}] \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ et $C_{\text{BF}} \geq 10^{-5} \text{ M}$)

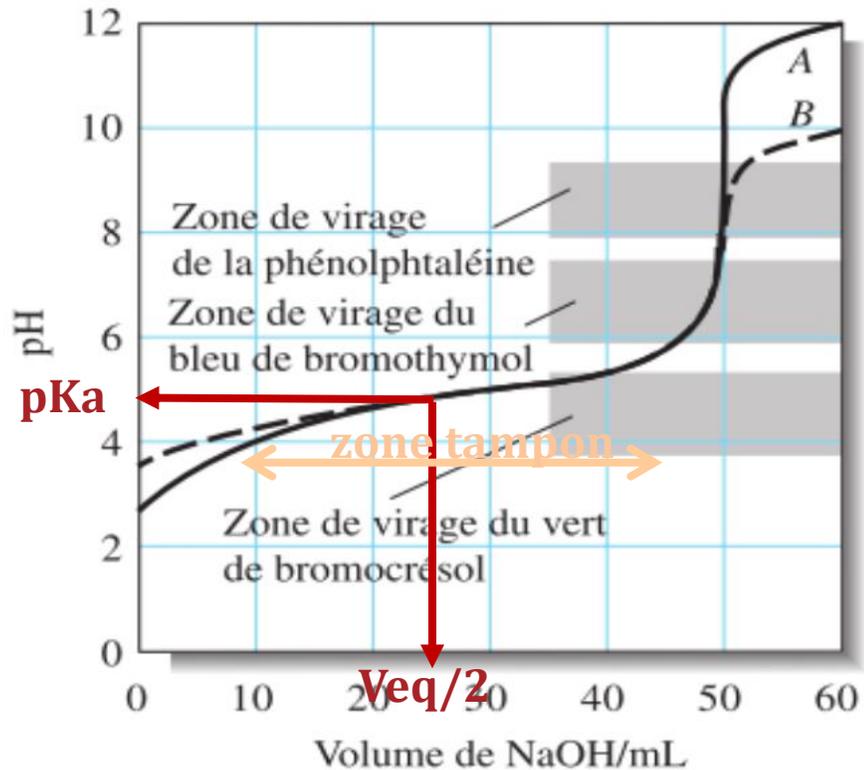


Bilan

Etat initial	C_0	0	0	<p>Af uniquement \Rightarrow pH d'un acide faible</p> <p>$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa} - \frac{1}{2} \log C_0$ Vérifier $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 [\text{OH}^-]$ $\text{pH} \leq \text{pKa} - 1$</p> 
Avant pt Eq.	$\frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V}$	0	$\frac{CV}{V_0 + V}$	<p>Mélange Af + Bf \Rightarrow pH d'un solution tampon</p> <p>$\Rightarrow \text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{CV}{C_0V_0 - CV} \right)$</p>
Au pt demi-Eq. avec $CV = 1/2 C_0V_0$	$\frac{C_0V_0}{2(V_0 + V)}$	0	$\frac{C_0V_0}{2(V_0 + V)}$	<p>Demi-Neutralisation $\Rightarrow \text{pH} = \text{pKa}$</p>
Au pt Eq.	0	0	$\frac{C_0V_0}{V_0 + V}$	<p>Neutralisation : Bf uniquement \Rightarrow pH d'une base faible</p> <p>$\Rightarrow \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pKa} + \frac{1}{2} \log \left(\frac{C_0V_0}{V_0 + V} \right)$</p>
Après pt Eq.	0	$\frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V}$	$\frac{C_0V_0}{V_0 + V}$	<p>NaOH en excès: impose le pH \Rightarrow pH d'une base forte</p> <p>$\Rightarrow \text{pH} = 14 + \log \left(\frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V} \right)$</p>

III-3 Neutralisation d'un acide faible (Af) par une base forte (BF)

❖ Allure de la courbe



Variations du pH au cours du titrage d'un acide faible par une base forte			
	Courbe A	pH	Courbe B
Volume de NaOH/mL	50,00 mL de HOAc 0,1000 M titré par NaOH 0,1000 M		50,00 mL de HOAc 0,001000 M titré par NaOH 0,001000 M
0,00	2,88		3,91
10,00	4,16		4,30
25,00	4,76		4,80
40,00	5,36		5,38
49,00	6,45		6,46
49,90	7,46		7,47
50,00	8,73		7,73
50,10	10,00		8,09
51,00	11,00		9,00
60,00	11,96		9,96
70,00	12,22		10,25

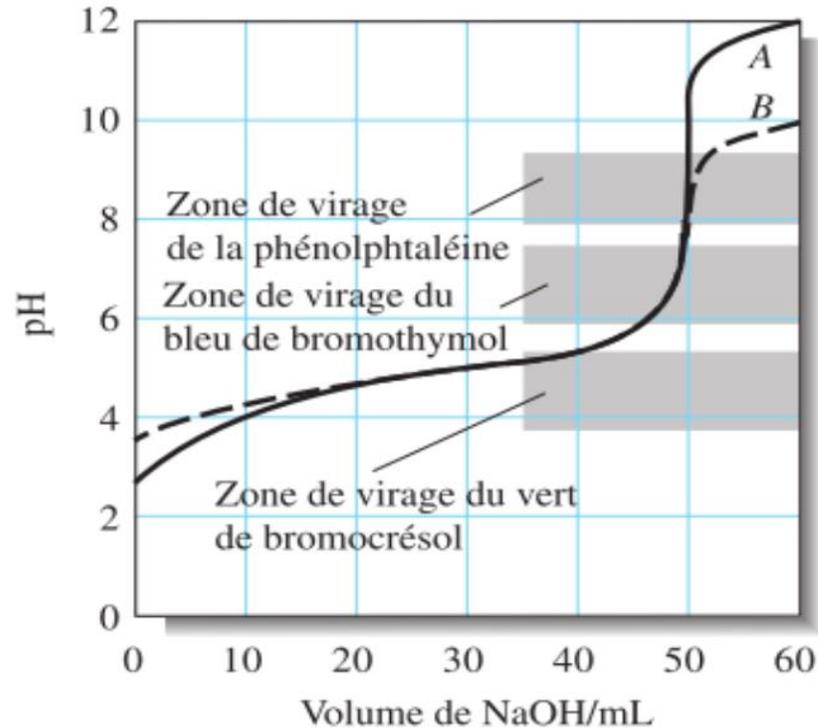
Figure 7: Af/BF Variation du pH en fonction de la conc. du réactif et de l'analyte (Source : D.A. Skoog et al.,2015)

➤ **Zone tampon** pour $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$: faible variation du pH (ici entre pH 3,8 et 5,8)

➤ **Demi-neutralisation: $\text{pH} = \text{pKa}$.**

Application: détermination expérimentale du pKa d'un Af à l'aide d'un pH-mètre

III-3 Neutralisation d'un acide faible (Af) par une base forte (BF)



➤ Effet de la concentration Af et BF

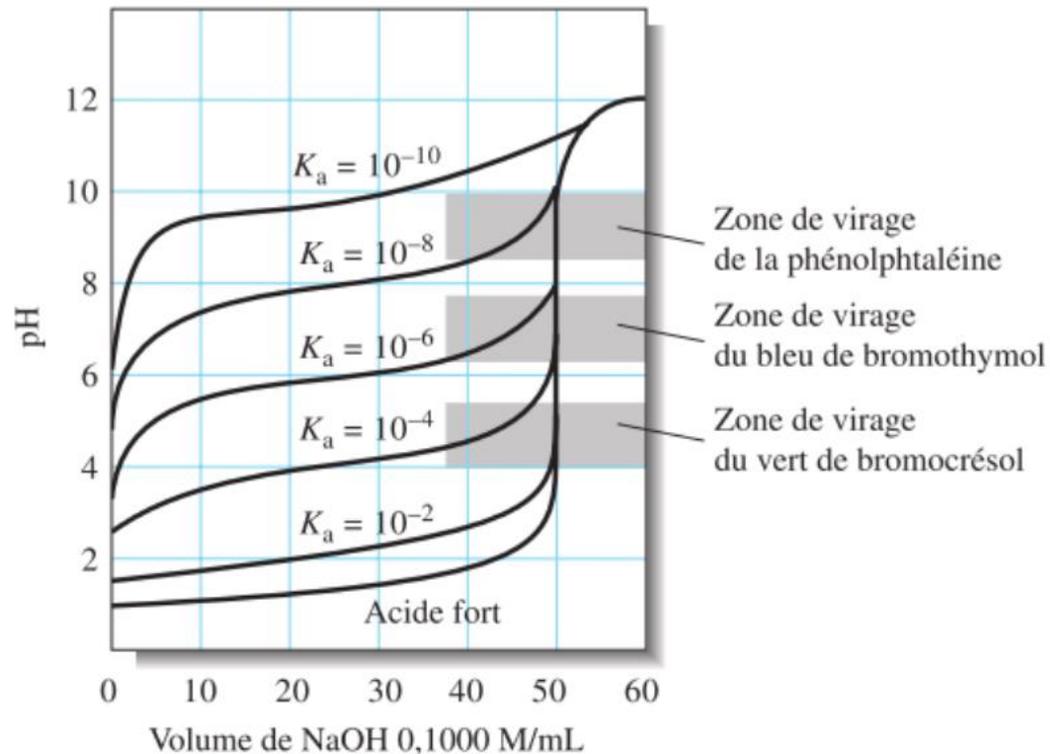
- pour sol. la plus diluée (courbe B), pH initial plus élevé et pH au pt Eq. plus bas
- pas d'influence dans la zone tampon
- saut de pH plus petit quand sol. plus diluée (id° au dosage AF/BF)

➤ Choix de l'indicateur coloré

- doit virer en milieu **basique**
- influence de la conc. Af et BF (si trop dilué, il faut utiliser un pH-mètre)

III-3 Neutralisation d'un acide faible (Af) par une base forte (BF)

➤ Effet de la valeur de K_a



- Plus le K_a est élevé (p K_a faible), plus grand est le saut de pH car ΔpK_a plus élevé
- Influence du K_a sur le choix de l'indicateur coloré

Figure 8: Effet de la force de l'acide (titrage de 50 mL d'Af 0,1 M par BF 0,1 M)
(Source : D.A. Skoog et al., 2015)

III-3 Neutralisation d'un acide faible (Af) par une base forte (BF)

❖ Exercice d'application 2

Considérons le titrage de 40 mL d'une solution d'acide cyanhydrique 0,05 M ($pK_a = 9,3$) par une solution d'hydroxyde de potassium 0,1 M.

Quel est le pH au point équivalent?

Quel indicateur coloré conviendrait le mieux pour détecter le point équivalent de ce titrage?

Zone de virage/pH

- | | |
|--|-----------|
| <input type="checkbox"/> Jaune de méthyle | 2,9 - 4 |
| <input type="checkbox"/> Vert de bromocrésol | 3,8 - 5,4 |
| <input type="checkbox"/> Rouge de méthyle | 4,2 - 6,3 |
| <input type="checkbox"/> Jaune d'alizarine | 10 - 12 |
| <input type="checkbox"/> Bleu de bromothymol | 6,2 - 7,6 |

Merci pour votre attention

Dr Marylène CHOLLET-KRUGLER / UFR Pharmacie / Rennes

Mars 2023

UNIVERSITÉ DE
RENNES 1



UFR Pharmacie - Rennes

Une question...
Une précision...
RDV sur le forum acidimétrie

Dr Marylène CHOLLET-KRUGLER / UFR Pharmacie / Rennes

Mars 2023

UNIVERSITÉ DE
RENNES 1



UFR Pharmacie - Rennes