

UE 8 Pharmacie

Cours Chimie Analytique

Dr Marylène CHOLLET-KRUGLER / UFR Pharmacie / Rennes

Mars 2024

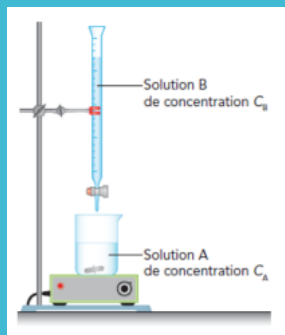
UNIVERSITÉ DE
RENNES 1



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 20 mL d'une solution d'acide acétique 0,10 M ($pK_a = 4,8$) par une solution d'hydroxyde de sodium 0,050 M.

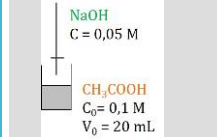
Quel indicateur coloré convient le mieux pour détecter le point équivalent de ce titrage?

Zone de virage/pH

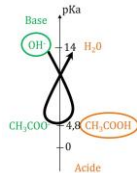
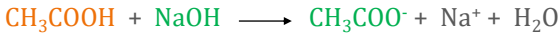
- | | |
|--|----------------------|
| <input type="checkbox"/> Jaune de méthyle | 2,9 - 4 |
| <input type="checkbox"/> Vert de bromocrésol | 3,8 - 5,4 |
| <input type="checkbox"/> Rouge de méthyle | 4,2 - 6,3 |
| <input type="checkbox"/> Bleu de thymol | 1,2 - 2,8 et 8 - 9,6 |
| <input type="checkbox"/> 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:
$$\frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})}{1} = \frac{n(\text{NaOH})}{1} \Rightarrow C_0 \times V_0 = C \times V_E$$

$$V_E = \frac{C_0 \times V_0}{C} = \frac{0,1 \times 20 \cdot 10^{-3}}{0,05} = 0,040 \text{ L} = 40 \text{ mL}$$

	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"/> Bleu de thymol	1,2 - 2,8 et 8 - 9,6
<input type="checkbox"/> Bleu de bromothymol	6,2 - 7,6

- Calcul du pH à l'équivalence

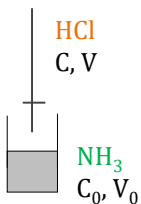
pH d'une **base faible**:
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pKa} + \frac{1}{2} \log \left(\frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \right) = 7 + \frac{1}{2} \times 4,8 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{0,1 \times 20}{20 + 40} \right) = 8,6$$

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

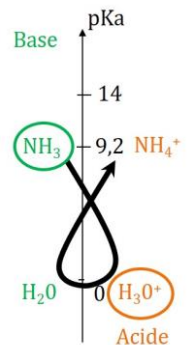
5

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

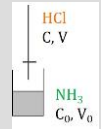
Ex : Neutralisation de NH_3 ($\text{pKa} = 9,2$) par HCl



- HCl : acide fort (AF)
- NH_3 : Base faible (Bf)
- Réaction neutralisation totale $\Delta \text{pKa} = 9,2 - 0 = 9,2 \geq 4$



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**

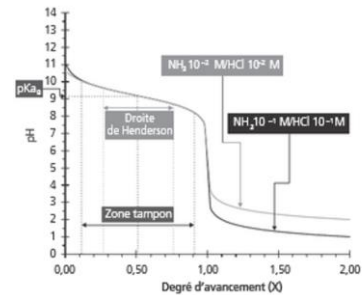


Figure 9: Courbe neutralisation NH_3/HCl
Source : M. Guernet et al., 2006.

➤ 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

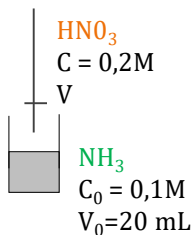
Une solution contenant 20 mL d'ammoniac 0,1 M ($pKa = 9,2$) est dosée par une solution d'acide nitrique 0,2 M.

- 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

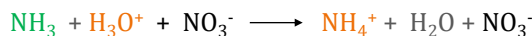
III-4 Neutralisation d'une base faible (Bf) par un acide fort (AF)



1- HNO_3 : acide fort (AF)

NH_3 : Base faible (Bf)

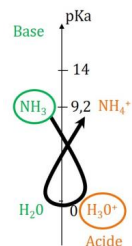
2- Réaction neutralisation:



3- Calcul du V_E

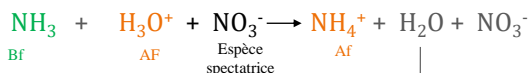
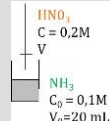
A l'équivalence: $\frac{n(\text{NH}_3)}{1} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{1} \Rightarrow C_0 \times V_0 = C \times V_E$

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



9

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



Bilan

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

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

2) indicateur coloré?

A l'équivalence : pH = 5,2

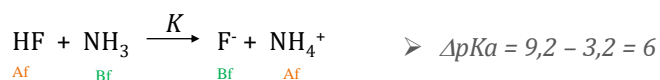
	Zone de virage/pH
<input type="checkbox"/> Phénolphtaléine	8,3 - 10
<input type="checkbox"/> Rouge de phénol	6,8 - 8,4
<input type="checkbox"/> Bleu de bromothymol	6,2 - 7,6
<input type="checkbox"/> Bleu de thymol	1,2 - 2,8 et 8 - 9,6
<input checked="" type="checkbox"/> Rouge de méthyle	4,2 - 6,3

11

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

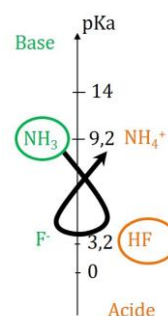
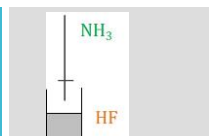
Ex : Neutralisation HF (pKa₁ = 3,2) par NH₃ (pKa₂ = 9,2)

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



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

➤ 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 :

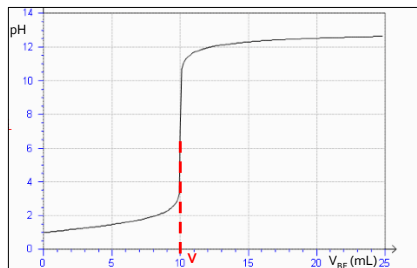
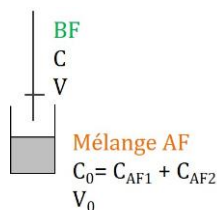


Figure 10: Courbe neutralisation mélange acides forts/BF



- 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 Af₁ (C_{Af1} , pK_{a1}) + Af₂ (C_{Af2} , pK_{a2}) dosés par une base forte :

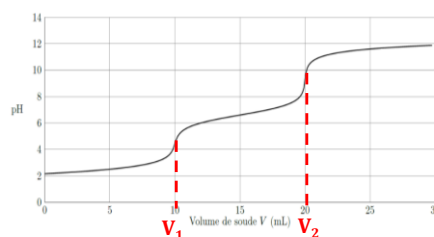
- si $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4$: 2 sauts de pH

➤ **Dosage séquentiel**, c'est l'acide le plus fort des deux qui est titré en premier soit Af₁ (quelque soit sa concentration) puis Af₂

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

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

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



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

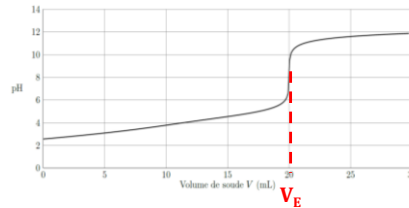
Ex : Dosage mélange CH_3COOH (CH_3COOH/CH_3COO^- $pK_a = 4,8$) + H_3BO_3 ($H_3BO_3/B(OH)_4^-$ $pK_a = 9,2$) par NaOH 14

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

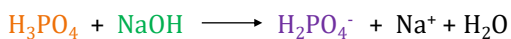
III-6 Neutralisation d'un mélange d'acides par une base forte (BF)

- ❖ 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.

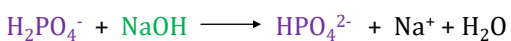
Ex : acide phosphorique H_3PO_4 : triacide faible

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

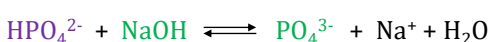
- Réactions de dosage $H_3PO_4/NaOH$



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



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



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

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 pK_a le plus faible

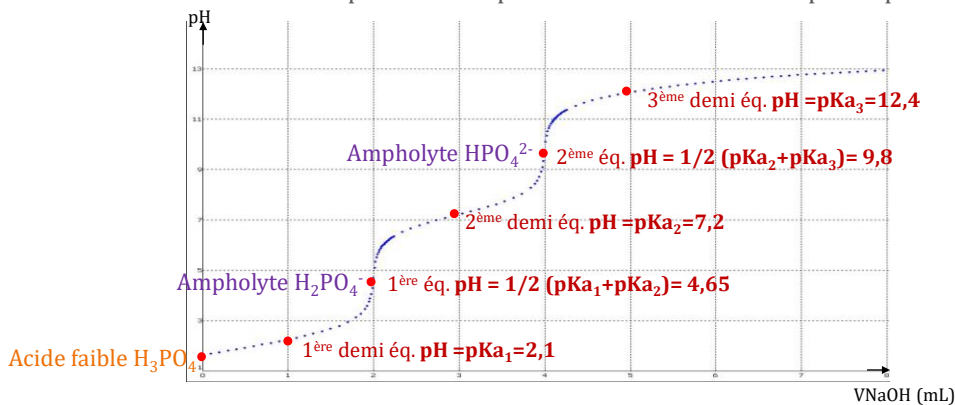


Figure 13: Courbe neutralisation $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaOH}$

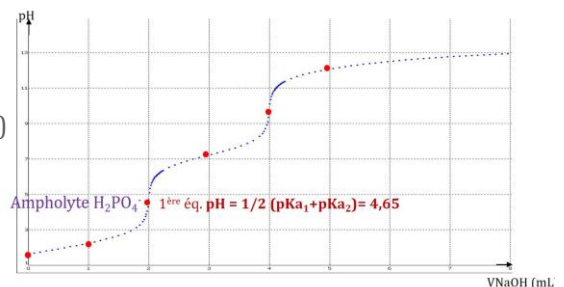
17

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 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 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 ($4 \leq pK_a \leq 10$)

2 sauts de pH avec BF dosée en premier

❖ Mélange de bases faibles Bf ou polybases ($pK_a \geq 4$)

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

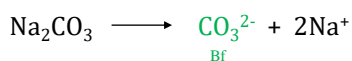
Mélange 2 bases faibles $Bf_1 (C_{Bf1}, pK_{a1}) + Bf_2 (C_{Bf2}, pK_{a2}) / AF$

- si $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4$: 2 sauts de pH, neutralisation commence par la base la plus forte soit la base avec le pK_a le plus élevé
- si $pK_{a2} - pK_{a1} < 4$: 1 saut de pH

19

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

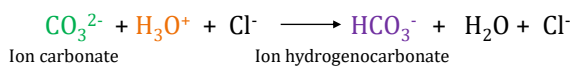
Ex : Carbonate de sodium Na_2CO_3 : dibase faible



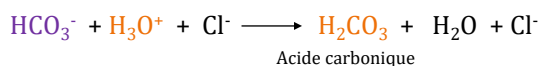
$pK_{a1} = 6,3 (H_2CO_3 / HCO_3^-)$

et $pK_{a2} = 10,3 (HCO_3^- / CO_3^{2-})$

➤ Réactions de dosage Na_2CO_3 / HCl



$pK_{a2} - pK_{aHCl} = 10,3$ Réaction totale

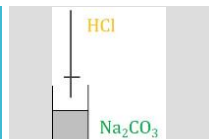


$pK_{a1} - pK_{aHCl} = 6,3$ Réaction totale

et $pK_{a2} - pK_{a1} = 4$ ➡ 2 sauts de pH correspondant au dosage des 2 basicités

20

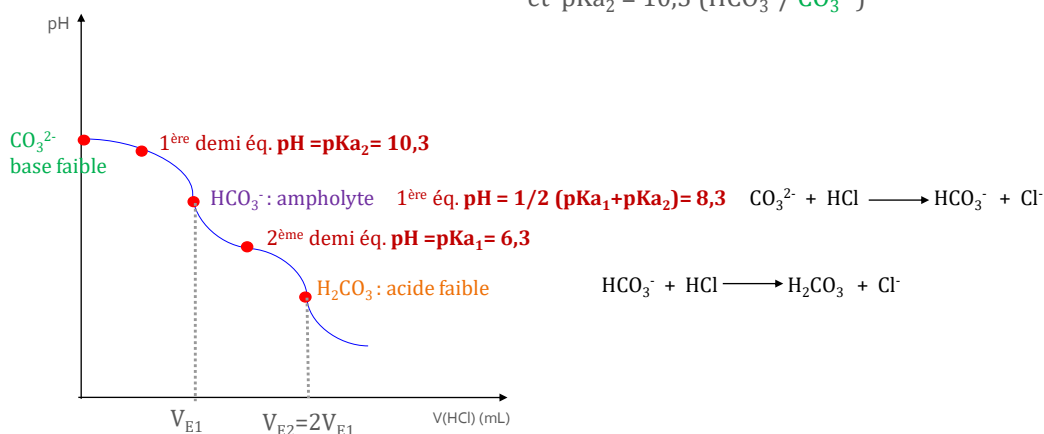
III-7 Neutralisation d'un mélange de bases par un acide fort (AF)



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



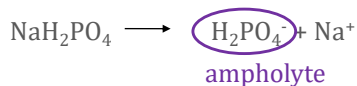
21

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

❖ Ampholytes

➤ Sels d'acide faible et de base faible

Ex : Dihydrogénophosphate de sodium NaH_2PO_4



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

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

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

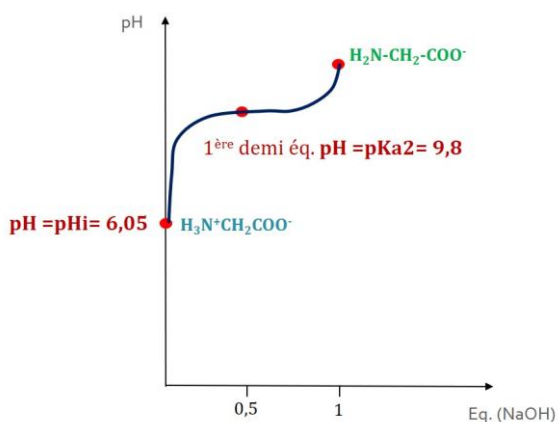
Cas de H_2PO_4^- : en pratique ne peut être dosé que par une BF car

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

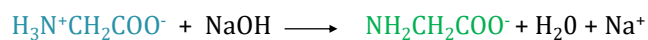
22

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^{ème} 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 H_3AsO_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.

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

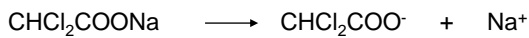
e) titrage d'une solution d'acide adipique par une solution d'hydroxyde de sodium.

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

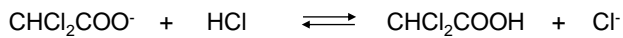
28

Exercice 1

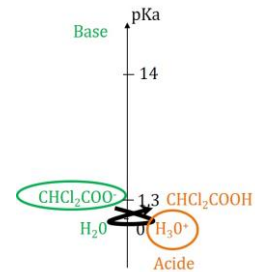
a) Dichloroacétate de sodium $\text{CHCl}_2\text{COONa}$ / HCl $\text{pK}_a(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = 1,3$



Réaction de dosage :



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

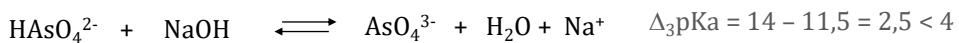
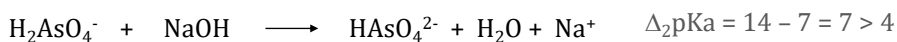
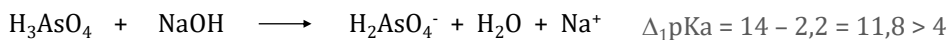


29

Exercice 1

b) H_3AsO_4 / 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 :



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

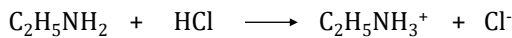
\Rightarrow 2 brusques variations de pH

30

Exercice 1

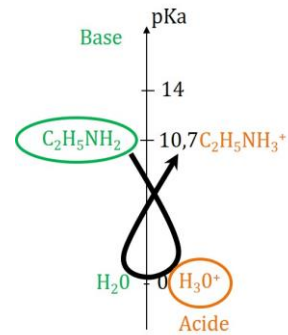
c) éthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 / \text{HCl}$ $\text{pKa} (\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+) = 10,7$

Réaction de dosage :



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

➔ **1 brusque variation de pH**



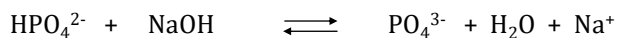
31

Exercice 1

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

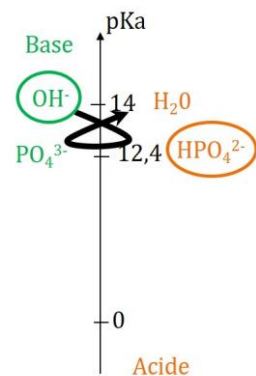


Réaction de dosage :



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

➔ **pas de brusque variation de pH**

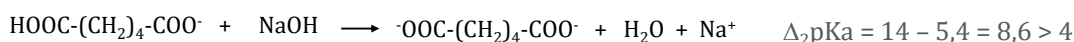
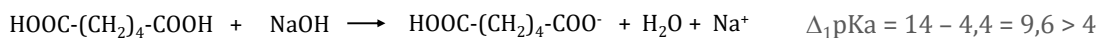


32

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**

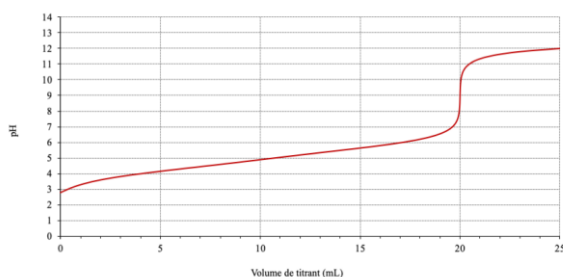
Soit réaction de dosage:



33

Exercice 2 (concours QCM 2021)

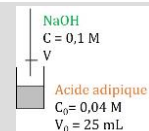
Considérons la courbe de titrage d'une solution aqueuse d'acide adipique $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ ($\text{pKa}_1 = 4,4$ et $\text{pKa}_2 = 5,4$; $C_0 = 0,04 \text{ M}$; $V_0 = 25 \text{ mL}$) par une solution aqueuse de NaOH ($C = 0,1 \text{ M}$; V)



- A Le saut de pH observé correspond à la neutralisation des deux protons acides.
- B Le premier saut n'est pas détectable car les pKa_1 et 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 pKa₁ et pKa₂ de cet acide sont trop proches
- C La relation à l'équivalence est : CV = 2C₀V₀
- D La relation à l'équivalence est C₀V₀=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 H₂SO₄.
Calculer la concentration en acide sulfurique.

pKa (H₂SO₄)= 0 pKa (HSO₄⁻)= 1,9

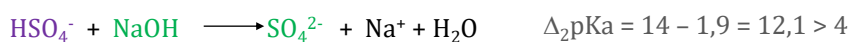
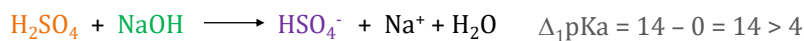
36

Exercice 3

- Dosage d'un diacide H_2SO_4 par une base forte NaOH

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

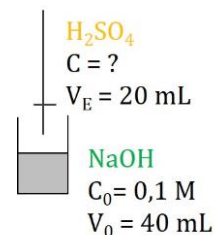
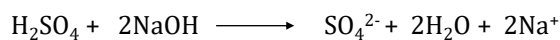
- Réactions de dosage



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

➔ **1 seule brusque variation de pH**

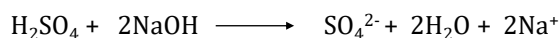
Soit réaction de dosage:



37

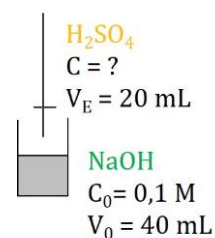
Exercice 3

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

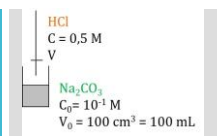
Soit le titrage de 100 cm^3 d'une solution de carbonate de sodium $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 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 ?

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

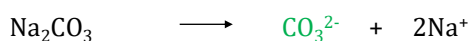
39

Exercice 4

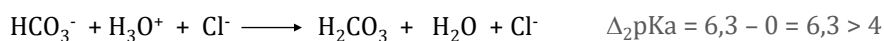
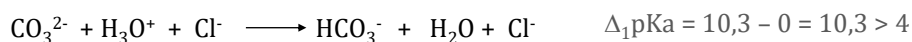


Titration $100 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3 10^{-1} \text{ M}$ / HCl $0,5 \text{ M}$ $\text{pKa}_1 (\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,3$ $\text{pKa}_2 (\text{HCO}_3^-) = 10,3$

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.**

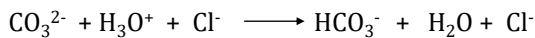
40

Exercice 4

HCl	C = 0,5 M
V	
Na ₂ CO ₃	C ₀ = 10 ⁻¹ M
	V ₀ = 100 cm ³ = 100 mL

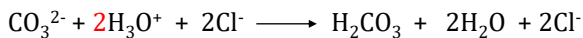
-2) V HCl versés aux pts Eq.?

- Au 1^{er} pt Eq :

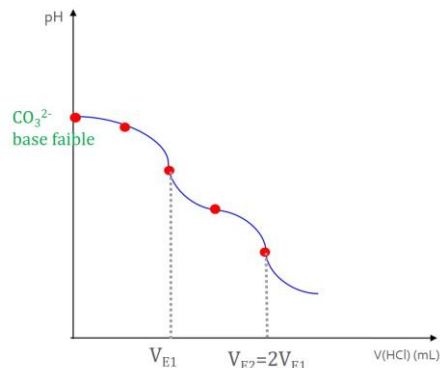


$$C_0V_0 = CV \text{ soit } V_{E1} = C_0V_0/C = (10^{-1} \times 100)/0,5 = \mathbf{20 \text{ mL}}$$

- Au 2^{ème} 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

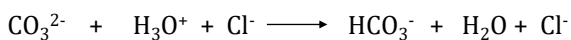
HCl	C = 0,5 M
V	
Na ₂ CO ₃	C ₀ = 10 ⁻¹ M
	V ₀ = 100 cm ³ = 100 mL

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^{er} pt Eq :



Etat initial

C₀

0

0

Au 1^{er} pt Eq.

0

0

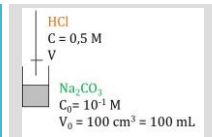
$$\frac{C_0V_0}{V_0 + V_{E1}}$$

Ampholyte pH = 1/2 (pK_{a1} + pK_{a2}) = **8,3**

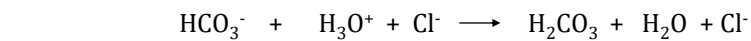
↪ **phénolphtaléine** (zone de virage : 8,3-10)

42

Exercice 4

- Au 2^{ème} pt Eq. :

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



$$\text{Etat initial} \quad \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_{E1}} \quad 0 \quad 0$$

$$\text{Au 2^{ème} pt Eq.} \quad 0 \quad 0 \quad \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_{E2}}$$

Acide faible

[H₃O⁺] ≥ 10 [OH⁻] et pH ≤ pKa-1 vérifié

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


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

43

Exercice 5 (Concours QCM 2023)

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

- A) La formule de pH utilisée pour calculer le pH avant le point équivalent est celle d'un amphotère en solution
- B) La formule de pH utilisée pour calculer le pH avant le point équivalent est celle des bases fortes
- C) Le pH est égal au pKa de la base faible à la demi-neutralisation
- D) A la neutralisation le pH est celui correspondant à un acide faible
- E) Toutes les propositions précédentes sont fausses

44

Exercice 6 (Concours QCM 2023)

Concernant le dosage d'une base forte par un acide fort :

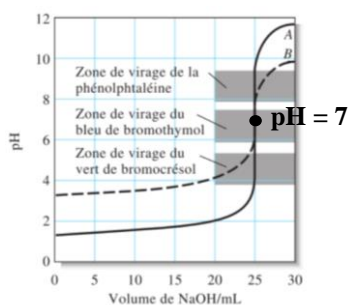
- A) La formule de pH utilisée pour calculer le pH avant le point équivalent est celle des bases fortes
- B) La formule de pH utilisée pour calculer le pH avant le point équivalent est celle d'un amphotère en solution
- C) Le pH est égal au pKa de la base forte à la demi-neutralisation
- D) Au point équivalent le pH de la solution est égal à 7
- E) Toutes les propositions précédentes sont inexactes

45

Exercice 7

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

- La formule de pH utilisée pour calculer le pH après le point équivalent est celle des bases fortes
- La détermination du point équivalent peut être objectivée à l'aide d'un conductimètre
- La formule de pH utilisée pour calculer le pH avant le point équivalent est celle des acides forts
- Le pH est égal à 7 au point équivalent
- Plus les concentrations des 2 antagonistes sont faibles, plus le saut de pH à l'équivalence est grand



46



Merci pour votre attention

Dr Marylène CHOLLET-KRUGLER / UFR Pharmacie / Rennes

Mars 2024



UFR Pharmacie - Rennes

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

Dr Marylène CHOLLET-KRUGLER / UFR Pharmacie / Rennes

Mars 2024



UFR Pharmacie - Rennes