

Fiche 7 :

Les dosages par titrages acido-basiques

Exercice 1

(1) Réaction entre l'acide chlorhydrique et la soude : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$

Couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{HO}^-$ de $\text{pK}_A = 0 \rightarrow \text{K}_{a_1} = 10^{-0} = 1$

Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ de $\text{pK}_A = 14 \rightarrow \text{K}_{a_2} = 10^{-14}$

$$\text{Constante d'équilibre de la réaction } K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]} = \frac{\text{K}_{a_1}}{\text{K}_{a_2}} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14} \gg 1000$$

la réaction est considérée comme totale : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Elle peut donc servir de réaction de dosage

(2) Réaction entre l'acide éthanoïque et la soude : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

Couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ de $\text{pK}_A = 4,75 \rightarrow \text{K}_{a_1} = 10^{-4,75}$

Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ de $\text{pK}_A = 14 \rightarrow \text{K}_{a_2} = 10^{-14}$

$$\text{Constante d'équilibre de la réaction } K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \times [\text{OH}^-]} = \frac{\text{K}_{A1}}{\text{K}_{A2}} = \frac{10^{-4,75}}{10^{-14}} = 10^{-4,75+14} = 10^{9,25} =$$

$1,8 \cdot 10^9 \gg 1000$

La réaction est donc considérée comme totale : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

Elle peut donc servir de réaction de dosage

(3) Réaction entre l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$

Couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{HO}^-$ de $\text{pK}_A = 0 \rightarrow \text{K}_{a_1} = 10^{-0} = 1$

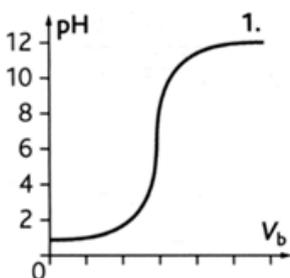
Couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de $\text{pK}_A = 9,25 \rightarrow \text{K}_{a_2} = 10^{-9,25}$

$$\text{Constante d'équilibre de la réaction } K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{NH}_3]} = \frac{\text{K}_{A1}}{\text{K}_{A2}} = \frac{1}{10^{-9,25}} = 10^{9,25} = 1,8 \cdot 10^9 \gg 1000$$

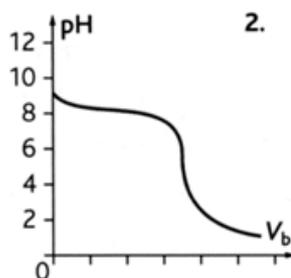
La réaction est donc considérée comme totale : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$

Elle peut donc servir de réaction de dosage

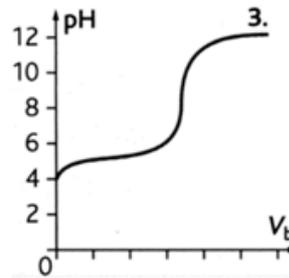
Exercice 2



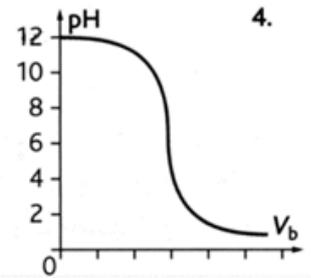
Dosage d'un acide fort par une base forte



Dosage d'une base faible par un acide fort



Dosage d'un acide faible par une base forte



Dosage d'une base forte par un acide fort

Exercice 3

La courbe 1

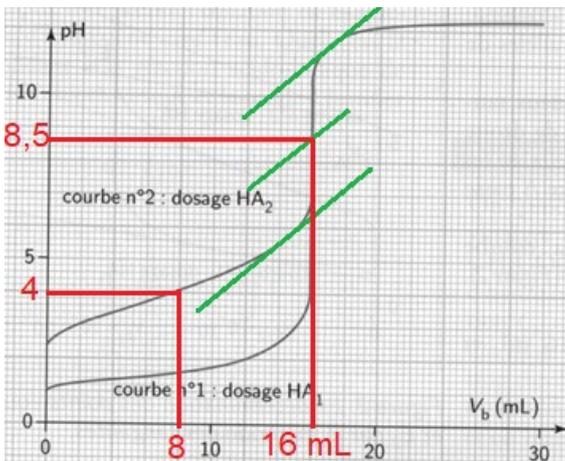
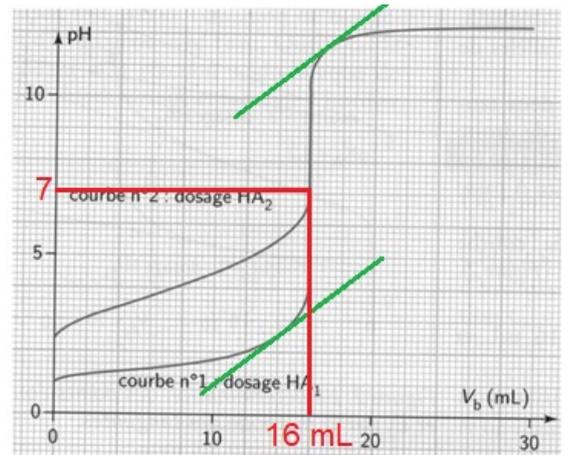
Elle correspond au dosage d'un acide fort par une base forte, donc au dosage de l'acide chlorhydrique par la soude



A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $V_{\text{eq}} = 16 \text{ mL}$; $\text{pH}_{\text{eq}} = 7$

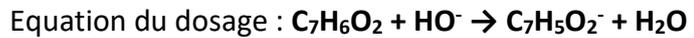
$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HO}^-} \rightarrow C_A \times V_A = C_B \times V_{\text{B}(\text{eq})}$$

$$C_A = \frac{C_B \times V_{\text{B}(\text{eq})}}{V_A} = \frac{0,10 \times 16}{20} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



La courbe 2

Elle correspond au dosage d'un acide faible par une base forte, donc au dosage de l'acide benzoïque par la soude.



A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $V_{\text{eq}} = 16 \text{ mL}$; $\text{pH}_{\text{eq}} = 8,5$

$$n_{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2} = n_{\text{HO}^-} \rightarrow C_A \times V_A = C_B \times V_{\text{B}(\text{eq})}$$

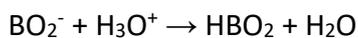
$$C_A = \frac{C_B \times V_{\text{B}(\text{eq})}}{V_A} = \frac{0,10 \times 16}{20} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On détermine le pK_A de l'acide benzoïque à la demi-équivalence du dosage :

Lorsque $V_b = 8 \text{ mL}$ on a $\text{pH} = \text{pK}_A = 4$

Exercice 4

Equation du dosage :



Le volume à l'équivalence est $V_{\text{A}(\text{eq})} = 10 \text{ mL}$

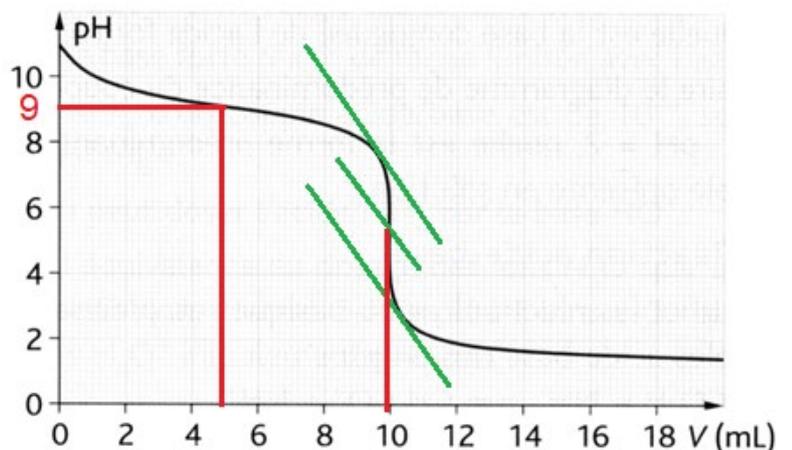
Le pK_a du couple est le pH à la demi équivalence ; lorsque $V_A = 5 \text{ mL}$, on a $\text{pH} = \text{pK}_A = 9$

A l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques

$$n_{\text{BO}_2^-} = n_{\text{H}_3\text{O}^+} \rightarrow C_B \times V_B = C_A \times V_{\text{A}(\text{eq})}$$

$$C_B = \frac{C_A \times V_{\text{A}(\text{eq})}}{V_B} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \times 10}{20} = 5,0 \cdot 10^{-3}$$

mol.L^{-1}



Exercice 5

Equation du dosage : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{HO}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^- + \text{H}_2\text{O}$

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = n_{\text{HO}^-} \rightarrow C_A \times V_A = C_B \times V_{B(\text{eq})}$$

$$C_A = \frac{C_B \times V_{B(\text{eq})}}{V_A} = \frac{3 \cdot 10^{-2} \times 9,5}{10} = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Masse d'acide ascorbique dans le comprimé : $m_{\text{vit C}} = C_A \times V_S \times M = 2,9 \cdot 10^{-2} \times 0,1 \times 176 = 0,51 \text{ g}$

Exercice 6

Dilution du vinaigre : On prélève 10 mL de vinaigre que l'on verse dans une fiole jaugée de 100 mL ; on complète la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge

Equation du dosage : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{HO}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2} = n_{\text{HO}^-} \rightarrow C_A \times V_A = C_B \times V_{B(\text{eq})}$$

$$C_A = \frac{C_B \times V_{B(\text{eq})}}{V_A} = \frac{1 \cdot 10^{-1} \times 21}{20} = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

Concentration du vinaigre concentré :

$$C = 10 \times C_A = 10 \times 1,1 \cdot 10^{-1} = 1,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Masse d'acide éthanóïque dans 100 mL :

$$m_{\text{acide}} = C \times V_S \times M = 1,1 \times 0,1 \times 60 = 6,6 \text{ g}$$

Degré du vinaigre : 6,6°

pK_A du vinaigre : à la demi-équivalence du dosage

on a $\text{pH} = \text{pK}_A = 4,7$

Couple $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 / \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ de $\text{pK}_A = 4,7 \rightarrow K_{A1} = 10^{-4,7}$

Couple $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ de $\text{pK}_A = 14 \rightarrow K_{A2} = 10^{-14}$

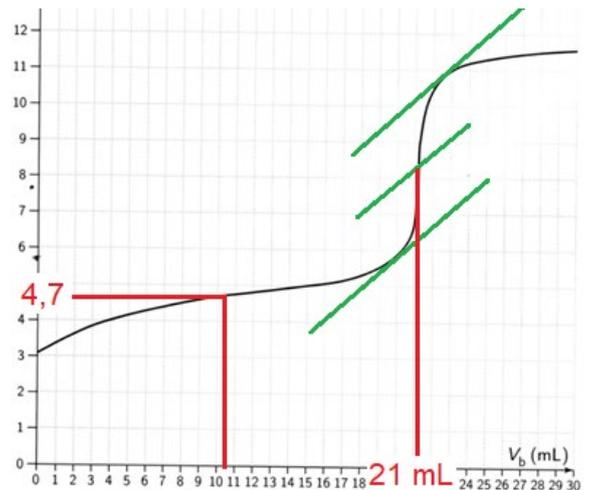
$$\text{Constante d'équilibre de la réaction } K = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2] \times [\text{OH}^-]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-4,7}}{10^{-14}} = 10^{-4,7+14} = 10^{9,3} = 2,0 \cdot 10^9$$

$\gg 1000 \rightarrow$ La réaction est donc bien totale

Choix de l'indicateur coloré

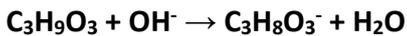
Il faut choisir la phénolphtaléine pour effectuer le dosage car sa zone de virage contient le pH à l'équivalence ; la phénolphtaléine sera incolore au début du dosage puis devient rose au moment de l'équivalence.

On pourrait aussi utiliser le bleu de bromothymol ; bien que sa zone de virage ne contienne pas le pH à l'équivalence, elle se situe dans le saut de pH



Exercice 7

1) équation de la réaction acido-basique qui a lieu au cours du dosage :



2) Equivalence acido-basique

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n_{\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3} = n_{\text{HO}^-}$

$$3) n_{\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3} = n_{\text{HO}^-} \rightarrow C_a \times V_a = C_b \times V_{b(\text{eq})}$$

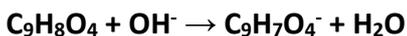
$$C_a = \frac{C_b \times V_{b(\text{eq})}}{V_a} = \frac{1 \cdot 10^{-1} \times 8,5}{20} = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$4) \text{concentration massique } C_m \text{ en acide lactique : } C_m = C \times M_{\text{acide lactique}} = 4,3 \cdot 10^{-2} \times 93 = 4,0 \text{ g.L}^{-1}$$

5) degré Dornic du lait : 40° ; le lait va cailler si on le chauffe

Exercice 8

1) équation de la réaction acido-basique qui a lieu au cours du dosage :



Couple $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4/\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$ $\text{pK}_A = 3,5 \rightarrow \text{K}_{A1} = 10^{-3,5}$

Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ de $\text{pK}_A = 14 \rightarrow \text{K}_{A2} = 10^{-14}$

$$\text{Constante d'équilibre de la réaction } K = \frac{[\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-]}{[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4] \times [\text{OH}^-]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-3,5}}{10^{-14}} = 10^{-3,5+14} = 10^{10,5} = 3,2 \cdot 10^{10}$$

$\gg 1000$

La réaction est donc considérée comme totale : $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O}$

Elle peut donc servir de réaction de dosage

2) pK_A du couple acide faible/base faible : à la demi-équivalence du dosage on a $\text{pH} = \text{pK}_A = 3,7$

3) concentration C_A en acide acétylsalicylique de la solution S_A

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n_{\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4} = n_{\text{HO}^-}$

$$\rightarrow C_a \times V_a = C_b \times V_{b(\text{eq})}$$

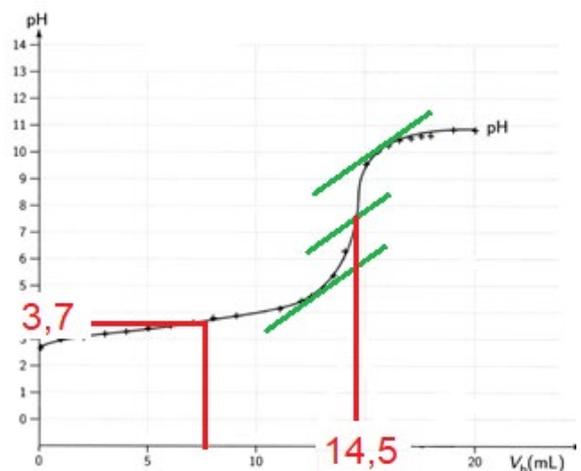
$$C_a = \frac{C_b \times V_{b(\text{eq})}}{V_a} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \times 14,5}{50} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

4) masse d'acide acétylsalicylique présente dans les 250 mL de la solution S_A :

$$m_{\text{aspirine}} = C_A \times V_A \times M_{\text{aspirine}} = 5,8 \cdot 10^{-3} \times 0,25 \times 180 = 0,26 \text{ g}$$

5) masse d'acide acétylsalicylique dans un comprimé d'aspirine : la solution S_A avait été préparée avec $\frac{1}{2}$ comprimé ; il y a donc $0,26 \times 2 = 0,52 \text{ g}$ d'acide acétylsalicylique dans le comprimé

6) Dosage colorimétrique : l'indicateur coloré le plus adapté au dosage est le bleu de bromothymol mais on peut aussi utiliser la phénolphtaléine (car sa zone de virage se trouve dans le saut de pH)



Exercice 9

1) Equation-bilan de la réaction (1) : $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O}$

2) Quantité d'ions HO^- initialement mélangée avec le comprimé d'aspirine broyé

$$n_{\text{OH}^-} = C \times V = 1 \times 10 \cdot 10^{-3} = \mathbf{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

3) Equation-bilan, support du dosage, désignée réaction (2) : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HO}^-} \rightarrow n_{\text{HO}^-} = C_A \times V_{\text{A(eq)}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \times 10,9 \cdot 10^{-3} = \mathbf{2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

4) Quantité d'ions HO^- qui restait en excès dans la solution (S), après réaction avec l'aspirine

La solution (S) a un volume 20 fois plus grand que la solution dosée :

$$n_{\text{OH}^- (\text{restant})} = 2,2 \cdot 10^{-4} \times 20 = \mathbf{4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

5) Quantité d'ions HO^- consommée par la réaction (1) : $n_{\text{OH}^- (\text{consommée})} = 1 \cdot 10^{-2} - 4,4 \cdot 10^{-3} = \mathbf{5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$

Quantité d'acide acétylsalicylique : D'après les coefficients de l'équation 1, 1 mole d'aspirine réagit avec 1 mol d'ions hydroxyde : $n_{\text{aspirine}} = n_{\text{OH}^- (\text{consommé})} = \mathbf{5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$

Masse d'aspirine : $m_{\text{aspirine}} = n_{\text{aspirine}} \times M = 5,6 \cdot 10^{-3} \times 180 = \mathbf{1,0 \text{ g}}$

Exercice 10

1) Etude de la 1^{ère} partie :

1.1. Réaction 1 : $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

1.2. Quantité d'ibuprofène théorique : $m_{\text{ibuprofène}} = \frac{m_{\text{ibu}}}{M_{\text{ibu}}} = \frac{0,2}{206} = \mathbf{9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$

Quantité d'ions hydroxyde : $n_{\text{OH}^-} = C_1 \times V_1 = 9 \cdot 10^{-3} \times 0,2 = \mathbf{1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$

Les ions hydroxyde sont donc bien majoritaires

2) Etude de la 2^{nde} partie :

2.1. Réaction 2 : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

2.2. A l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques

2.3. Quantité d'ions hydroxyde dans la prise d'essai de 20 mL

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HO}^-} \rightarrow n_{\text{HO}^-} = C_A \times V_A = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 8,6 \cdot 10^{-3} = \mathbf{8,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}$$

2.4. Quantité d'ions hydroxyde dans les 200 mL de la solution S : $\mathbf{8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$

2.5. Quantité d'ions hydroxyde ayant réagi :

$$n_{\text{OH}^- (\text{consommé})} = n_{\text{OH}^- (\text{initial})} - n_{\text{OH}^- (\text{dosé})} = 1,8 \cdot 10^{-3} - 8,6 \cdot 10^{-4} = \mathbf{9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

2.6. Quantité d'ibuprofène ayant réagi

D'après les coefficients de l'équation 1, 1 mole d'ibuprofène réagit avec 1 mol d'ions hydroxyde

$$n_{\text{ibuprofène}} = n_{\text{OH}^- (\text{consommé})} = \mathbf{9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

Masse d'ibuprofène : $m_{\text{ibu}} = n_{\text{ibu}} \times M = 9,4 \cdot 10^{-4} \times 206 = 0,19 \text{ g} = \mathbf{190 \text{ mg}}$