

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 $\text{pK}_\text{A} = 0 \rightarrow \text{K}_{\text{a}_1} = 10^{-0} = 1$

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

$$\text{Constante d'équilibre de la réaction } K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]} = \frac{\text{K}_{\text{a}_1}}{\text{K}_{\text{a}_2}} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14} \gg 1000$$

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 $\text{pK}_\text{A} = 4,75 \rightarrow \text{K}_{\text{a}_1} = 10^{-4,75}$

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

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

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

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 $\text{pK}_\text{A} = 0 \rightarrow \text{K}_{\text{a}_1} = 10^{-0} = 1$

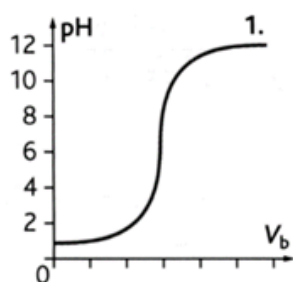
Couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de $\text{pK}_\text{A} = 9,25 \rightarrow \text{K}_{\text{a}_2} = 10^{-9,25}$

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

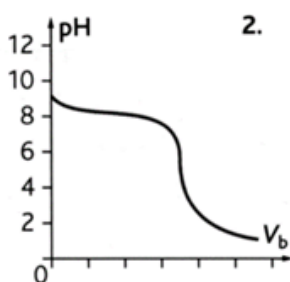
La réaction est donc considérée comme totale : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$

Elle peut donc servir de réaction de dosage

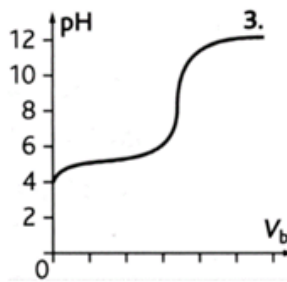
Exercice 2



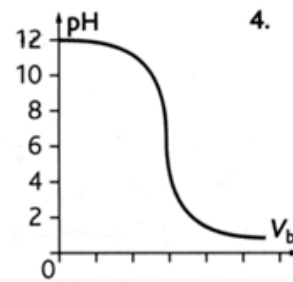
Dosage d'un acide fort
par une base forte



Dosage d'une base
faible par un acide fort

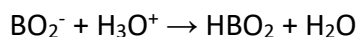


Dosage d'un acide faible
par une base forte



Dosage d'une base
forte par un acide fort

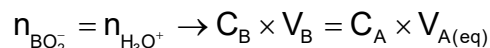
Exercice 3

Equation du dosage :

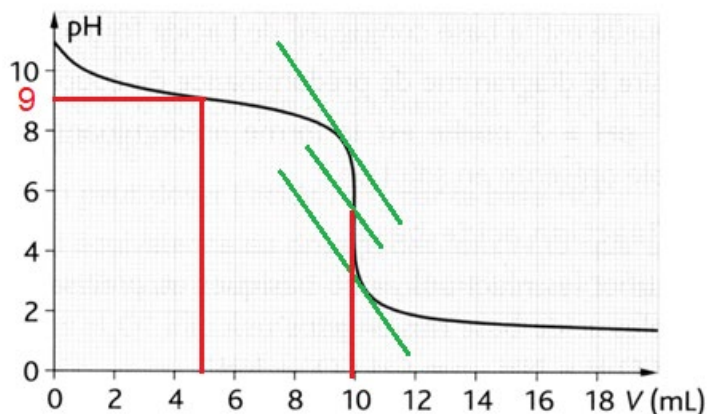
Le volume à l'équivalence est $V_{A(\text{eq})} = 10 \text{ mL}$

Le pKa 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



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



Exercice 4

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 :



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

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 éthanoïque 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°

pKa 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 $\text{pK}_A = 4,7 \rightarrow K_{A1} = 10^{-4,7}$

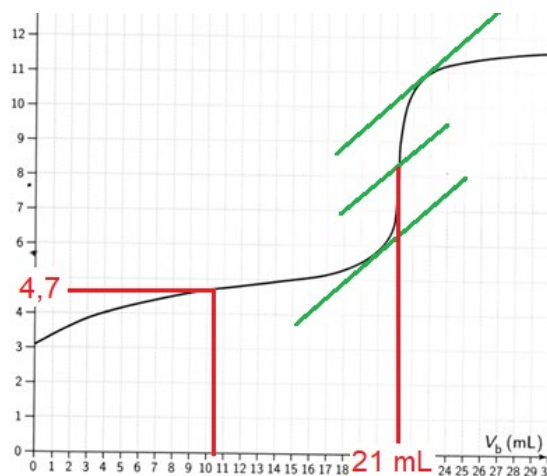
Couple $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ de $\text{pK}_A = 14 \rightarrow K_{A2} = 10^{-14}$

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

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

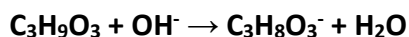
Choix de l'indicateur coloré : Il faut choisir la phénolphthaléine pour effectuer le dosage car sa zone de virage contient le pH à l'équivalence ; la phénolphthaléine sera incolore au début du dosage puis devient rose au moment de l'équivalence.

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 5

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 : $n_{\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3} = n_{\text{HO}^-}$

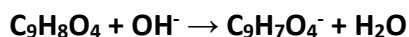
$$3) n_{\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3} = n_{\text{HO}^-} \rightarrow C_a \times V_a = C_b \times V_{b(\text{eq})} \Rightarrow C_a = \frac{C_b \times V_{b(\text{eq})}}{V_a} = \frac{1 \cdot 10^{-1} \times 8,5}{20} = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

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

Exercice 6

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 $\text{pK}_A = 14 \rightarrow \text{K}_{A2} = 10^{-14}$

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

$\gg 1000$

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

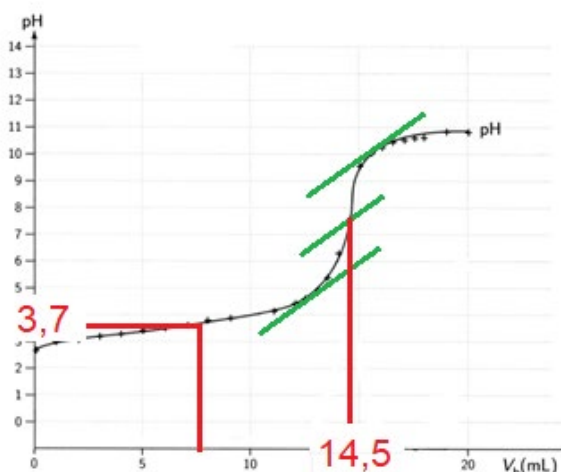
2) pK_A du couple acide faible/base faible : à la demi-équivalence du dosage on a $\text{pH} = \text{pK}_A = 3,7$

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 phénolphthaléine (car sa zone de virage se trouve dans le saut de pH)

Exercice 7

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 :

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

$$C_A = \frac{C_B \times V_{B(\text{eq})}}{V_A} = \frac{3.10^{-2} \times 9,5}{10} = 2,9.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Masse d'acide ascorbique dans le comprimé : $m_{\text{Vit C}} = C_A \times V_S \times M = 2,9.10^{-2} \times 0,1 \times 176 = 0,51 \text{ g}$

Exercice 8

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

$$n_{\text{OH}^-} = C \times V = 1 \times 10.10^{-3} = 1,0.10^{-2} \text{ mol}$$

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 :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HO}^-} \rightarrow n_{\text{HO}^-} = C_A \times V_{A(\text{eq})} = 2,0.10^{-2} \times 10,9.10^{-3} = 2,2.10^{-4} \text{ mol}$$

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 :

$$n_{\text{OH}^- (\text{restant})} = 2,2.10^{-4} \times 20 = 4,4.10^{-3} \text{ mol}$$

5) Quantité d'ions HO^- consommée par la réaction (1) : $n_{\text{OH}^- (\text{consommée})} = 1.10^{-2} - 4,4.10^{-3} = 5,6.10^{-3} \text{ mol}$

Quantité d'acide acétylsalicylique : D'après les coefficients de l'équation 1, 1 mole d'aspirine réagit avec 1 mol d'ions hydroxyde : $n_{\text{aspirine}} = n_{\text{OH}^- (\text{consommé})} = 5,6.10^{-3} \text{ mol}$

Masse d'aspirine : $m_{\text{aspirine}} = n_{\text{aspirine}} \times M = 5,6.10^{-3} \times 180 = 1,0 \text{ g}$

Exercice 9

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 : $m_{\text{ibuprofène}} = \frac{m_{\text{ibu}}}{M_{\text{ibu}}} = \frac{0,2}{206} = 9,7.10^{-4} \text{ mol}$

Quantité d'ions hydroxyde : $n_{\text{OH}^-} = C_1 \times V_1 = 9.10^{-3} \times 0,2 = 1,8.10^{-3} \text{ mol}$

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 : $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ **2.5. Quantité d'ions hydroxyde ayant réagi :**

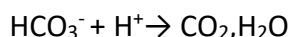
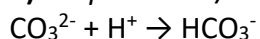
$$n_{\text{OH}^- (\text{consommé})} = n_{\text{OH}^- (\text{initial})} - n_{\text{OH}^- (\text{dosé})} = 1,8 \cdot 10^{-3} - 8,6 \cdot 10^{-4} = \mathbf{9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

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

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

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

Exercice 10**1) couples acide/base**

Les 2 couples sont $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ et $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$

2) Interprétation de la courbe**↳ Lorsque $V_a = 0$**

La solution contient 95% d'ions CO_3^{2-} (et 5% d'ions HCO_3^-) ; la solution est basique de $\text{pH} = 12$

↳ On commence à verser l'acide chlorhydrique : le pH diminue

Les ions CO_3^{2-} réagissent avec les ions H_3O^+ suivant la réaction $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

$[\text{CO}_3^{2-}] \downarrow$ et $[\text{HCO}_3^-] \uparrow$

↳ Lorsque $V_a = 3,8 \text{ mL}$, on a $[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-]$

d'après la relation de Henderson $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ le pH du mélange est égal au pK_a du couple

$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$: **10,5**

on est à la demi-équivalence du dosage des ions CO_3^{2-} par les ions H_3O^+

↳ Lorsque $V_a = 7,6 \text{ mL}$, les ions CO_3^{2-} ont totalement réagi. On est à l'équivalence du dosage des ions CO_3^{2-} par les ions H_3O^+

↳ On continue de verser l'acide chlorhydrique

Le mélange ne contient plus d'ions CO_3^{2-} mais il contient des ions HCO_3^{2-} qui peuvent à leur tour réagir avec les ions H_3O^+ selon la réaction $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

$[\text{HCO}_3^-] \downarrow$ et $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] \uparrow$

↳ Lorsque $V_a = 11,5 \text{ mL}$, on a $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$

d'après la relation de Henderson le pH du mélange est égal au pK_a du couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$: **6,5**

↳ Lorsque $V_a = 15,5 \text{ mL}$, les ions HCO_3^- ont totalement réagi. On est à l'équivalence du dosage des ions HCO_3^- par les ions H_3O^+

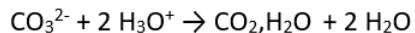
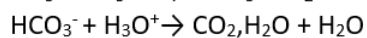
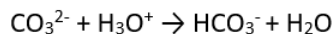
La courbe possède donc 2 sauts de pH :

Le 1^{er} correspond à l'équivalence du dosage des ions CO_3^{2-} par les ions H_3O^+ et le second saut de pH correspond au dosage des ions HCO_3^- par les ions H_3O^+

3)

3.1. Le 2nd saut de pH est plus marqué que le 1^{er} : le 2nd volume à l'équivalence est donc plus facile à déterminer que le 1^{er}

3.2.



A la 2^{de} équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques

$$n_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{2}$$

3.3. volume à l'équivalence $V_{\text{eq2}} = 15,5 \text{ mL}$

4) Concentration en quantité de matière d'ions carbonate dans la solution S1 :

$$n_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{2} \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{S1}} \times V_1 = \frac{C_a \times V_{\text{eq2}}}{2} \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{S1}} = \frac{C_a \times V_{\text{eq2}}}{2 \times V_1} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \times 15,5}{2 \times 5} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

5) Concentration en quantité de matière d'ions carbonate dans la solution S0 :

On a effectué une dilution par 100 de la solution S0 lors de la préparation de la solution S1

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{S0}} = 100 \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{S1}} = 100 \times 1,6 \cdot 10^{-2} = 1,6 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Concentration en masse : } c_m = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{S1}} \times M_{\text{CO}_3^{2-}} = 1,6 \times 60 = 96 \text{ g.L}^{-1}$$