

# UE 8 Pharmacie

## Cours Chimie Analytique

*Dr Marylène CHOLLET-KRUGLER / UFR Pharmacie / Rennes*

*Mars 2023*

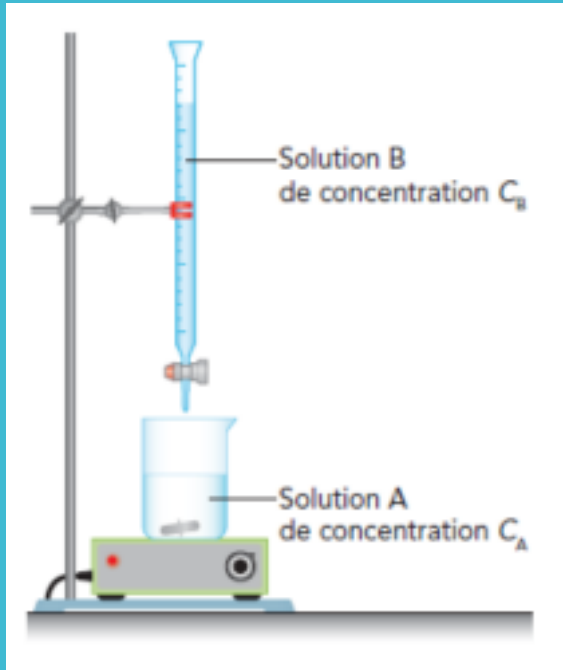
UNIVERSITÉ DE  
RENNES 1



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"**

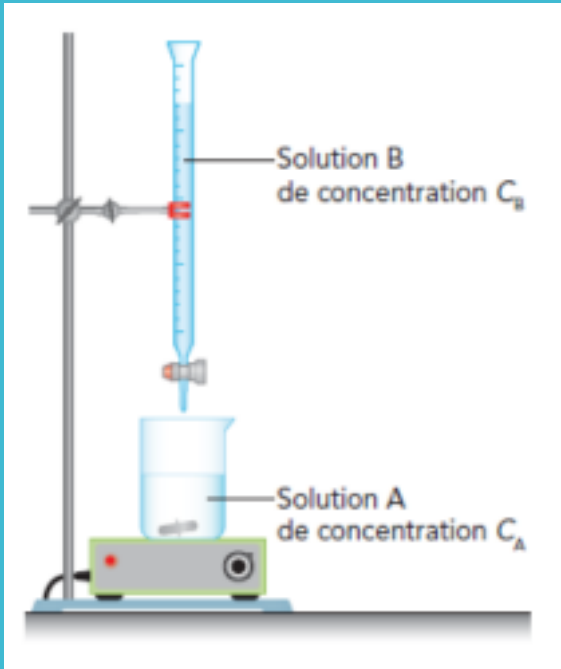
# Cours 1 et 2 : Titrages acide-base en milieu aqueux



- **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



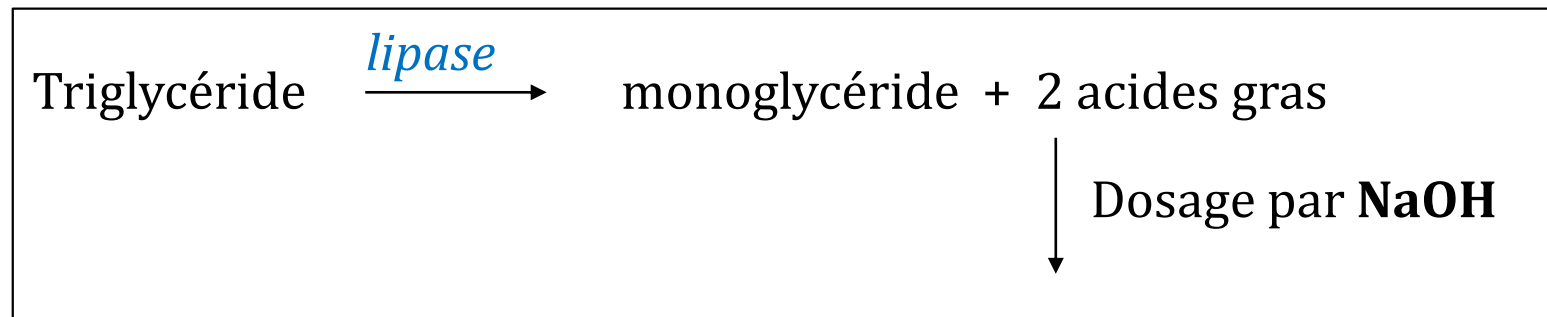
# I- Généralités titrages acide-base

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

*Applications nombreuses:*

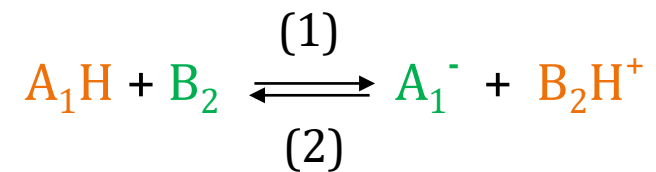
- dosage de médicaments possédant une fonction acido-basique
- en chimie clinique: cinétique d'analyse, suivi de l'avancement de réactions qui produisent ou consomment des ions  $H^+$

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  $B_2H^+/B_2$  ( $pKa_2$ )

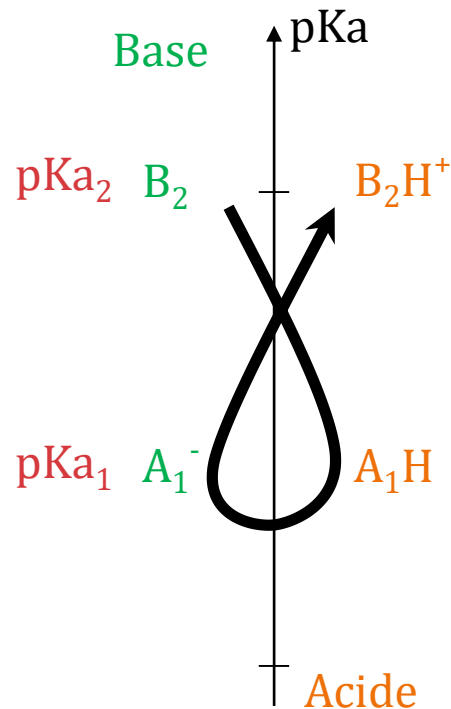
$K$ : constante d'équilibre de la réaction dans le sens (1)

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

# 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:

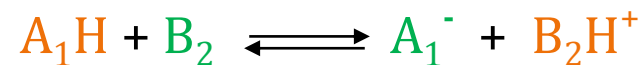


Si  $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4$  : réaction totale, titrage possible



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, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en solution diluée

**BF**: NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub> en solution diluée



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

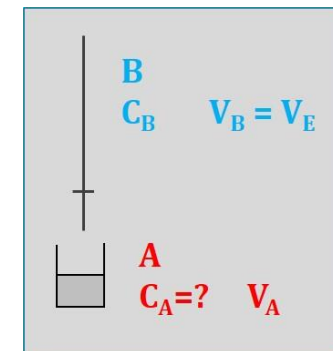


- *Point d'équivalence*: correspond à la neutralisation de l'acide par la base (ou inversement) avec mise en présence de quantités stœchiométriques d'acide et de base



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  $C_9H_8O_4$ .

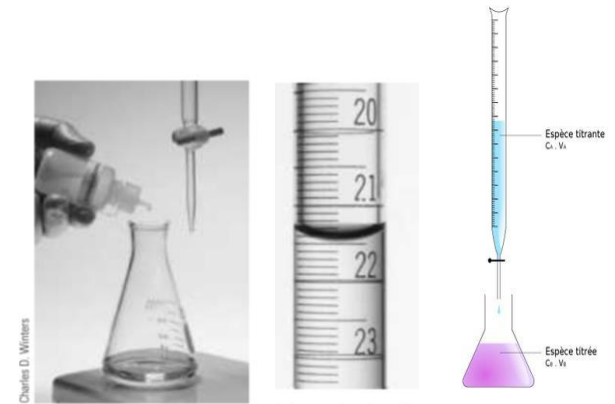


Figure 1 : Titrage en présence d'un indicateur coloré

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



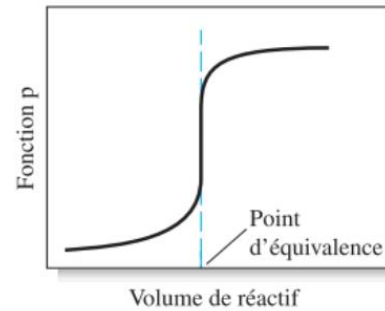
Figure 2 : Titreur automatique METTLER TOLEDO®

# I- Généralités titrages acide-base

**Courbe de titrage, 2 types:**

- pH-mètre : **courbe sigmoïdale**

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

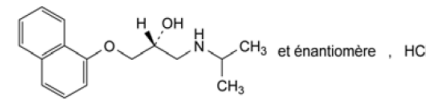


Monographies  
P



01/2020:0568

**PROPRANOLOL  
(CHLORHYDRATE DE)**  
Propranololi hydrochloridum



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

$M_r$  295,8

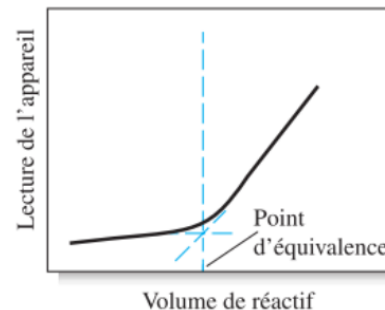
DOSAGE

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

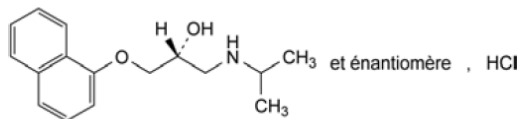
01/2020:0568



Monographies  
P

### PROPRANOLOL (CHLORHYDRATE DE)

Propranololi hydrochloridum



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

$M_r$  295,8

### DOSAGE

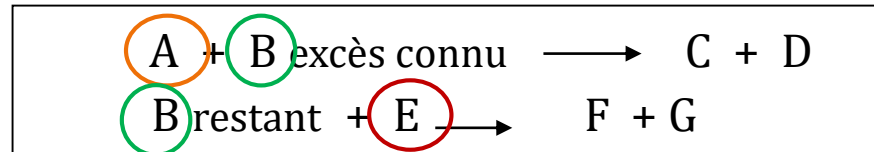
Dissolvez 0,250 g de chlorhydrate de propranolol dans 25 mL d'éthanol à 96 pour cent R. Titrez par hydroxyde de sodium 0,1 M. Déterminez le point de fin de titrage par potentiométrie (2.2.20).

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

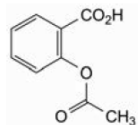
PHARMACOPÉE EUROPÉENNE 10.0

01/2017:0309



### ACÉTYLSALICYLIQUE (ACIDE)

Acidum acetylsalicylicum



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

$M_r$  180,2

### DOSAGE

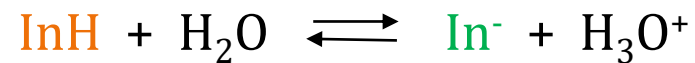
Dans une fiole à bouchon rodé, dissolvez 1,000 g d'acide acétylsalicylique dans 10 mL d'éthanol à 96 pour cent R.

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:



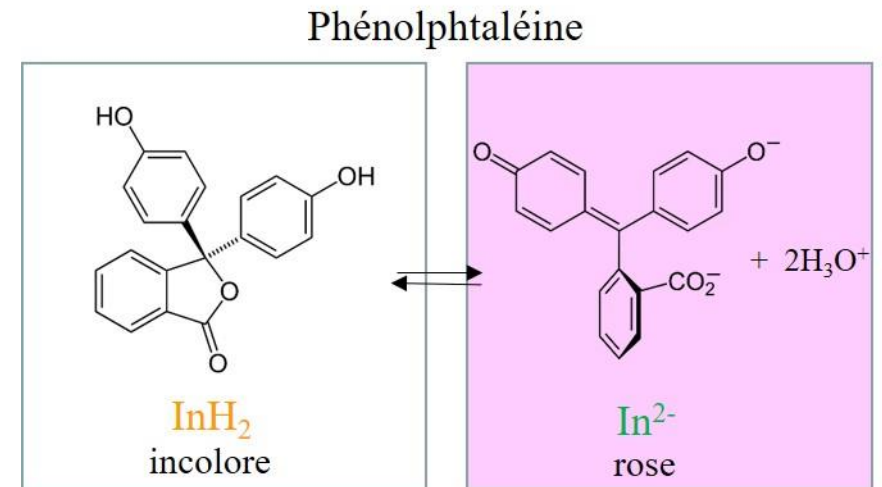
$K_a$  constante d'équilibre 
$$K_a = \frac{(\text{In}^-)(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{InH})}$$

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

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



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



## II- Indicateurs colorés

➤ Echelle de distribution des espèces

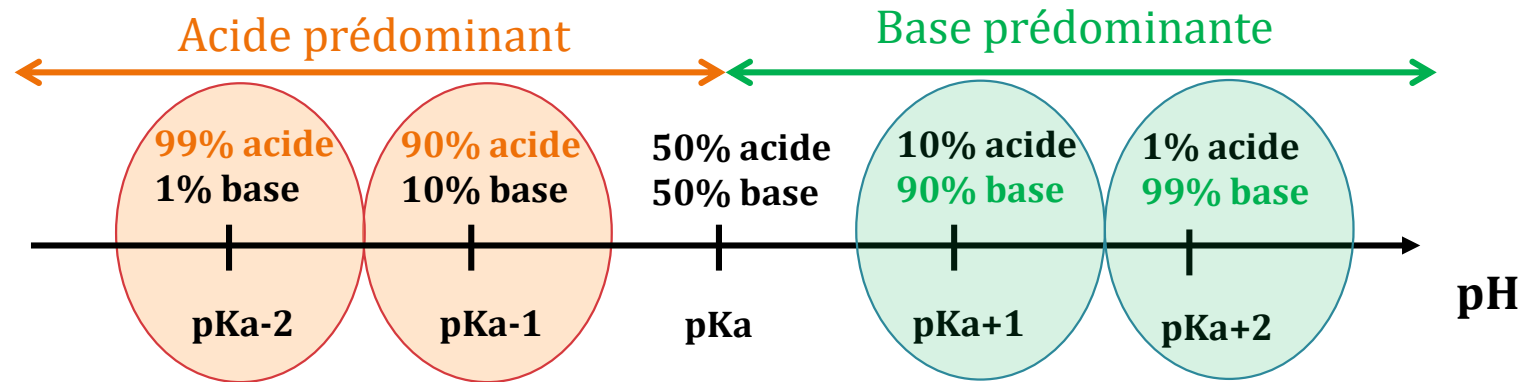


Figure 3 : Echelle distribution des espèces

➤ 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:

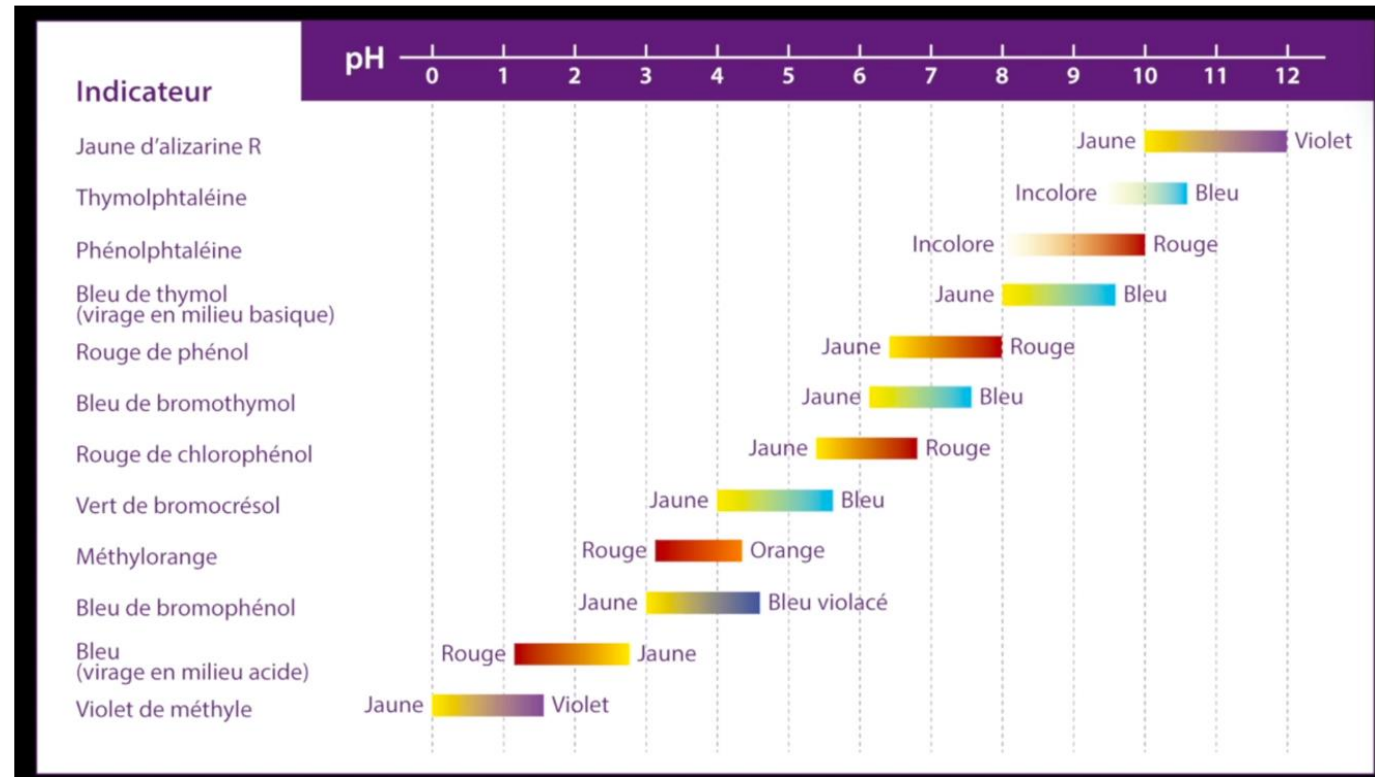
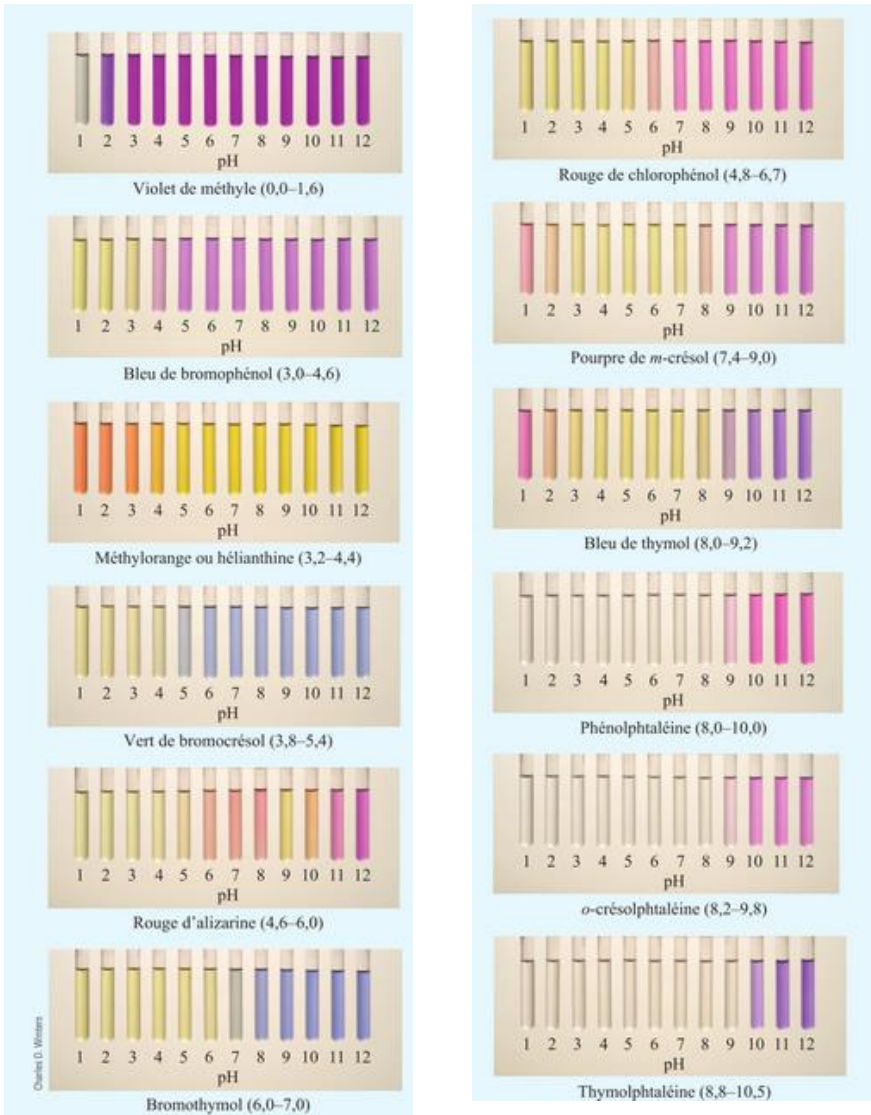
**Tableau 1:** Quelques indicateurs acido-basiques importants  
(Source : D.A. Skoog et al., 2015)

Nom usuel	Zone de virage /pH	pK <sub>a</sub> *	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 <sup>‡</sup>	rouge à jaune
Vert de bromocrésol	3,8–5,4	4,66	jaune à bleu
Rouge de méthyle	4,2–6,3	5,00 <sup>‡</sup>	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: phénolphthaléine      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 :  $C_{\text{ind. max}} = 10\% C_{\text{AF}} \text{ ou } C_{\text{BF}}$

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

- Influence aussi de la  $t^\circ$ , 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.

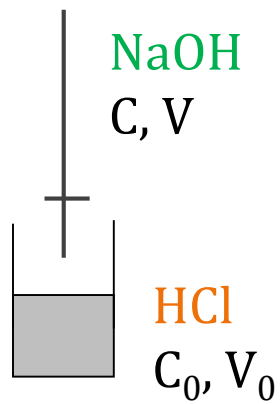


5- Calculer le pH à chaque point

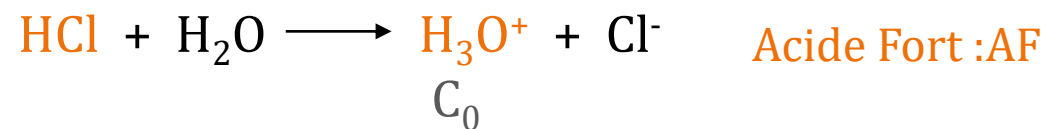
**AF** : Acide Fort  
**Af** : Acide faible  
**BF** : Base forte  
**Bf** : Base faible

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

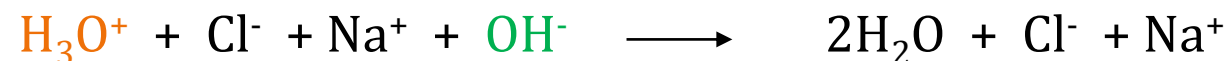
## Exemple : Neutralisation d'HCl par NaOH



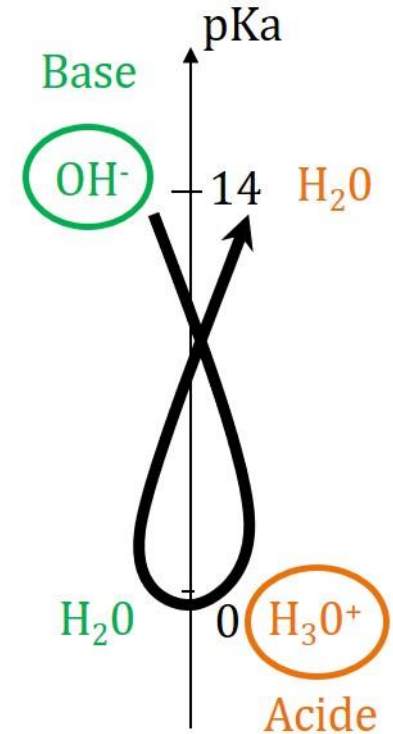
- HCl et NaOH entièrement dissociés dans l'eau :



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



- 4 espèces en solution : H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>



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

## ❖ Equations de la courbe de titrage

Relations à l'équilibre :

$$K_w = (H_3O^+)(OH^-) \quad (1)$$

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

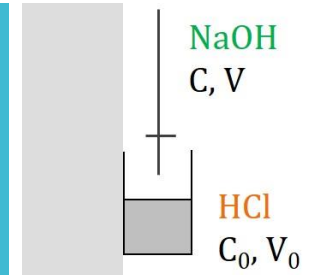
$$[Na^+] = \frac{CV}{V_0 + V} \quad (3)$$

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-] \quad (4)$$

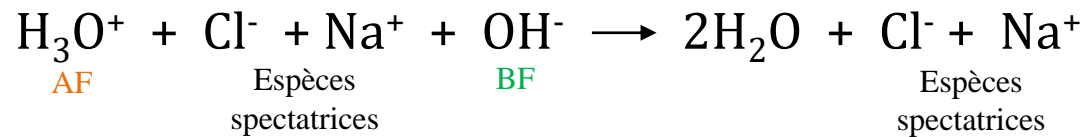
$$\Rightarrow \quad (4) \quad [H_3O^+] + \frac{CV}{V_0 + V} = \frac{K_w}{[H_3O^+]} + \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$$

**Relation valable en tout point du titrage**

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



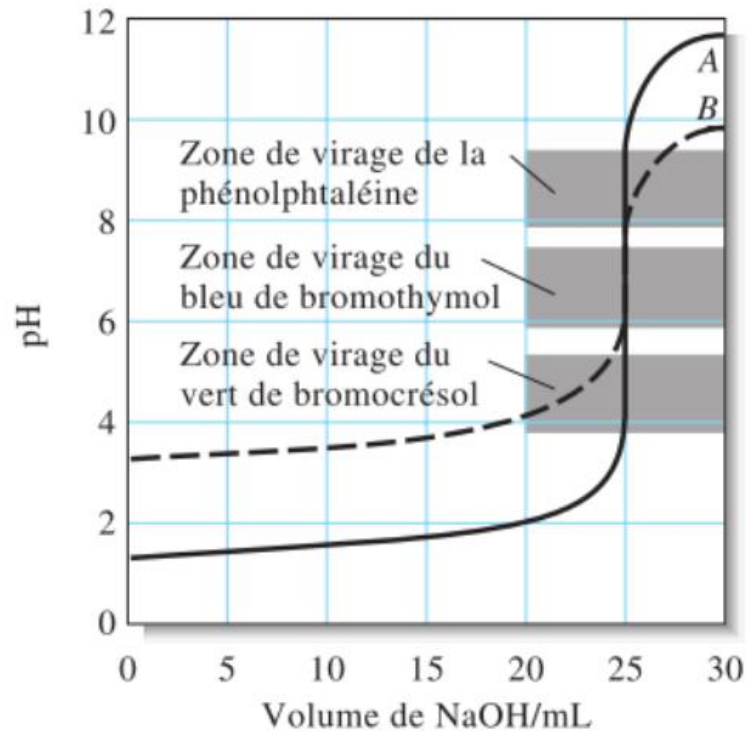
Etude simplifiée (avec  $C_{AF}$  et  $C_{BF} \geq 10^{-5}$  M)



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

# 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
Volume de NaOH/mL	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
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)

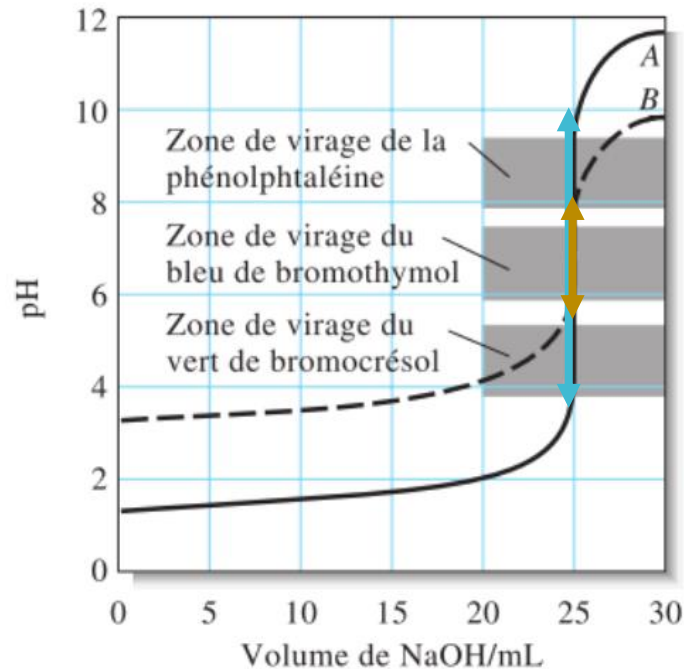


Figure 5

- 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' $\text{HNO}_3$   $5 \cdot 10^{-3}$  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



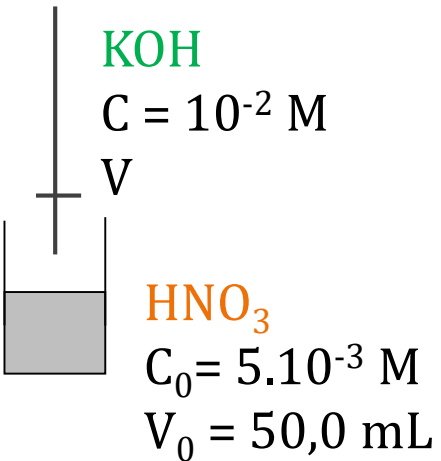
4- En déduire les espèces présentes après ajout de différents volumes de réactif

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

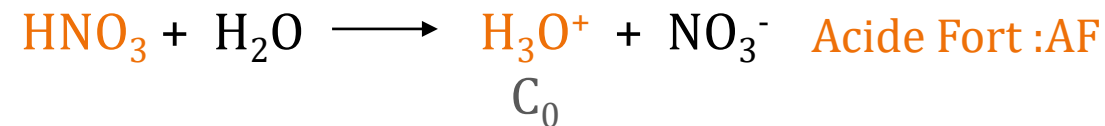


5- Calculer le pH à chaque point

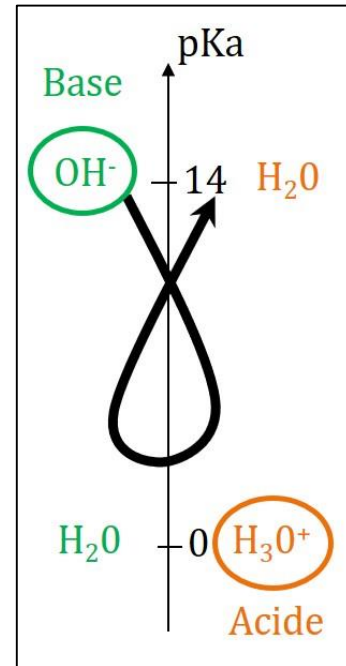
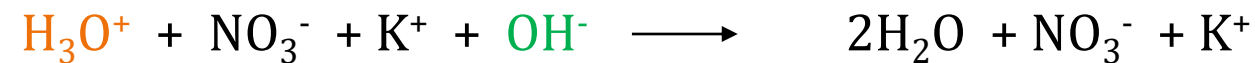
# III-1 Neutralisation d'un acide fort (AF) par une base forte (BF)



1- HNO<sub>3</sub> et KOH entièrement dissociés dans l'eau :



2- Réaction de neutralisation

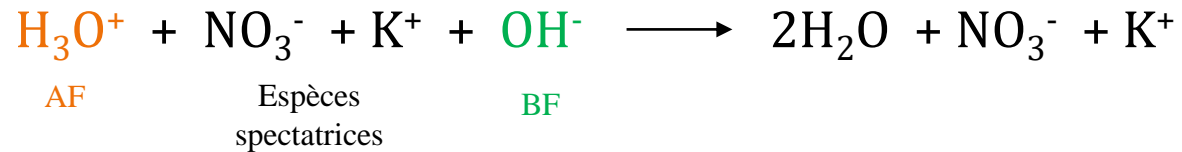
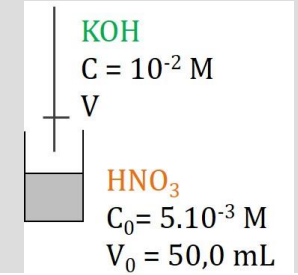


3- Calcul du  $V_E$

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

$$\frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$$

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

$$\frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V}$$

V = 25,1 mL

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

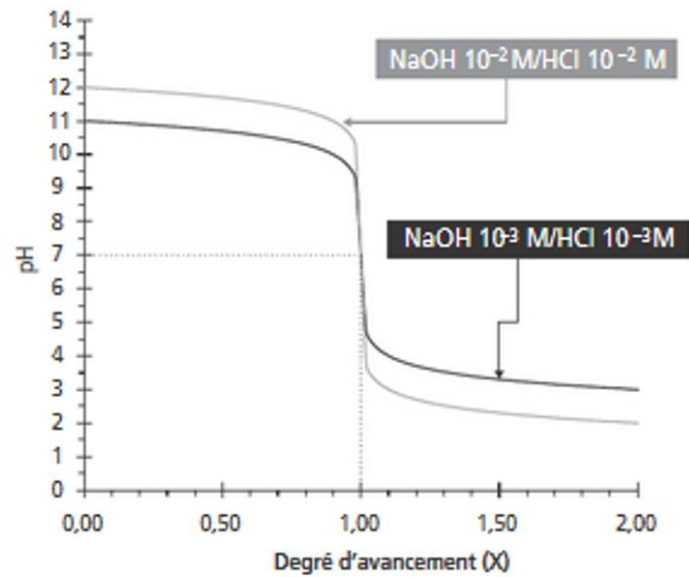
pH = **9,1**

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:

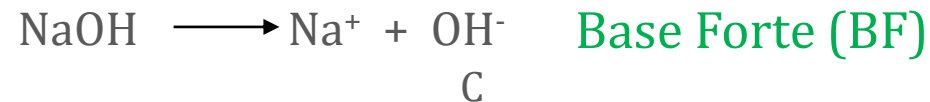


**Figure 6:** Courbe neutralisation NaOH/HCl  
(Source : M. Guernet et al., 2006)

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

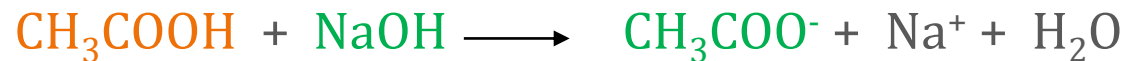
Exemple : Neutralisation de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pK}_a = 4,8$ ) par  $\text{NaOH}$

- $\text{NaOH}$  entièrement dissociée dans l'eau :

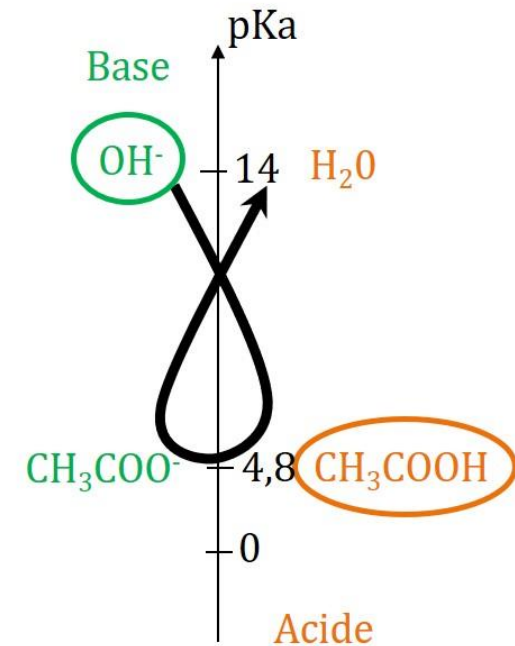
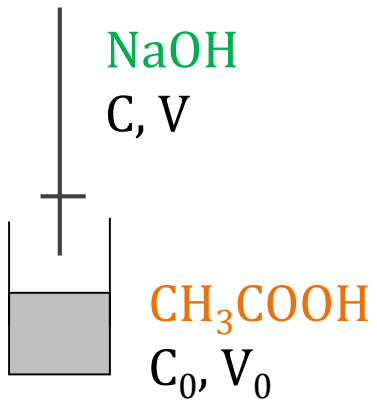


- $\text{CH}_3\text{COOH}$  : Acide faible (Af)

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



- 5 espèces en solution :  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$



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

## ❖ Equations de la courbe de titrage

Relations à l'équilibre :

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

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

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

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

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

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

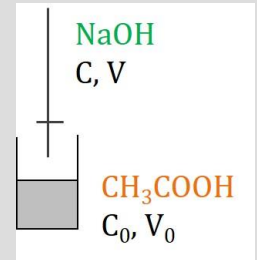
$$\Rightarrow (5) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{CV}{V_0 + V} = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \underbrace{\frac{K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}}_{\text{}} \times \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$$



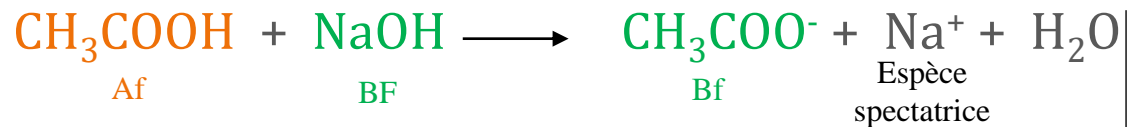
- Relation valable en tout point du titrage

- 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  $C_{\text{BF}} \geq 10^{-5} \text{ M}$ )

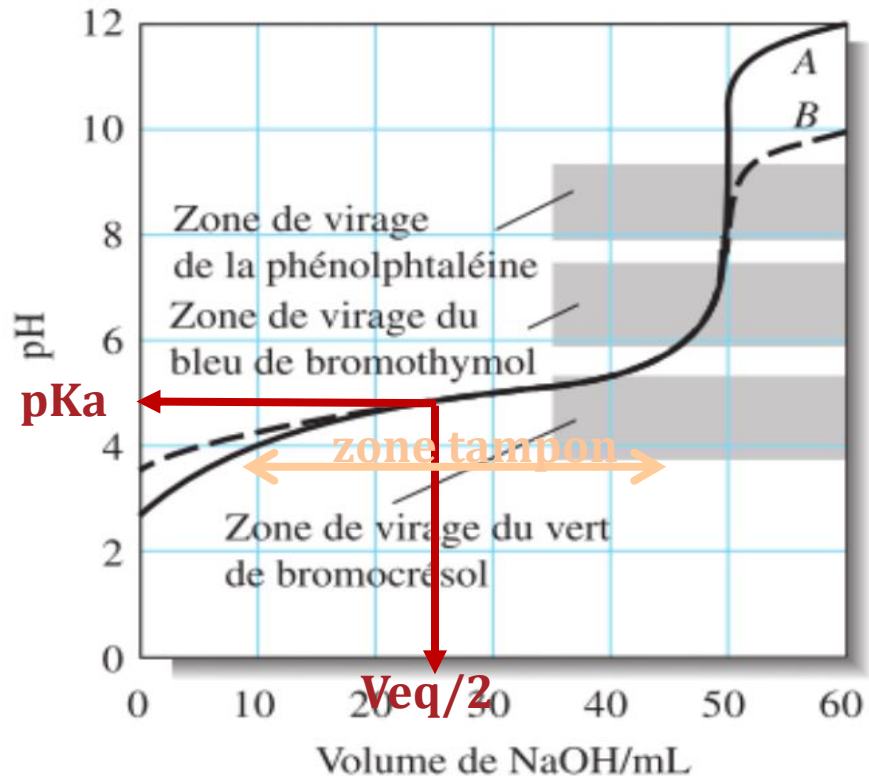


## Bilan

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

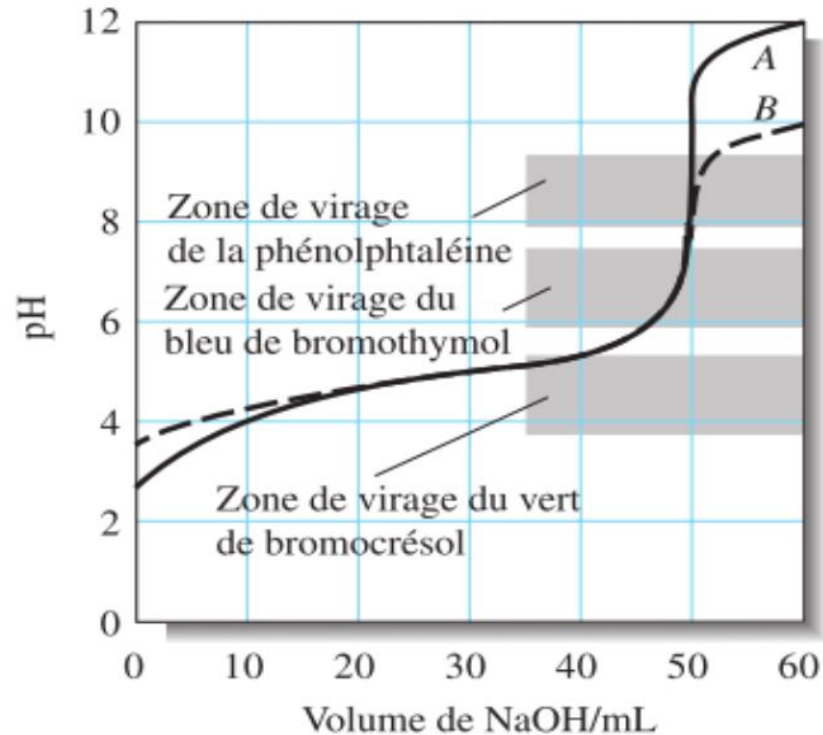
➤ **Zone tampon** pour  $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$  : faible variation du pH (ici entre pH 3,8 et 5,8)

➤ **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

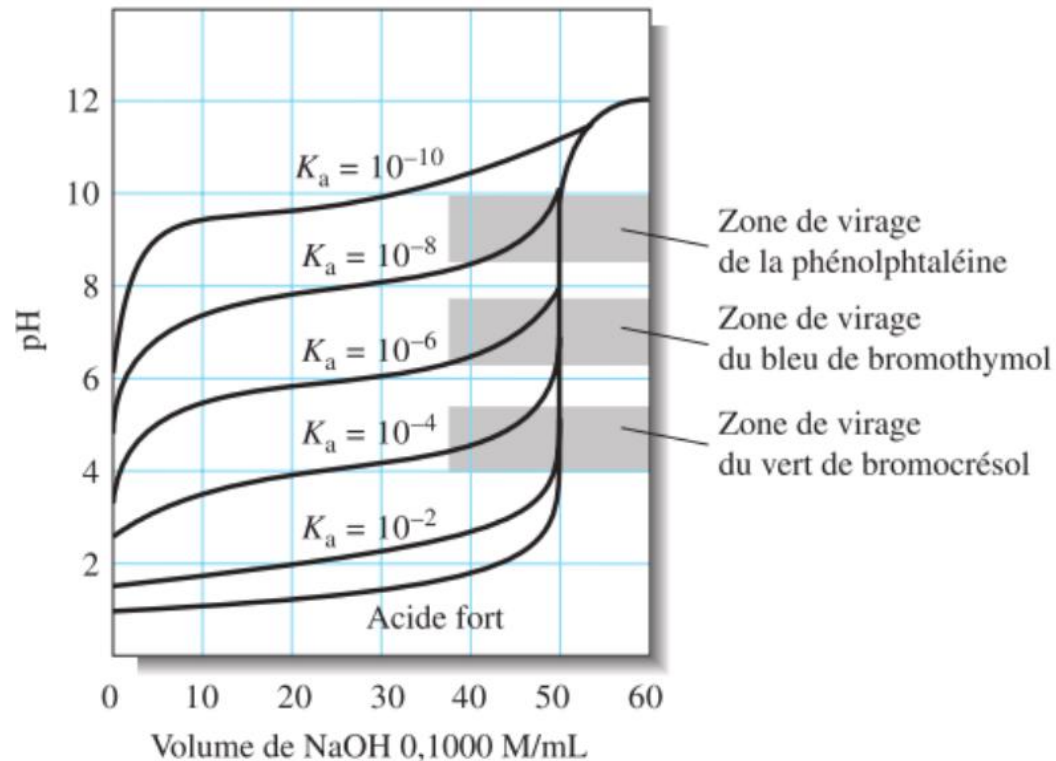
- pour sol. la plus diluée (courbe B), pH initial plus élevé et pH au pt Eq. plus bas
- pas d'influence dans la zone tampon
- saut de pH plus petit quand sol. plus diluée (id° au dosage AF/BF)

## ➤ 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  $\Delta pK_a$  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*

