Les dosages par titrages acidobasiques

Exercices

Exercice 1

On donne ci-contre les pK_A de couples acide/base :

H_3O^+/HO^-	H_2O/OH^-	$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$	NH_4^+/NH_3
$pK_A = 0$	$pK_A = 14$	$pK_A = 4,75$	$pK_A = 9,25$

- Montrer que les réactions ci-dessous peuvent servir de réaction de dosage

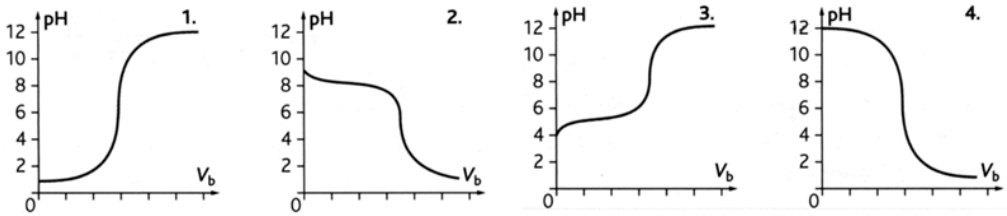
(1) Réaction entre l'acide chlorhydrique et la soude : $H_3O^+ + OH^- = 2\ H_2O$

(2) Réaction entre l'acide éthanoïque et la soude : $CH_3CO_2H + OH^- = CH_3CO_2^- + H_2O$

(3) Réaction entre l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique : $H_3O^+ + NH_3 = H_2O + NH_4^+$

Exercice 2

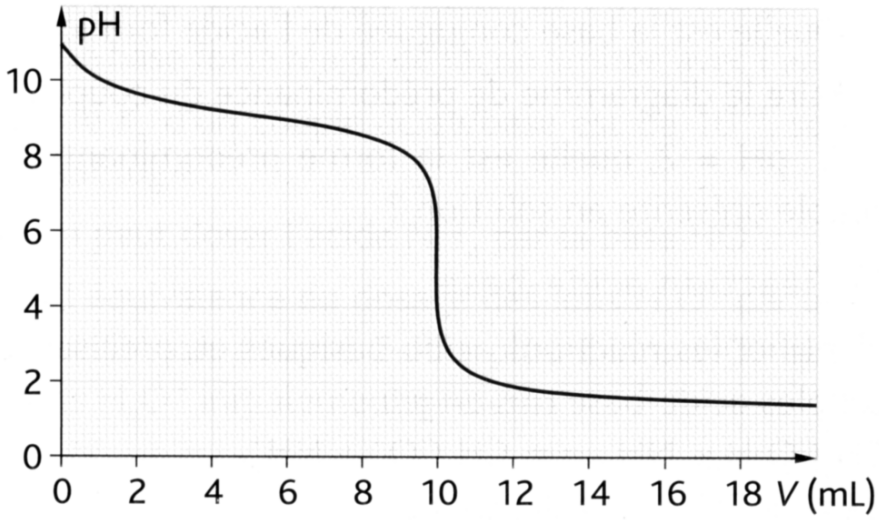
Parmi les 4 courbes suivantes, identifier celle qui correspond au dosage :



- d'une base forte par un acide fort
- d'une base faible par un acide fort
- d'un acide faible par une base forte
- d'un acide fort par une base forte

Exercice 3

On souhaite réaliser un dosage pH-métrique de V_B = 20 mL d'une solution S_B de borate de sodium (Na^+, BO_2^-) par une solution S_A d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 1,0.10^{-2}$ mol.L^{-1}



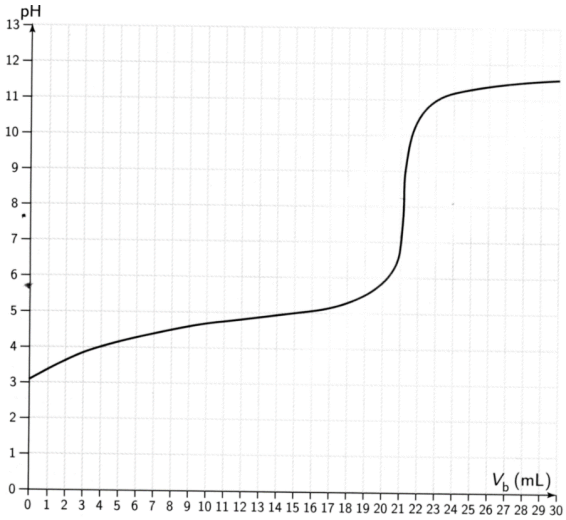
1) Ecrire l'équation de la réaction de dosage

2) Déterminer graphiquement le pK_A du couple acide faible/base faible

3) Déduire du volume équivalent la concentration en quantité de matière d'ions borate dans la solution

Exercice 4 : Dosage du vinaigre

On désire trouver le degré d'un vinaigre.
Le vinaigre est une solution d'acide éthanoïque $C_2H_4O_2$.



1) La concentration en acide du vinaigre est trop grande ; on dilue 10 fois le vinaigre et on obtient 100 mL de vinaigre diluée (= solution SA)

- Décrire le mode opératoire de la dilution, en indiquant le nom et la contenance de la verrerie utilisée

2) On dose V_A = 20,0 mL de vinaigre par de la soude de concentration $C_B = 1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1}

2.1. Ecrire l'équation de la réaction de dosage

2.2. Déterminer C_A, la concentration en quantité de matière d'acide éthanoïque dans le vinaigre dilué; en déduire C, la concentration en quantité de matière d'acide éthanoïque dans le vinaigre non dilué.

2.3. Déterminer la concentration en masse d'acide éthanoïque dans le vinaigre non dilué.

2.4. Calculer la masse d'acide éthanoïque dans 100 mL de vinaigre

2.5. Le degré d'un vinaigre est la masse d'acide éthanoïque dans 100 mL de vinaigre ; déterminer le degré du vinaigre

3) Déterminer graphiquement la valeur du pK_A du couple acide éthanoïque/ion éthanoate, puis montrer que la réaction entre l'acide éthanoïque et la soude est bien une réaction totale ; pK_A (H_2O/OH^-) = 14

4) On désire réaliser un dosage rapide du vinaigre en utilisant un indicateur coloré ; quel est celui qui est adapté au dosage ? donner les couleurs observées au cours du dosage

Indicateur coloré	Teinte de la forme acide	Zone de virage	Teinte de la forme basique
Hélianthine	Rouge	3,1 < pH < 4,4	Jaune
Bleu de Bromothymol	Jaune	6,0 < pH < 7,6	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8,0 < pH < 10	Rose

Exercice 5 : Dosage du lait

Dans le lait, le lactose se dégrade sous l'action des ferments lactiques en acide lactique de formule : $C_3H_9O_3$

On détermine l'acidité d'un lait à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+, HO^-) ou soude de concentration $C_b = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol.L^{-1}. On dose V_a = 20,0 mL de lait ; Le volume de soude versé à l'équivalence $V_b(eq)$ = 8,5 mL.

1) Ecrire l'équation de la réaction acido-basique qui a lieu au cours du dosage.

2) Définir l'équivalence acido-basique et donner la relation entre les quantités de matière apportée des deux réactifs.

3) On appelle C_a la concentration en quantité de matière d'acide lactique dans le lait et $V_b(eq)$ le volume de soude versée à l'équivalence.

Donner la relation entre C_a, V_a, C_b et $V_b(eq)$. Calculer C_a, sachant que le volume de soude versé à l'équivalence est $V_b(E)$ = 8,5 mL.

4) En déduire Cm, la concentration en masse d'acide lactique dans le lait.

5) *L'industrie laitière utilise le degré Dornic pour quantifier l'acidité d'un lait. Cette unité doit son nom à Pierre Dornic (1864-1933), ingénieur agronome français. Un degré Dornic (1 °D) correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait.*

Pour être considéré comme frais, un lait doit avoir une acidité inférieure ou égale à 18 °D. Entre 18 °D et 40 °D, le lait caille (il « tourne ») lorsqu'on le chauffe ; c'est la caséine qui flocule. Au-delà de 40 °D, il caille à température ambiante. Les yaourts ont une acidité Dornic généralement comprise entre 80 °D et 100 °D.

- Donner une conclusion sur l'état de fraîcheur du lait.

Exercice 6 : Dosage direct de l'aspirine

On désire vérifier la dénomination « aspirine 500 » d'un comprimé d'aspirine.

Mode opératoire :

On écrase dans un mortier ½ comprimé ; la poudre obtenue est dissoute dans de l'eau distillée de façon à obtenir 250 mL de solution notée SA

On dose **V_A = 50, 0 mL** de la solution SA par de la soude de concentration **$C_B = 2{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}**

1) Ecrire l'équation de la réaction de dosage sachant que la solution S_A contient de l'acide acétylsalicylique $C_9H_8O_4$; montrer que la réaction du dosage est bien une réaction totale

Couple H_2O/HO^- $pK_A = 14$

Couple $C_9H_8O_4/C_9H_7O_4^-$ $pK_A = 3{,}5$

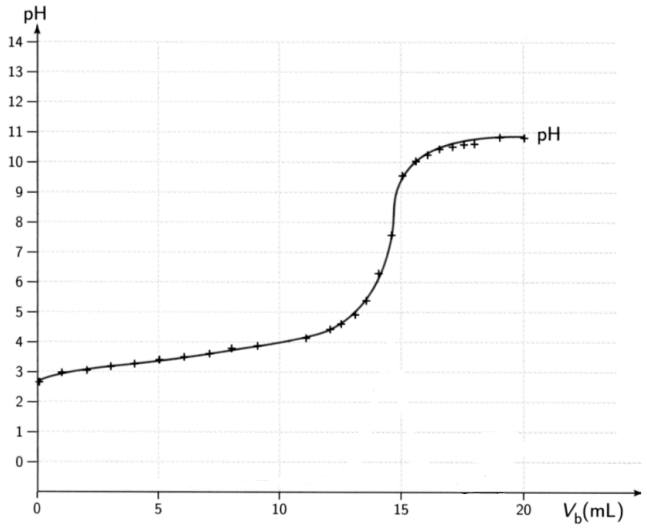
2) Déterminer graphiquement le pK_A du couple acide faible/base faible

3) Déterminer la concentration **C_A** en acide acétylsalicylique dans la solution S_A

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

5) En déduire la masse d'acide acétylsalicylique dans un comprimé d'aspirine

6) Le dosage pH-métrique peut être remplacé par un dosage colorimétrique ; parmi les indicateurs colorés suivants lequel faut-il utiliser ?



Indicateur coloré	Teinte de la forme acide	Zone de virage	Teinte de la forme basique
Hélianthine	Rouge	3,1 < pH < 4,4	Jaune
Bleu de Bromothymol	Jaune	6,0 < pH < 7,6	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8,0 < pH < 10	Rose

Exercice 7 : Dosage de la vitamine C

La vitamine C ou acide ascorbique de formule brute $C_6H_8O_6$ (M = 176 g.mol^{-1}) est vendue en pharmacie sous forme de comprimé.

On dissout un comprimé dans un volume V_S = 100 mL d'eau distillée ; on obtient une solution S.

On prélève V_A = 10 mL de cette solution que l'on dose avec de la soude de concentration $C_B = 3{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}. L'équivalence est obtenue pour un volume V_B(eq) = 9,5 mL

1) Ecrire l'équation de la réaction de dosage

2) Définir l'équivalence acido-basique d'un dosage ; en déduire la relation donnant la concentration en quantité de matière d'acide ascorbique C_A, en fonction de C_B, V_A et V_B(eq).

3) Déterminer la valeur de C_A.

4) Trouver la masse d'acide ascorbique dans le comprimé de vitamine C

Exercice 8 : Dosage indirect de l'aspirine

L'aspirine, acide acétylsalicylique, peut être dosé par une solution de soude. Le dosage est un dosage direct, à froid, si on utilise une solution diluée de soude (voir exercice précédent). Lorsque l'on utilise une solution concentrée de soude, à chaud, la réaction entre l'aspirine et la soude n'est pas une réaction assez rapide pour être utilisée au cours d'un dosage direct : on effectue alors un dosage indirect
On fait réagir l'aspirine avec une quantité d'ions hydroxyde HO^- connue, mais en excès ; c'est l'excès des ions hydroxydes qui est ensuite dosé par une solution titrée d'acide chlorhydrique.

Protocole :

- Un comprimé d'aspirine broyé est mélangé à V= 10,0 mL d'une solution de soude de concentration C = 1,0 mol/L. Le tout est chauffé à reflux pendant une quinzaine de minutes, puis refroidi.

- Après refroidissement, on verse le milieu réactionnel précédent dans une fiole jaugée de 200 mL, et on complète au trait de jauge par de l'eau distillée. On agite. On a ainsi obtenu une solution, appelée solution (S).

- Pour déterminer l'excès d'ions HO^-, on dose une prise d'essai de V_B = 10,0 mL de la solution (S) par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 2{,}0.10^{-2}$ mol/L.

L'équivalence est obtenue lorsqu'on a versé un volume d'acide de $V_{A(eq)}$ = 10,9 mL.

1) Donner l'équation-bilan de la réaction, désignée réaction (1), entre l'aspirine et les ions hydroxyde de la soude

2) Calculer la quantité d'ions HO^- initialement mélangée avec le comprimé d'aspirine broyé.

3) Ecrire l'équation-bilan, support du dosage, désignée réaction (2). Calculer la quantité d'ions HO^- dosée dans la prise d'essai.

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

5) En déduire la quantité d'ions HO^- consommée par la réaction (1) puis, en utilisant l'équation-bilan de cette réaction, calculer la quantité puis la masse d'acide acétylsalicylique présente dans le comprimé. M ($C_9H_8O_4$) = 180 g/mol

Exercice 9 : Dosage indirect de l'ibuprofène

L'ibuprofène AH (M = 206 g.mol^{-1}) est un médicament fréquemment utilisé pour les maux de tête.

Il est indiqué 200 mg/gélule sur une boîte ; on désire vérifier cette indication

1ère partie

- Pour séparer l'ibuprofène de l'excipient, on agite dans un bécher le contenu d'une gélule avec de l'éthanol, puis on pratique une filtration. On recueille un filtrat composé de l'éthanol qui a dissous l'ibuprofène et on récupère sur le filtre un produit solide, l'excipient.

- On évapore l'éthanol du filtrat et on recueille une poudre blanche : l'ibuprofène $AH_{(s)}$

- On mélange la poudre d'ibuprofène à V_1 = 200 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_1 = 9.10^{-3}$ mol.L^{-1}. On obtient 200 mL d'une solution devenue limpide, notée S.

2nde partie

Pour déterminer les ions OH^- restant après la réaction précédente, on dose une prise d'essai de 20,0 mL de la solution S par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 1,0.10^{-2}$mol.L^{-1}.

À l'équivalence, on a versé $V_{A(eq)}$ = 8,6 mL de solution d'acide chlorhydrique.

1) étude de la 1ère partie

1.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction acido-basique (**réaction 1**), supposée totale (quantitative), entre l'ibuprofène AH et la soude.

1.2. En admettant que l'indication portée sur l'étiquette du médicament est correcte, montrer que les ions hydroxyde sont introduits en excès par rapport à la quantité d'ibuprofène.

2) étude de la 2nde partie

2.1. Ecrire l'équation-bilan support de ce dosage (**réaction 2**) en considérant que seuls les ions hydroxyde réagissent lorsqu'on ajoute la solution d'acide chlorhydrique.

2.2. Définir par une phrase l'équivalence d'un dosage.

2.3. Déterminer $n_{OH-(dosé)}$ le nombre de mole d'ions hydroxyde présent initialement dans la prise d'essai de 20 mL.

2.4. En déduire la quantité d'ions hydroxyde qui restait dans les 200 mL de la solution S, après réaction avec l'ibuprofène

2.5. En déduire la quantité d'ions OH^- consommée par la réaction (1)

2.6. En déduire la quantité d'ibuprofène puis la masse d'ibuprofène dans le comprimé

Exercice 10 : Dosage d'une dibase

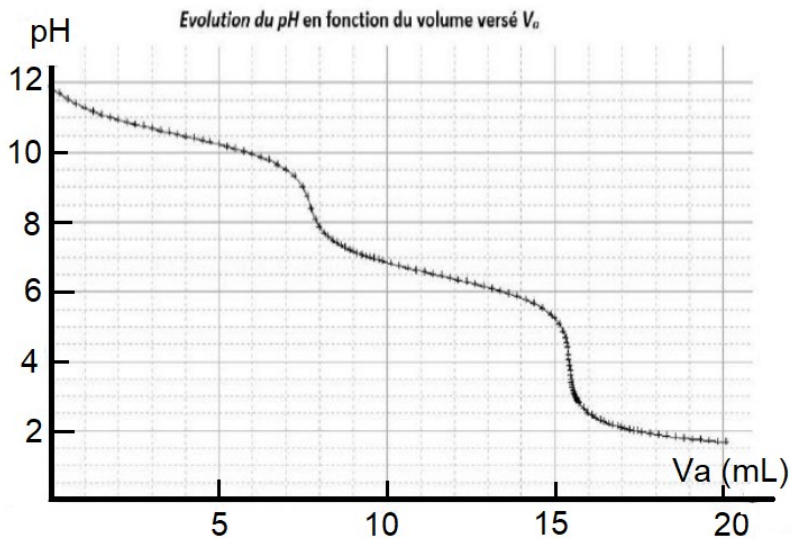
On désire déterminer la concentration en ions carbonate CO_3^{2-} dans une solution S_0.

On prélève V_0 = 2,0 mL de la solution So que l'on verse dans une fiole jaugée de 200 mL.

On complète la fiole jaugée avec de l'eau distillée : la solution obtenue est notée S_1.

Un volume V_1 = 5,0 mL de la solution S_1 est dosée par titrage avec de l'acide chlorhydrique (H_3O^+, Cl^-) de concentration Ca = 1,0.10^{-2} mol.L^{-1}. Ce dosage est suivi par pH-métrie

Courbe d'évolution du pH en fonction du volume versé Va de solution acide



1,0.1

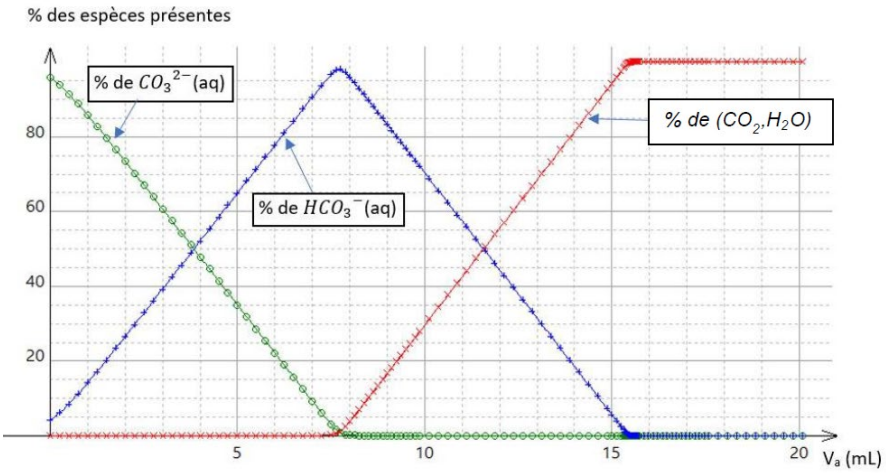


Diagramme de distribution des espèces CO_3^{2-}, HCO_3^- et (CO_2,H_2O) en fonction du volume versé Va d'acide chlorhydrique.

1) Sachant que l'acide conjugué de l'ion carbonate CO_3^{2-} est l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-, qui est lui-même la base conjuguée du dioxyde de carbone dissous dans l'eau (CO_2,H_2O), écrire les deux couples acide/base faisant intervenir l'espèce amphotère HCO_3^-

2) À l'aide des 2 courbes données ci-dessus et des équations des réactions chimiques impliquées, expliquer l'allure de la courbe de titrage obtenue. En déduire les pKa des 2 couples acide/base donnés dans la question précédente

3)

3.1. Pourquoi étudie-t-on le 2nd saut de pH plutôt que le 1er ?

3.2. Montrer que, lorsqu'on atteint la deuxième équivalence, la relation entre la quantité de matière d'ions carbonate $n_{CO_3^{2-}}$ en solution au début du dosage et la quantité de matière d'ions oxonium $n_{H_3O^+}$ versés jusqu'à la deuxième équivalence est : $2 \times n_{CO_3^{2-}} = n_{H_3O^+}$

3.3. En utilisant la courbe de titrage, déterminer le volume à l'équivalence V_{eq2} correspondant au second saut de pH.

4) Calculer C_1, la concentration en quantité de matière de l'ion carbonate CO_3^{2-} dans la solution S_1.

5) Montrer que la valeur de la concentration en masse C_{m0} des ions carbonate dans la solution S_0 est comprise entre 90 et 100 g·L^{-1}.