

# UE 8 Pharmacie

## Cours Chimie Analytique

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

*Mars 2023*

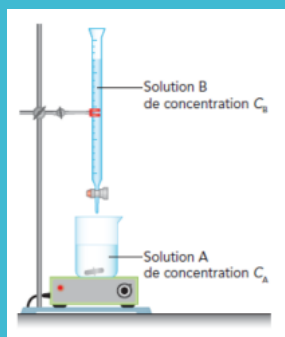
UNIVERSITÉ DE  
RENNES 1



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

3

### 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?

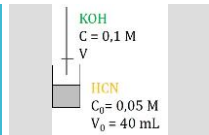
Quel indicateur coloré conviendrait le mieux pour détecter le point équivalent de ce titrage?

#### Zone de virage/pH

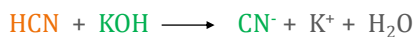
- |  |           |
|--|-----------|
| <input type="checkbox"/> Jaune de méthyle    | 2,9 - 4   |
| <input type="checkbox"/> Vert de bromocrésol | 3,8 - 5,4 |
| <input type="checkbox"/> Rouge de méthyle    | 4,2 - 6,3 |
| <input type="checkbox"/> Jaune d'alizarine   | 10 - 12   |
| <input type="checkbox"/>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

4

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



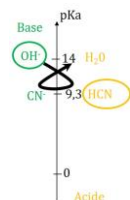
- Réaction de neutralisation



- Calcul du  $V_E$

A l'équivalence:  $\frac{n(\text{HCN})}{1} = \frac{n(\text{KOH})}{1} \Rightarrow C_0 \times V_0 = C \times V_E$

$$V_E = \frac{C_0 \times V_0}{C} = \frac{0,05 \times 40 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,020 \text{ L} = 20 \text{ mL}$$



	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 checked="" type="checkbox"/> Jaune d'alizarine	10 - 12
<input type="checkbox"/> Bleu de bromothymol	6,2 - 7,6

- Calcul du pH à l'équivalence

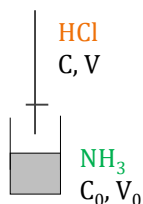
pH d'une **base faible**:  $pH = 7 + \frac{1}{2}pKa + \frac{1}{2}\log\left(\frac{C_0V_0}{V_0 + V}\right) = 7 + \frac{1}{2} \times 9,3 + \frac{1}{2}\log\left(\frac{0,05 \times 40}{40 + 20}\right) = 10,91$

Virage de l'indicateur en milieu **basique**

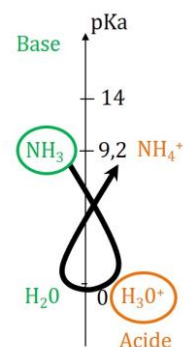
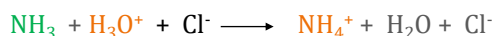
5

### III-4 Neutralisation d'une base faible (Bf) par un acide fort (AF)

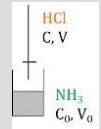
**Ex : Neutralisation de  $\text{NH}_3$  ( $pKa = 9,2$ ) par HCl**



- HCl : acide fort (AF)
- $\text{NH}_3$  : Base faible (Bf)
- Réaction neutralisation totale  $\Delta pKa = 9,2 - 0 = 9,2 \geq 4$



## III-4 Neutralisation d'une base faible (Bf) par un acide fort (AF)



➤ Titrage symétrique au dosage Af/BF (avec  $C_{AF} \geq 10^{-5} \text{ M}$  et  $B \gg BH^+$ )

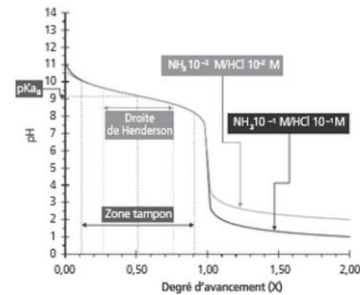
- Au point initial: **solution base faible**  avec formule simplifiée: vérifier  $[OH^-] \geq 10 [H_3O^+]$  et  $pH \geq pKa + 1$

- Avant point d'équivalence : **solution tampon**

- Au point de demi-équivalence : **pH = pKa**

- Au point d'équivalence : **solution acide faible**

- Après point d'équivalence : **solution acide fort**



**Figure 9:** Courbe neutralisation  $NH_3/HCl$   
Source : M. Guernet et al., 2006.

➤ Utilisation d'un indicateur coloré qui vire en milieu **acide**

7

## III-4 Neutralisation d'une base faible (Bf) par un acide fort (AF)

### ❖ Exercice d'application 3

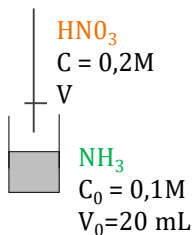
Une solution contenant 20 mL d'ammoniac 0,1 M ( $pKa = 9,2$ ) est dosée par une solution d'acide nitrique 0,2 M.

- Calculer le pH des solutions obtenues après addition de : 0,0; 2,5; 5,0; 9,5; 10; 10,5 et 15 mL d'acide nitrique.
- Parmi les indicateurs colorés suivant, quel est celui qui conviendrait le mieux pour détecter le point équivalent?

	Zone de virage/pH
<input type="checkbox"/> Phénolphtaléine	8,3 - 10
<input type="checkbox"/> Rouge de phénol	6,8 - 8,4
<input type="checkbox"/> Bleu de bromothymol	6,2 - 7,6
<input type="checkbox"/> Bleu de thymol	1,2 - 2,8 et 8 - 9,6
<input type="checkbox"/> Rouge de méthyle	4,2 - 6,3

8

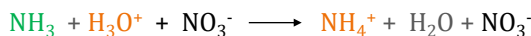
## III-4 Neutralisation d'une base faible (Bf) par un acide fort (AF)



1-  $\text{HNO}_3$  : acide fort (AF)

$\text{NH}_3$  : Base faible (Bf)

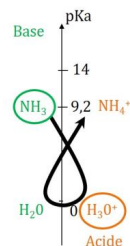
2- Réaction neutralisation:



3- Calcul du  $V_E$

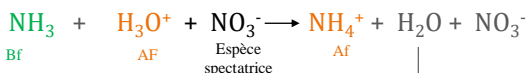
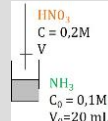
A l'équivalence:  $\frac{n(\text{NH}_3)}{1} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{1} \Rightarrow C_0 \times V_0 = C \times V_E$

$$V_E = \frac{C_0 \times V_0}{C} = \frac{0,1 \times 20 \cdot 10^{-3}}{0,2} = 0,010\text{ L} = 10\text{ mL}$$




9

## III-4 Neutralisation d'une base faible (Bf) par un acide fort (AF)



Bilan

<b>Etat initial</b>	$C_0 = 0,1$	0	0	$pH = 7 + \frac{1}{2} \times 9,2 + \frac{1}{2} \log(0,1) = 11,1$	 $[\text{OH}^-] \geq 10 [\text{H}_3\text{O}^+]$ $pH \geq pKa + 1 = 10,2$
<b>Avant pt Eq.</b>	$\frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$	0	$\frac{CV}{V_0 + V}$	$V = 2,5\text{ mL}$ $pH = pKa + \log\left(\frac{C_0 V_0 - CV}{CV}\right) = 9,2 + \log\left(\frac{0,1 \times 20 - 0,2 \times 2,5}{0,2 \times 2,5}\right) = 9,7$	
	$V = 2,5\text{ mL}$			$V = 5\text{ mL}$ $pH = pKa = 9,2$	
	$V = 9,5\text{ mL}$			$V = 9,5\text{ mL}$ $pH = 7,9$	
<b>Au pt Eq.</b>	0	0	$\frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$	$pH = \frac{1}{2} pKa - \frac{1}{2} \log\left(\frac{C_0 V_0}{V_0 + V}\right) = \frac{1}{2} \times 9,2 - \frac{1}{2} \log\left(\frac{0,1 \times 20}{20 + 10}\right) = 5,2$	
<b>Après pt Eq.</b>	0	$\frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V}$	$\frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$	$V = 10,5\text{ mL}$ $pH = -\log\left(\frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V}\right) = -\log\left(\frac{0,2 \times 10,5 - 0,1 \times 20}{20 + 10,5}\right) = 2,5$	
	$V = 10,5\text{ mL}$			$V = 15\text{ mL}$ $pH = 1,5$	

## III-4 Neutralisation d'une base faible (Bf) par un acide fort (AF)

2) indicateur coloré?

A l'équivalence : pH = 5,2

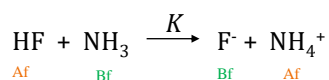
	Zone de virage/pH
<input type="checkbox"/> Phénolphtaléine	8,3 - 10
<input type="checkbox"/> Rouge de phénol	6,8 - 8,4
<input type="checkbox"/> Bleu de bromothymol	6,2 - 7,6
<input type="checkbox"/> Bleu de thymol	1,2 - 2,8 et 8 - 9,6
<input checked="" type="checkbox"/> Rouge de méthyle	4,2 - 6,3

11

## III-5 Neutralisation d'un acide faible (Af) par une base faible (Bf)

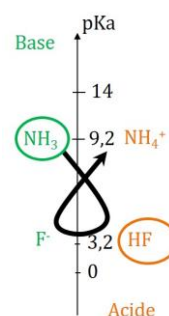
**Ex : Neutralisation HF (pKa<sub>1</sub> = 3,2) par NH<sub>3</sub> (pKa<sub>2</sub> = 9,2)**

➤ Réaction suffisamment déplacée vers la droite car  $\Delta pKa \geq 4$



➤ Au pt Eq. : mélange Af et Bf à la même concentration soit  $pH = \frac{1}{2}(pka_1 + pka_2)$  (ici = 6,2)

➤ Dosage peu courant



12

## III-6 Neutralisation d'un mélange d'acides par une base forte (BF)

### ❖ Mélange d'acides forts AF

Soit le mélange de 2 acides forts AF1 ( $C_{AF1}$ ) + AF2 ( $C_{AF2}$ ) dosés par une base forte :

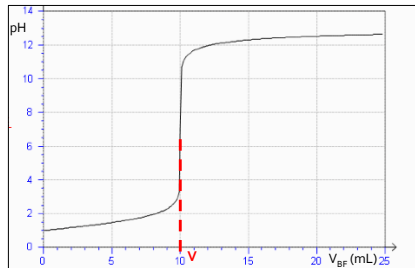
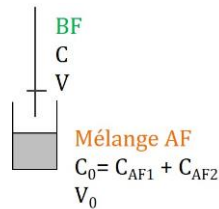


Figure 10: Courbe neutralisation mélange acides forts/BF



- 1 seul saut de pH car impossible de doser séparément les AF : courbe de neutralisation identique à celle d'un AF avec  $C_0 = C_{AF1} + C_{AF2}$

$$V = V_E \text{ pour le dosage de } AF_1 + AF_2$$

13

## III-6 Neutralisation d'un mélange d'acides par une base forte (BF)

### ❖ Mélange d'acides faibles Af ( $pK_a \leq 10$ )

Soit le mélange de 2 acides faibles Af<sub>1</sub> ( $C_{Af1}$ ,  $pK_{a1}$ ) + Af<sub>2</sub> ( $C_{Af2}$ ,  $pK_{a2}$ ) dosés par une base forte :

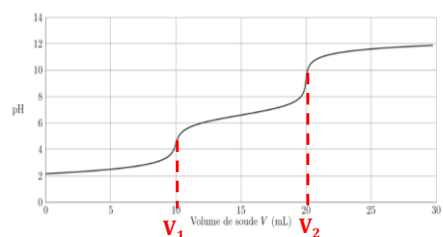
- si  $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4$  : 2 sauts de pH

↪ **Dosage séquentiel**, c'est l'acide le plus fort des deux qui est titré en premier soit Af<sub>1</sub> (quelque soit sa concentration) puis Af<sub>2</sub>

$$V_1 = V_E \text{ pour le dosage de } Af_1$$

$$V_2 = V_E \text{ pour le dosage de } Af_1 + Af_2$$

$$V_2 - V_1 = V_E \text{ pour le dosage de } Af_2$$



Figures 11: Courbe neutralisation mélange acides faibles ( $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4$ ) /BF

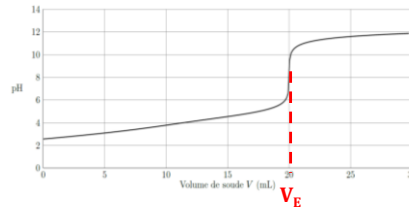
Ex : Dosage mélange  $CH_3COOH$  ( $CH_3COOH/CH_3COO^-$   $pK_a = 4,8$ ) +  $H_3BO_3$  ( $H_3BO_3/B(OH)_4^-$   $pK_a = 9,2$ ) par NaOH 14

## III-6 Neutralisation d'un mélange d'acides par une base forte (BF)

- si  $pK_{a_2} - pK_{a_1} < 4$  : 1 saut de pH



**Pas de dosage séquentiel**, dosages des 2 acides faibles avec  $V_E$  = vol de BF au point d'équivalence



Figures 12: Courbe neutralisation mélange acides faibles ( $pK_{a_2} - pK_{a_1} < 4$ ) / BF

- ❖ Mélange d'acides fort AF et faible Af ( $4 \leq pK_a \leq 10$ )
  - 2 sauts de pH avec AF dosé en premier
- ❖ Mélange d'acides fort AF et faible Af ( $0 \leq pK_a \leq 4$ )
  - 1 saut de pH avec les 2 acides dosés en même temps

15

## III-6 Neutralisation d'un mélange d'acides par une base forte (BF)

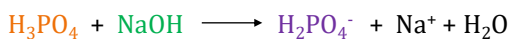
### ❖ Polyacide

- Raisonement identique sachant qu'un polyacide est un **mélange d'acides fort et faible ou un mélange d'acides faibles à la même conc.**

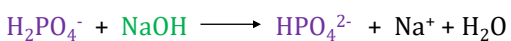
**Ex : acide phosphorique  $H_3PO_4$  : triacide faible**

$$pK_{a_1} = 2,1 \text{ (} H_3PO_4 / H_2PO_4^- \text{)} \quad pK_{a_2} = 7,2 \text{ (} H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} \text{)} \quad pK_{a_3} = 12,4 \text{ (} HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} \text{)}$$

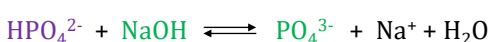
- Réactions de dosage  $H_3PO_4/NaOH$



$$pK_{a_{NaOH}} - pK_{a_1} = 12,9 \text{ Réaction totale}$$



$$pK_{a_{NaOH}} - pK_{a_2} = 6,8 \text{ Réaction totale}$$



$$pK_{a_{NaOH}} - pK_{a_3} = 1,6 < 4 \text{ Réaction équilibrée}$$

et  $pK_{a_2} - pK_{a_1} = 5,1 \geq 4$  ➡ 2 sauts de pH correspondant au dosage des 2 premières acidités

16



## III-6 Neutralisation d'un mélange d'acides par une base forte (BF)

➤ Courbe de neutralisation  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaOH}$ :

$\text{pK}_{a1} = 2,1$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ )       $\text{pK}_{a2} = 7,2$  ( $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ )       $\text{pK}_{a3} = 12,4$  ( $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ )

La neutralisation commence par l'acide le plus fort soit l'acide avec le  $\text{pK}_a$  le plus faible

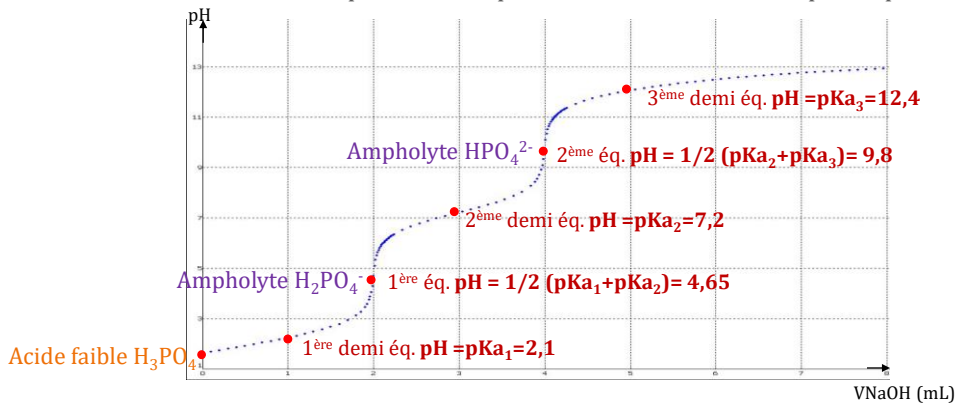


Figure 13: Courbe neutralisation  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaOH}$

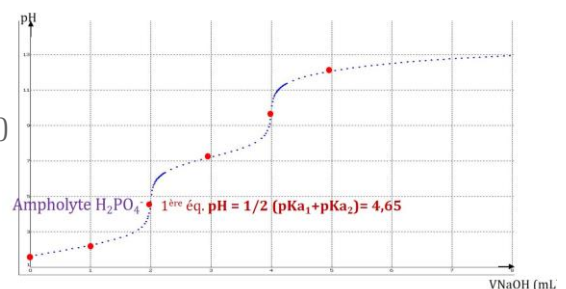
17

## III-6 Neutralisation d'un mélange d'acides par une base forte (BF)

❖ **Exercice d'application 4** (concours QCM 2022)

L'acide phosphorique est un triacide de  $\text{pK}_a$  successifs :  $\text{pK}_{a1} = 2,1$  ;  $\text{pK}_{a2} = 7,2$  ;  $\text{pK}_{a3} = 12,4$ . Quel(s) indicateur(s) coloré(s) conviendrait (aient) le mieux pour objectiver le premier point équivalent du titrage de l'acide phosphorique par  $\text{NaOH}$ ?

- A Vert de bromocrésol (pH zone de virage : 3,8 – 5,4)
- B Rouge de méthyle (pH zone de virage : 4,2 – 6,3)
- C Bleu de Thymol (pH zones de virage : 1,2 - 2,8 et 8 - 9,6)
- D Bleu de bromothymol (pH zone de virage 6,2 - 7,6)
- E Toutes les propositions précédentes sont fausses



18

## III-7 Neutralisation d'un mélange de bases par un acide fort (AF)

### ❖ Mélange de bases fortes BF

1 seul saut de pH car impossible de doser séparément les BF : courbe de neutralisation identique à celle d'une BF avec  $C_0 = C_{BF1} + C_{BF2} + \dots$

### ❖ Mélange d'une base forte BF et d'une base faible Bf ( $4 \leq pKa \leq 10$ )

2 sauts de pH avec BF dosée en premier

### ❖ Mélange de bases faibles Bf et polybases

Cas comparable à celui d'un mélange d'acides faibles

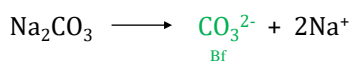
Mélange 2 bases faibles Bf<sub>1</sub> ( $C_{Bf1}$ ,  $pKa_1$ ) + Bf<sub>2</sub> ( $C_{Bf2}$ ,  $pKa_2$ ) / AF

- si  $pKa_2 - pKa_1 \geq 4$  : 2 sauts de pH, neutralisation commence par la base la plus forte soit la base avec le pKa le plus élevé
- si  $pKa_2 - pKa_1 < 4$  : 1 saut de pH

19

## III-7 Neutralisation d'un mélange de bases par un acide fort (AF)

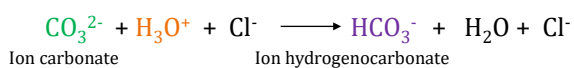
### Ex : Carbonate de sodium $Na_2CO_3$ : dibase faible



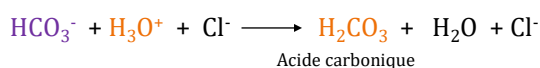
$$pKa_1 = 6,3 \text{ (H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-)$$

$$\text{et } pKa_2 = 10,3 \text{ (HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-})$$

### ➤ Réactions de dosage $Na_2CO_3 / HCl$



$$pKa_2 - pKa_{HCl} = 10,3 \text{ Réaction totale}$$

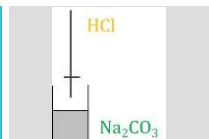


$$pKa_1 - pKa_{HCl} = 6,3 \text{ Réaction totale}$$

et  $pKa_2 - pKa_1 = 4$  ➡ 2 sauts de pH correspondant au dosage des 2 basicités

20

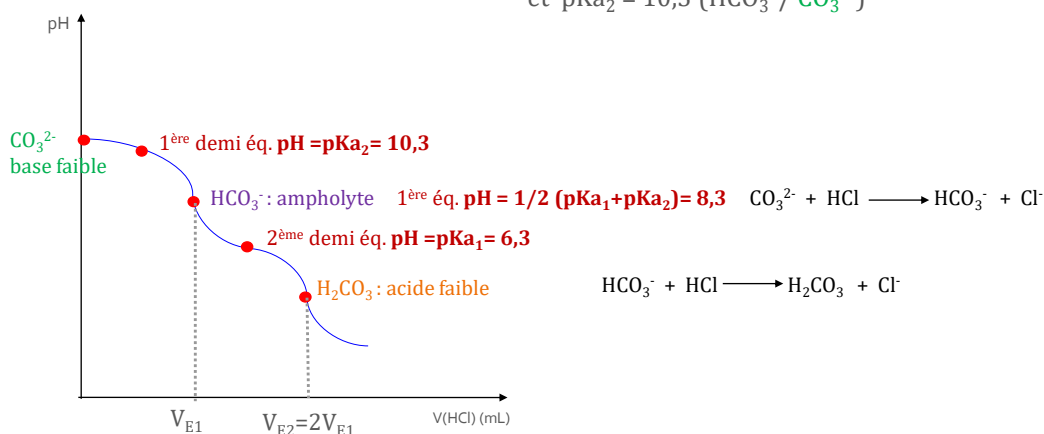
## III-7 Neutralisation d'un mélange de bases par un acide fort (AF)



➤ Courbe de neutralisation  $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{HCl}$

$\text{pKa}_1 = 6,3$  ( $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ )

et  $\text{pKa}_2 = 10,3$  ( $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ )



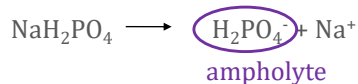
21

## III-8 Neutralisation de composés plurifonctionnels : ampholytes, acides aminés

❖ Ampholytes

➤ Sels d'acide faible et de base faible

Ex : Dihydrogénophosphate de sodium  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$



Couples  $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$      $\text{pKa}_1 = 2,1$   
 $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$          $\text{pKa}_2 = 7,2$

➤  $\text{pH}$  de départ =  $1/2 (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$

➤ En théorie, peuvent être titrés soit par une BF soit par un AF

Cas de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  : en pratique ne peut être dosé que par une BF car

$$\underset{\uparrow}{\text{pKa}_{\text{BF}}} - \text{pKa}_{\text{AF}} = 14 - 7,2 \geq 4 \quad \text{et} \quad \underset{\uparrow}{\text{pKa}_{\text{BF}}} - \text{pKa}_{\text{AF}} = 2,1 - 0 \leq 4$$

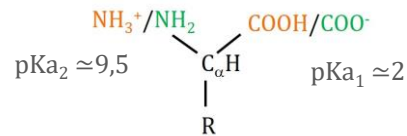
Réaction totale                      Réaction équilibrée

22

## III-8 Neutralisation de composés plurifonctionnels : ampholytes, acides aminés

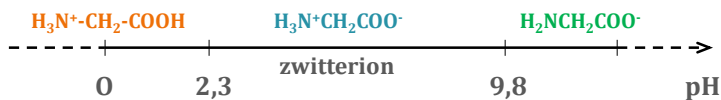
### ❖ Acides aminés

- Contiennent simultanément une fonction acide faible et fonction base faible = espèce amphotère



Ex : Glycine  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$     Couples  $\text{COOH}/\text{CO}_2^-$      $\text{pKa}_1 = 2,3$   
 $\text{H}_3\text{N}^+/\text{NH}_2$      $\text{pKa}_2 = 9,8$

Diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH :



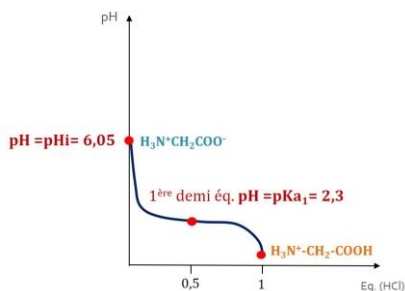
23

## III-8 Neutralisation de composés plurifonctionnels : ampholytes, acides aminés

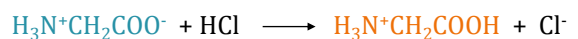
- En solution aqueuse, forme prédominante = **zwitterion**  $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$  :  
 $\text{pHi} = 1/2 (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) = 6,05$

- Titrage possible soit par une BF soit par un AF

### ❖ Courbe de neutralisation glycine /HCl



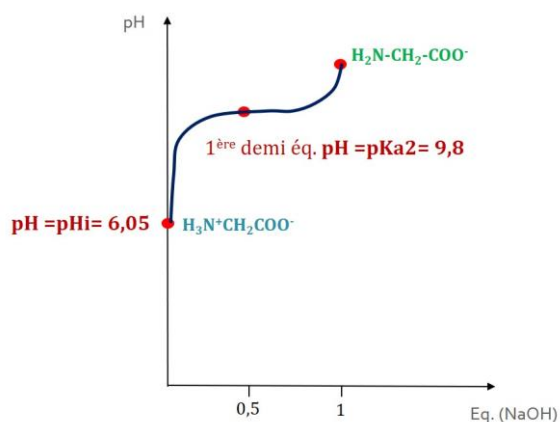
Réaction de titrage glycine /HCl :



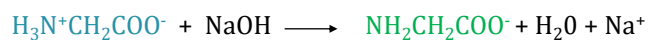
24

## III-8 Neutralisation de composés plurifonctionnels : ampholytes, acides aminés

❖ Courbe de neutralisation glycine /NaOH



Réaction de titrage glycine /NaOH :



25

## Bibliographie

-M. Guernet, E. Guernet, C. Herrenknecht-Trottman, *Chimie Analytique – Equilibres en solution*, Ed Dunod, Paris, 2006.

- J.L. Brisset *et al.*, *Chimie analytique en solution*, Ed. Tec & Doc, Paris, 2005.

- D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, Crouch, *Chimie Analytique*, 3<sup>ème</sup> édition, Ed De Boeck Université, Bruxelles 2015.

26

## Bilan

- 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

27

## TD Titrages acide-base

### ❖ Exercice 1

Donner pour les titrages en solutions aqueuses suivants le nombre de brusques variations de pH utilisables pour un titrage :

a) titrage d'une solution de dichloroacétate de sodium par une solution d'acide chlorhydrique.

$$pK_a(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = 1,3$$

b) titrage d'une solution d'acide arsenique  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  par une solution d'hydroxyde de sodium.

$$pK_{a1}(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 2,2 \quad pK_{a2}(\text{H}_2\text{AsO}_4^-) = 7,0 \quad pK_{a3}(\text{HAsO}_4^{2-}) = 11,5$$

c) titrage d'une solution d'éthylamine par une solution d'acide chlorhydrique.

$$pK_a(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+) = 10,7$$

d) titrage d'une solution de phosphate disodique par une solution d'hydroxyde de sodium.

$$pK_{a2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,2 \quad pK_{a3}(\text{HPO}_4^{2-}) = 12,4$$

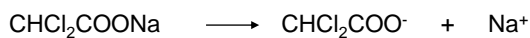
e) titrage d'une solution d'acide adipique par une solution d'hydroxyde de sodium.

$$\text{acide adipique : HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH} \quad pK_{a1} = 4,4 \quad pK_{a2} = 5,4$$

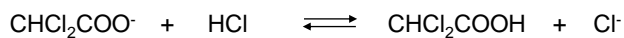
28

## Exercice 1

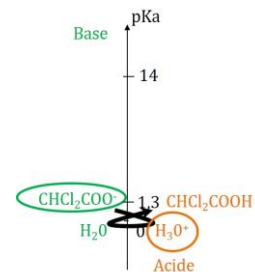
a) Dichloroacétate de sodium  $\text{CHCl}_2\text{COONa}$  /  $\text{HCl}$   $\text{pK}_a(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = 1,3$



Réaction de dosage :



$$\Delta\text{pK}_a = 1,3 - 0 = 1,3 < 4 \quad \Rightarrow \quad \text{pas de brusque variation de pH}$$

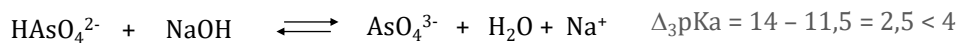
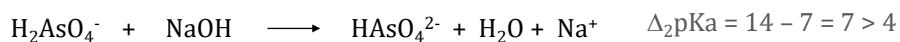
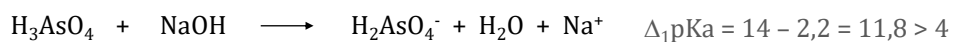


29

## Exercice 1

b)  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  /  $\text{NaOH}$   $\text{pK}_{a1}(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 2,2$   $\text{pK}_{a2}(\text{H}_2\text{AsO}_4^-) = 7,0$   $\text{pK}_{a3}(\text{HAsO}_4^{2-}) = 11,5$

Réactions de dosage :



$$\Delta_1\text{pK}_a \text{ et } \Delta_2\text{pK}_a > 4 \quad \text{et} \quad \text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1} = 7 - 2,2 = 4,8 > 4$$

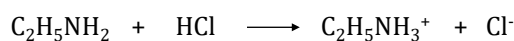
$\Rightarrow$  2 brusques variations de pH

30

## Exercice 1

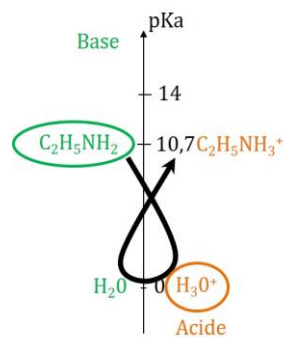
c) éthylamine  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 / \text{HCl}$        $\text{pKa} (\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+) = 10,7$

Réaction de dosage :



$$\Delta\text{pKa} = 10,7 - 0 = 10,7 > 4$$

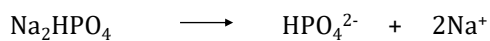
➔ **1 brusque variation de pH**



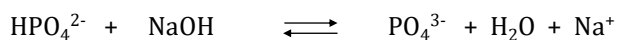
31

## Exercice 1

d) phosphate disodique  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaOH}$        $\text{pKa}_2 = 7,2 (\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-})$        $\text{pKa}_3 = 12,4 (\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-})$

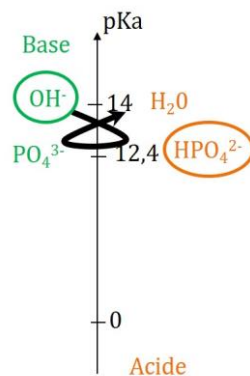


Réaction de dosage :



$$\Delta\text{pKa} = 14 - 12,4 = 1,6 < 4$$

➔ **pas de brusque variation de pH**



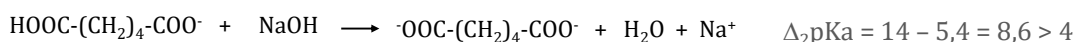
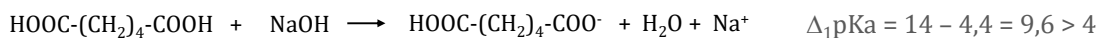
32



## Exercice 1

e) acide adipique  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} / \text{NaOH}$        $\text{pKa}_1 = 4,4$        $\text{pKa}_2 = 5,4$

Réactions de dosage :



$\Delta_1\text{pKa}$  et  $\Delta_2\text{pKa} > 4$  **mais**  $\text{pKa}_2 - \text{pKa}_1 = 5,4 - 4,4 = 1 < 4$

➔ **1 seule brusque variation de pH**

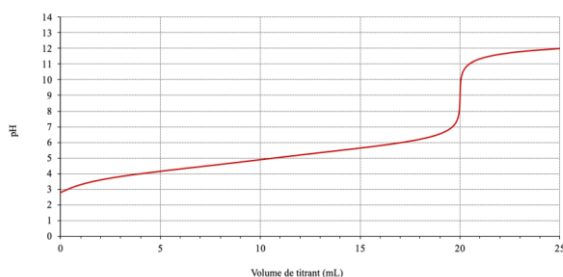
Soit réaction de dosage:



33

## Exercice 2 (concours QCM 2021)

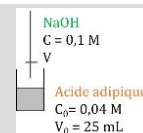
Considérons la courbe de titrage d'une solution aqueuse d'acide adipique  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$  ( $\text{pKa}_1 = 4,4$  et  $\text{pKa}_2 = 5,4$  ;  $C_0 = 0,04 \text{ M}$  ;  $V_0 = 25 \text{ mL}$ ) par une solution aqueuse de  $\text{NaOH}$  ( $C = 0,1 \text{ M}$  ;  $V$ )



- A Le saut de pH observé correspond à la neutralisation des deux protons acides.
- B Le premier saut n'est pas détectable car les  $\text{pKa}_1$  et  $\text{pKa}_2$  de cet acide sont trop proches
- C La relation à l'équivalence est :  $CV = 2C_0V_0$
- D La relation à l'équivalence est  $C_0V_0 = 2CV$
- E Toutes les propositions précédentes sont fausses

34

## Exercice 2 (concours QCM 2021)



➤ Réaction de dosage



A l'équivalence: 
$$\frac{n_{(\text{Ac. Adip.})}}{1} = \frac{n_{(\text{NaOH})}}{2} \Rightarrow C_0 \times V_0 = \frac{C \times V}{2}$$

- A Le saut de pH observé correspond à la neutralisation des deux protons acides.
- B Le premier saut n'est pas détectable car les pKa<sub>1</sub> et pKa<sub>2</sub> de cet acide sont trop proches
- C La relation à l'équivalence est : CV = 2C<sub>0</sub>V<sub>0</sub>
- D La relation à l'équivalence est C<sub>0</sub>V<sub>0</sub>=2CV
- E Toutes les propositions précédentes sont fausses

35

## Exercice 3

40 mL d'hydroxyde de sodium 0,1M sont neutralisés par 20 mL d'une solution d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Calculer la concentration en acide sulfurique.

pKa (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)= 0      pKa (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>)= 1,9

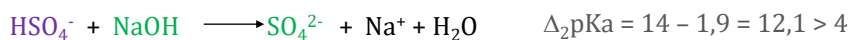
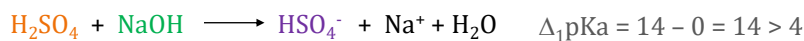
36

## Exercice 3

- Dosage d'un diacide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par une base forte  $\text{NaOH}$

$$\text{pKa}(\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-) = 0 \quad \text{pKa}(\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}) = 1,9$$

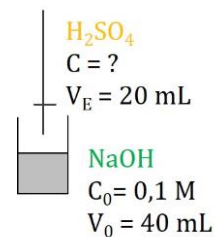
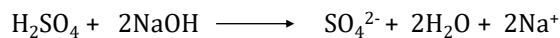
- Réactions de dosage



$$\Delta_1\text{pKa} \text{ et } \Delta_2\text{pKa} > 4 \quad \text{mais} \quad \text{pKa}_2 - \text{pKa}_1 = 1,9 - 0 = 1,9 < 4$$

➔ **1 seule brusque variation de pH**

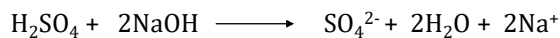
Soit réaction de dosage:



37

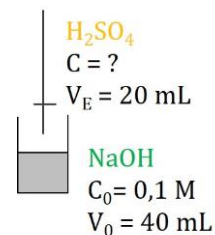
## Exercice 3

Soit réaction de dosage:



A l'équivalence: 
$$\frac{n_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}}{1} = \frac{n_{(\text{NaOH})}}{2} \quad \Leftrightarrow \quad C \times V_E = \frac{C_0 \times V_0}{2}$$

$$C = \frac{C_0 \times V_0}{2 \times V_E} = \frac{0,1 \times 40 \cdot 10^{-3}}{2 \times 20 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{0,1 \text{ M}}$$



38

## Exercice 4

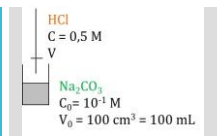
Soit le titrage de  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution de carbonate de sodium  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution d'acide chlorhydrique  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1) Nombre de points équivalents ?
- 2) Volumes de solution titrante ajoutés aux points équivalents ?
- 3) pH aux points équivalents ? Indiquer, sans les justifier, les formules utilisées pour calculer ces pH
- 4) L'hélianthine (intervalle de virage 3,1 - 4,4) et la phénolphthaléine (intervalle de virage 8,3 - 10,0) conviennent-elles pour objectiver les points équivalents ?

$$\text{pKa}_1 (\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,3 ; \text{pKa}_2 (\text{HCO}_3^-) = 10,3$$

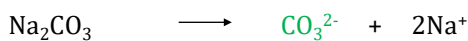
39

## Exercice 4

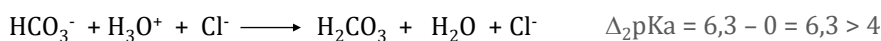
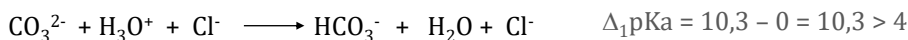


Titration  $100 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3 10^{-1} \text{ M}$  / HCl  $0,5 \text{ M}$        $\text{pKa}_1 (\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,3$        $\text{pKa}_2 (\text{HCO}_3^-) = 10,3$

1) Nb pt Eq.?



Réactions de dosage :



$$\Delta_1\text{pKa} \text{ et } \Delta_2\text{pKa} > 4 \quad \text{et} \quad \text{pKa}_2 - \text{pKa}_1 = 4$$

➔ **2 brusques variations de pH = 2 pts Eq.**

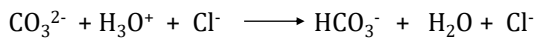
40

## Exercice 4

HCl	C = 0,5 M
V	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	C <sub>0</sub> = 10 <sup>-1</sup> M
	V <sub>0</sub> = 100 cm <sup>3</sup> = 100 mL

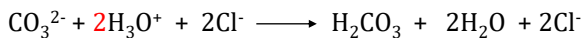
-2) V HCl versés aux pts Eq.?

- Au 1<sup>er</sup> pt Eq :

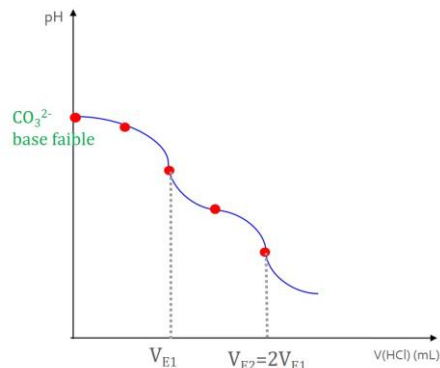


$$C_0V_0 = CV \text{ soit } V_{E1} = C_0V_0/C = (10^{-1} \times 100)/0,5 = \mathbf{20 \text{ mL}}$$

- Au 2<sup>ème</sup> pt Eq :



$$2C_0V_0 = CV \text{ soit } V_{E2} = 2C_0V_0/C = 2(10^{-1} \times 100)/0,5) = \mathbf{40 \text{ mL}}$$



41

## Exercice 4

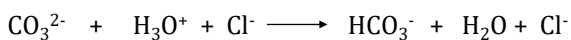
HCl	C = 0,5 M
V	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	C <sub>0</sub> = 10 <sup>-1</sup> M
	V <sub>0</sub> = 100 cm <sup>3</sup> = 100 mL

3) pH aux pts Eq. et 4) indicateurs colorés

$$pK_{a1} (\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,3$$

$$pK_{a2} (\text{HCO}_3^-) = 10,3$$

- Au 1<sup>er</sup> pt Eq :



Etat initial

C<sub>0</sub>

0

0

Au 1<sup>er</sup> pt Eq.

0

0

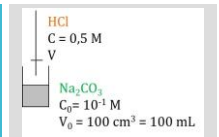
$$\frac{C_0V_0}{V_0 + V_{E1}}$$

**Ampholyte** pH = 1/2 (pK<sub>a1</sub> + pK<sub>a2</sub>) = **8,3**

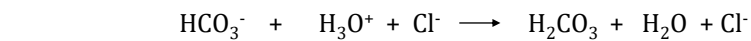
↪ **phénolphtaléine** (zone de virage : 8,3-10)

42

## Exercice 4

- Au 2<sup>ème</sup> pt Eq. :

$$pK_{a1} (\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,3 \quad pK_{a2} (\text{HCO}_3^-) = 10,3$$



$$\text{Etat initial} \quad \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad 0 \quad 0$$

$$\text{Au 2<sup>ème</sup> pt Eq.} \quad 0 \quad 0 \quad \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_{E2}}$$

Acide faible

[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] ≥ 10 [OH<sup>-</sup>] et pH ≤ pKa-1  
vérifié

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a1} - \frac{1}{2} \log \left( \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_{E2}} \right) = \frac{1}{2} \times 6,3 - \frac{1}{2} \log \left( \frac{0,1 \times 100}{100 + 40} \right) = 3,7$$


 hélianthine (zone de virage : 3,1- 4,4)

43

## Exercice 5

Dans la courbe de titrage par un acide fort d'une solution de bases faibles de type B<sup>2-</sup> (dont les pKa des deux couples diffèrent de plus de 4 unités pH et sont supérieurs à 4) :

- on trouve 3 solutions tampons et 2 ampholytes.
- l'ajout de 2 équivalents d'acide fort mène à un ampholyte
- on trouve 2 solutions tampons et 2 ampholytes
- l'ajout de 1 équivalent d'acide fort mène à une base faible
- on trouve 2 solutions tampons, 1 ampholyte et un acide faible

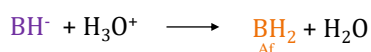
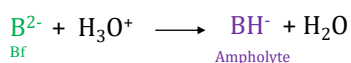
44

## Exercice 5

### Titration $B^{2-}$ / AF

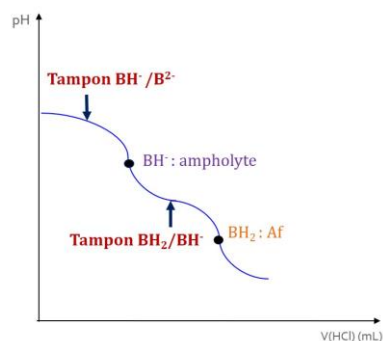
- 2 couples acide/base :  $BH_2/BH^-$   $pK_{a1}$      $BH^-/B^{2-}$   $pK_{a2}$      $\Delta_1 pK_a$  et  $\Delta_2 pK_a > 4$  et  $pK_{a2} - pK_{a1} = 4$
- 2 brusques variations de pH = 2 pts Eq.**

- Réactions de neutralisation:



- Bilan

- 2 solutions tampon
- 1 ampholyte
- 1 acide faible

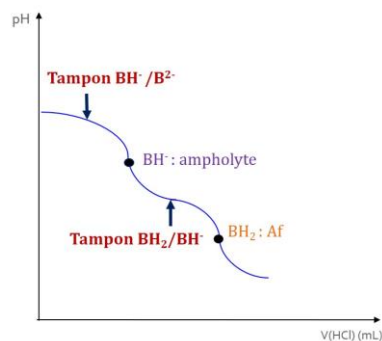


45

## Exercice 5

Dans la courbe de titrage par un acide fort d'une solution de base faible de type  $B^{2-}$  (dont les  $pK_a$  des deux couples diffèrent de plus de 4 unités pH et sont supérieures à 4) :

- on trouve 3 solutions tampons et 2 ampholytes.
- l'ajout de 2 équivalents d'acide fort mène à un ampholyte
- on trouve 2 solutions tampons et 2 ampholytes
- l'ajout de 1 équivalent d'acide fort mène à une base faible
- on trouve 2 solutions tampons, 1 ampholyte et un acide faible



46

## Exercice 6 (Concours QCM 2022)

Au cours du dosage d'une base forte par un acide fort,

- A Le pH est égal à 7 au point équivalent
- B La formule de pH utilisée pour calculer le pH avant le point équivalent est celle des bases fortes
- C La formule de pH utilisée pour calculer le pH après le point équivalent est celle des acides forts
- D Plus la concentration des 2 antagonistes est faible, plus le saut de pH à l'équivalence est important
- E Toutes les propositions précédentes sont fausses

47

# 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*

<sup>5</sup>  
Mars 2023



UFR Pharmacie - Rennes