

## SOLUTIONS AQUEUSES ; DOSAGES ACIDO-BASIQUES - corrigé des exercices

### A. EXERCICES DE BASE

#### I. Dosage d'une solution d'acide fort

• La solution de  $\text{HCl}$  est en fait une solution de  $\text{H}_3\text{O}^+$  :  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ . De même, la solution de  $\text{NaOH}$  est en fait une solution de  $\text{OH}^-$  :  $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ . La réaction de neutralisation est ensuite :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ .

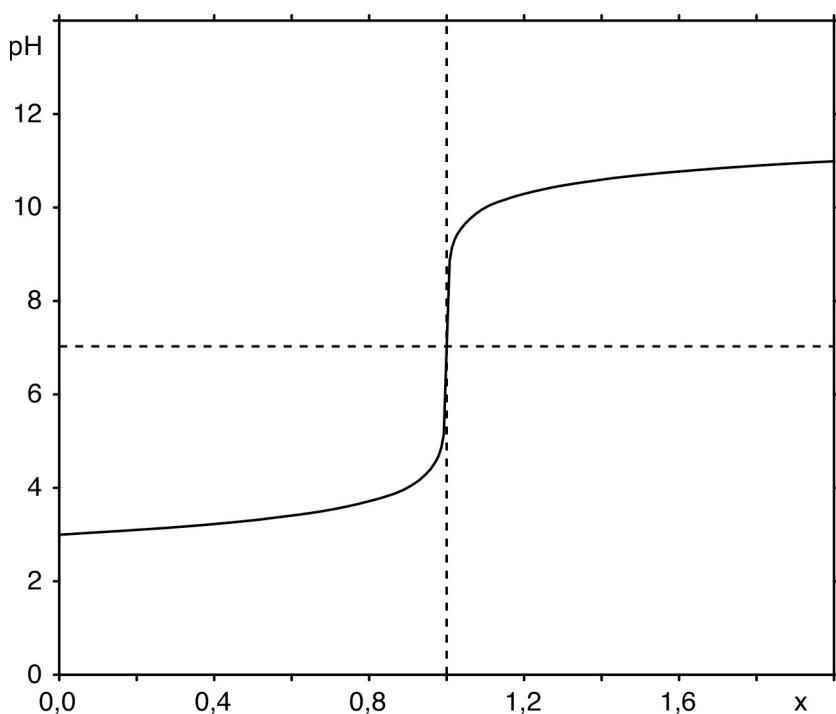
• Pour une concentration  $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  l'acide fort impose le pH : l'autoprotolyse est négligeable en comparaison, sauf à l'approche de l'équivalence, où les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  apportés par la solution de  $\text{HCl}$  sont neutralisés. Le transfert protonique donne donc :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+] = \frac{CV - C'V'}{V + V'}$  avec  $C' = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

• Compte tenu du fait que  $C' \gg C$ , l'équivalence correspond à  $V' \ll V$  et on peut donc simplifier :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx C - \frac{C'V'}{V}$ . En notant :  $x = \frac{C'V'}{CV}$  (proportion d'avancement par rapport à l'équivalence), on obtient finalement :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx C.(1 - x)$  et  $\text{pH} = \text{pC} - \log(1 - x)$ .

• Après l'équivalence, il n'y a plus réaction mais seulement accumulation de l'excédent d'ions  $\text{OH}^-$  :  $[\text{OH}^-] = \frac{C'V' - CV}{V + V'} \approx \frac{C'V'}{V} - C = C.(x - 1)$  (tant que  $V' \ll V$ ) ; ainsi :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} \approx \frac{K_e}{C.(x - 1)}$  et  $\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pC} + \log(x - 1)$ .

• Au voisinage immédiat de l'équivalence, les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  ajoutés se sont neutralisés ; c'est l'autoprotolyse, prépondérante, qui impose le pH :  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_e}$  donc  $\text{pH} \approx \frac{\text{pK}_e}{2}$ .

• On obtient ainsi la courbe pH-métrique suivante :



## II. Dosage d'une solution d'acide faible

•

## B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

### III. Dosage d'un mélange

• Dans la solution initiale, la base la plus forte est  $\text{H}_2\text{O}$  et l'acide le plus fort est  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (les concentrations introduites sont égales et il suffit de comparer les  $pK_a$ ). La réaction prépondérante est donc :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$  (réaction limitée, car sa constante d'équilibre est  $K = K_a \ll 1$ ).

• Compte tenu de la concentration relativement importante ( $pC < pK_a$ ) on peut supposer que la dissociation est très partielle (ce qui est cohérent avec  $K \ll 1$ ) ; ainsi :  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

• D'après la relation d'équilibre :  $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$  on obtient :  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \approx K_a C$  et donc :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a + pC) = 2,9.$$

• Quand on ajoute de la solution de soude, la base la plus forte est  $\text{OH}^-$  et la réaction prépondérante devient :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$  (réaction "totale", car sa constante est  $K' = \frac{K_a}{K_e} \gg 1$ ).

• On obtient ainsi autant d'ions éthanoate qu'on a introduit d'ions  $\text{OH}^-$ , c'est-à-dire, compte tenu de la dilution :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$  et donc :  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{CV_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$ . On en déduit par conséquent :  $\text{pH} = pK_a + \log\left(\frac{C_b V_b}{CV_a - C_b V_b}\right)$ .

• À l'équivalence, en considérant la réaction précédente comme totale, la solution correspond à un mélange de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  et HCN à la concentration  $C' = \frac{CV_a}{V_a + V_e}$  (compte tenu de la dilution) ; la réaction prépondérante qui "succède" à la précédente est alors :  $\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CN}^-$  (réaction limitée par l'équilibre, car sa constante est  $K'' = \frac{K'_a}{K_a} \ll 1$ ).

• Ainsi :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \approx [\text{HCN}] \approx \frac{CV_a}{V_a + V_e}$  et d'après la relation d'équilibre :  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{CN}^-] \approx \sqrt{K'} \frac{CV_a}{V_a + V_e}$ . Par suite :  $\text{pH} = pK_a + \frac{1}{2}pK' = pK'_a - \frac{1}{2}pK' = \frac{1}{2}(pK_a + pK'_a) = 7,05$ .

• Quand on dépasse cette première équivalence, l'acide le plus fort est HCN et la base la plus forte est l'excès de  $\text{OH}^-$  ; la réaction prépondérante devient ainsi :  $\text{HCN} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}$  (réaction "totale", car sa constante est  $K''' = \frac{K'_a}{K_e} \gg 1$ ).

• On obtient ainsi autant d'ions cyanure qu'on a introduit d'ions  $\text{OH}^-$  en plus de la première équivalence, donc (compte tenu de la dilution) :  $[\text{CN}^-] = \frac{C_b V_b - CV_a}{V_a + V_b}$  et  $[\text{HCN}] = \frac{2CV_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$ . On en déduit ainsi :  $\text{pH} = pK_a + \log\left(\frac{C_b V_b - CV_a}{2CV_a - C_b V_b}\right)$ .

• À la seconde équivalence, en considérant la réaction précédente comme totale, la solution correspond à une solution de  $\text{CN}^-$  à la concentration  $C'' = \frac{CV_a}{V_a + V_e}$  (compte tenu de la dilution) ; la réaction prépondérante qui "succède" à la précédente est alors :  $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$  (réaction limitée par l'équilibre, car sa constante est  $K'''' = \frac{K_e}{K'_a} \ll 1$ ).

◊ remarque : ceci équivaut à dire que la réaction "précédente" n'est en réalité pas tout à fait totale.

• Compte tenu de la concentration relativement importante ( $pC'' < pK_e - pK'_a$  même avec la dilution) on peut supposer que l'association est très partielle (ce qui est cohérent avec  $K''' \ll 1$ ) ; on obtient ainsi :

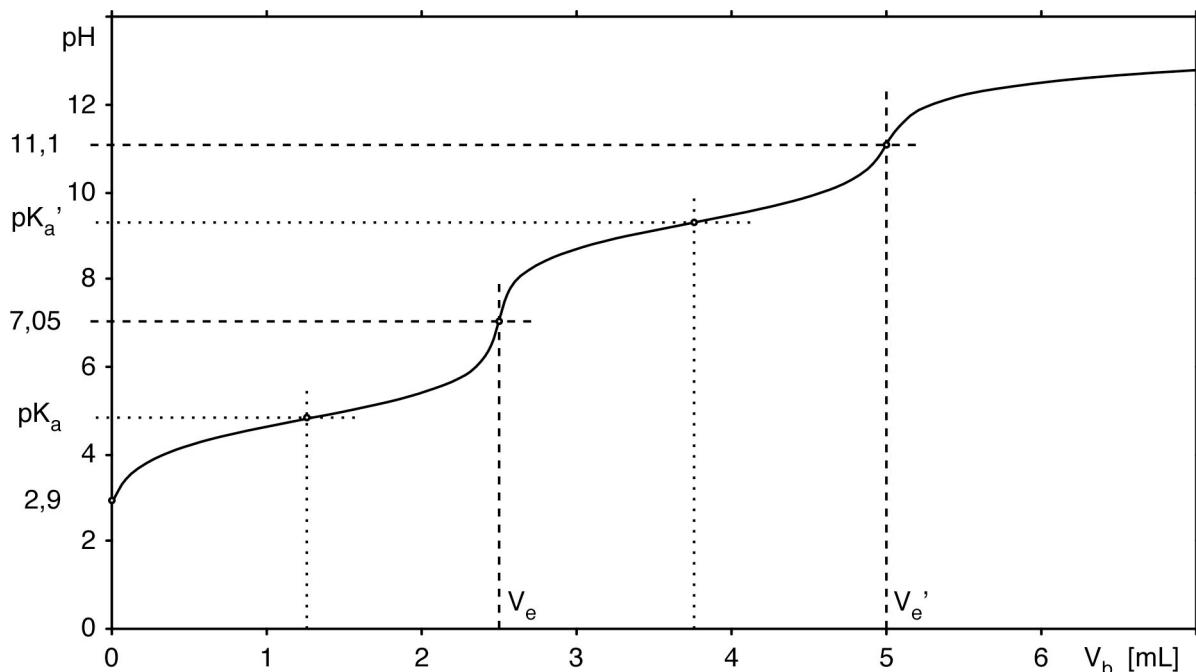
$$[CN^-] \approx C'' = 0,83 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [HCN] \approx [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

• En reportant dans la relation d'équilibre :  $K'_a = \frac{[CN^-][H_3O^+]}{[HCN]}$  on obtient :  $[H_3O^+]^2 \approx \frac{K'_a K_e}{C''}$  et

$$\text{donc : } pH = \frac{1}{2}(pK'_a + pK_e - pC'') = 11,1.$$

• Quand on dépasse la seconde équivalence, il n'y a plus réaction mais seulement accumulation des ions  $OH^-$  excédentaires :  $[OH^-] = \frac{C_b V_b - 2CV_a}{V_a + V_b}$  donc  $[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]}$  et  $pH = pK_e + \log\left(\frac{C_b V_b - 2CV_a}{V_a + V_b}\right)$ .

• L'ensemble du dosage peut se résumer par le graphique suivant :



#### IV. Dosage d'un acide faible par une base faible

• Dans la solution initiale, la base la plus forte est  $H_2O$  et l'acide le plus fort est  $HCOOH$ . La réaction prépondérante est donc :  $HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCO_2^- + H_3O^+$  (réaction limitée par l'équilibre, car sa constante est  $K = K_a \ll 1$ ).

• Compte tenu de la concentration relativement importante ( $pC < pK_a$ ) on peut supposer que la dissociation est très partielle (ce qui est cohérent avec  $K \ll 1$ ) ; ainsi :  $[HCOOH] \approx C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[HCO_2^-] \approx [H_3O^+]$ .

• En reportant dans la relation d'équilibre :  $K_a = \frac{[HCO_2^-][H_3O^+]}{[HCOOH]}$  on obtient :  $[H_3O^+]^2 \approx K_a C$  et

$$\text{donc : } pH = \frac{1}{2}(pK_a + pC) = 2,4.$$

• Quand on ajoute de la solution d'ammoniac, la base la plus forte est  $NH_3$  et la réaction prépondérante est :  $HCOOH + NH_3 \rightarrow HCO_2^- + NH_4^+$  (réaction "totale", car sa constante est  $K' = \frac{K_a}{K'_a} \gg 1$ ).

• On obtient ainsi autant d'ions méthanoate (et d'ions ammonium) qu'on a introduit de NH<sub>3</sub>, c'est-à-dire, compte tenu de la dilution : [HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>] =  $\frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$  et donc : [HCOOH] =  $\frac{CV_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$ . On en déduit par conséquent : pH = pK<sub>a</sub> + log( $\frac{C_b V_b}{CV_a - C_b V_b}$ ).

• À l'équivalence, en considérant la réaction précédente comme totale, la solution correspond à un mélange de HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> à la concentration C' =  $\frac{CV_a}{V_a + V_e}$  (compte tenu de la dilution) ; la réaction prépondérante qui "succède" à la précédente est alors : HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ⇌ HCOOH + NH<sub>3</sub> (réaction limitée par l'équilibre, car sa constante est K'' =  $\frac{K'_a}{K_a} \ll 1$ ).

◊ remarque : ceci équivaut à dire que la réaction "précédente" n'est en réalité pas tout à fait totale.

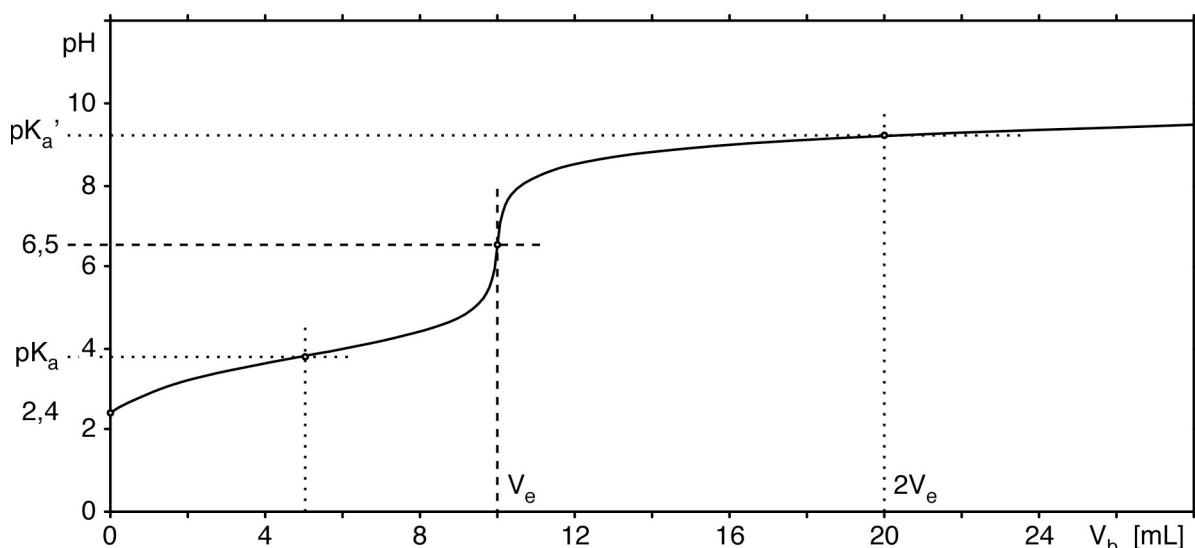
• Ainsi : [HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>] ≈ [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] ≈  $\frac{CV_a}{V_a + V_e}$  et d'après la relation d'équilibre : [HCOOH] ≈ [NH<sub>3</sub>] ≈  $\approx \sqrt{K'} \frac{CV_a}{V_a + V_e}$ . Par suite : pH = pK<sub>a</sub> +  $\frac{1}{2}pK'$  = pK'<sub>a</sub> -  $\frac{1}{2}pK'$  =  $\frac{1}{2}(pK_a + pK'_a)$  = 6,5.

• Quand on dépasse l'équivalence, l'acide le plus fort est H<sub>2</sub>O et la base la plus forte est l'excès de NH<sub>3</sub> ; la réaction prépondérante devient ainsi : NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O ⇌ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> (réaction limitée par l'équilibre, car sa constante est K''' =  $\frac{K_e}{K'_a} \ll 1$ ).

• Compte tenu de la concentration relativement importante (pC' < pK<sub>e</sub> - pK'<sub>a</sub> même avec la dilution) on peut supposer que l'association est très partielle (ce qui est cohérent avec K''' ≪ 1) ; on obtient ainsi : [NH<sub>3</sub>] ≈ C' =  $\frac{C_b V_b - CV_a}{V_a + V_b}$ . Par ailleurs, la quantité de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ainsi ajoutés est négligeable en comparaison de ce qu'il y a déjà à l'équivalence, donc (compte tenu de la dilution) : [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] ≈  $\frac{CV_a}{V_a + V_b}$ .

• En reportant dans la relation d'équilibre, on obtient : pH = pK'<sub>a</sub> + log( $\frac{C_b V_b - CV_a}{CV_a}$ ) ; on obtient en particulier pH = pK'<sub>a</sub> à la "double équivalence".

• L'ensemble du dosage peut se résumer par le graphique suivant :



## V. Dosage d'une solution d'acide faible multiple

•

## VI. Dosage d'une solution de base faible double

•

## VII. Dosage d'un mélange

• Le dioxyde de carbone est l'anhydride de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (instable) ; de ce fait, il peut donner deux réactions d'acidité successives (acide faible double) :  $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$  puis  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ .

• Lors de l'absorption de  $\text{CO}_2$  par la solution de soude (sans variation de volume), il se produit la réaction prépondérante :  $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  (réaction quasi-totale car  $pK_e \gg pK_{a1}$ ). Compte tenu du large excès de  $\text{OH}^-$ , il se produit ensuite la réaction prépondérante :  $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  (réaction quasi-totale car  $pK_e \gg pK_{a2}$ ). Ceci donne une solution d'un mélange de  $C = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{OH}^-$  et  $C' = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{CO}_3^{2-}$ .

• Dans cette solution initiale, la base la plus forte est  $\text{OH}^-$  et l'acide le plus fort est  $\text{H}_2\text{O}$  (les concentrations introduites sont égales et il suffit de comparer les  $pK_a$ ). La réaction prépondérante est par conséquent :  $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$  (réaction sans effet) ; par suite  $[\text{OH}^-] = C$  impose le pH :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]}$  et  $\text{pH} = pK_e - pC = 12,9$ .

• Quand on ajoute de la solution de  $\text{HCl}$ , l'acide le plus fort est  $\text{H}_3\text{O}^+$  et la réaction prépondérante devient :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$  (réaction "totale" car  $pK_e \gg 0$ ).

• Il disparaît ainsi autant d'ions  $\text{OH}^-$  qu'on a introduit d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , c'est-à-dire, compte tenu de la dilution :  $[\text{OH}^-] = \frac{CV_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$ . On en tire par conséquent :  $\text{pH} = pK_e + \log\left(\frac{CV_b - C_a V_a}{V_a + V_b}\right)$ .

• À l'équivalence, en considérant la réaction précédente comme totale, le mélange correspond à une solution de  $\text{CO}_3^{2-}$  à la concentration :  $C'' = \frac{C'V_b}{V_a + V_b}$  (compte tenu de la dilution) ; la réaction prépondérante qui "succède" à la précédente est alors :  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$  (réaction limitée par l'équilibre, car sa constante est  $pK_{a2} \ll pK_e$ ).

• Ainsi :  $[\text{CO}_3^{2-}] \approx C''$  et  $[\text{HCO}_3^-] \approx [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ . D'après la relation d'équilibre :  $K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$  on obtient :  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \approx \frac{K_{a2} K_e}{C''}$  et donc :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_e - pC'') = 11,0$ .

◊ remarque : ce pH est très supérieur à  $pK_{a1}$  et il est donc correct de négliger l'autre acidité.

• Quand on dépasse cette première équivalence, l'acide le plus fort est l'excès de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et la base la plus forte est  $\text{CO}_3^{2-}$  (la quantité qui a réagi précédemment est négligeable en comparaison) ; la réaction prépondérante devient ainsi :  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  (réaction "totale", car  $pK_{a2} \gg 0$ ).

• On obtient autant d'ions  $\text{HCO}_3^-$  qu'on a introduit d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  en plus de la première équivalence, c'est-à-dire, compte tenu de la dilution :  $[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_a V_a - CV_b}{V_a + V_b}$  et donc :  $[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{CV_b + C'V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$ .

On en déduit ainsi :  $\text{pH} = pK_{a2} + \log\left(\frac{CV_b + C'V_b - C_a V_a}{C_a V_a - CV_b}\right)$ .

• À la seconde équivalence, en considérant la réaction précédente comme totale, la solution correspond à une solution de  $\text{HCO}_3^-$  à la concentration  $C''' = \frac{C'V_b}{V_e + V_b}$  (compte tenu de la dilution) ; la réaction prépondérante qui "succède" à la précédente est alors :  $2 \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$  (réaction limitée par l'équilibre, car  $pK_{a1} \ll pK_{a2}$ ).

• En supposant que cette réaction est très partielle (sa constante est  $K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} \ll 1$ ), on obtient :  $[\text{HCO}_3^-] \approx C'''$  et d'après l'équilibre :  $[\text{CO}_2] \approx [\text{CO}_3^{2-}] \approx C''' \sqrt{K}$ . On en déduit alors :  $\text{pH} = pK_{a1} + \frac{1}{2}pK = pK_{a2} - \frac{1}{2}pK = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = 8,35$ .

• Quand on dépasse cette seconde équivalence, l'acide le plus fort est l'excès de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et la base la plus forte est  $\text{HCO}_3^-$  ; la réaction prépondérante devient ainsi :  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (réaction "totale", car  $pK_{a1} \gg 0$ ).

• On obtient autant de  $\text{CO}_2$  qu'on a introduit d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  en plus de la seconde équivalence, c'est-à-dire, compte tenu de la dilution :  $[\text{CO}_2] = \frac{C_a V_a - CV_b - C'V_b}{V_a + V_b}$  et donc :  $[\text{HCO}_3^-] = \frac{CV_b + 2C'V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$ . On en tire ainsi :  $\text{pH} = pK_{a2} + \log\left(\frac{CV_b + 2C'V_b - C_a V_a}{C_a V_a - CV_b - C'V_b}\right)$ .

• À la troisième équivalence, en considérant la réaction précédente comme totale, la solution correspond à une solution de  $\text{CO}_2$  à la concentration  $C''' = \frac{C'V_b}{V_e'' + V_b}$  (compte tenu de la dilution) ; la réaction prépondérante qui "succède" à la précédente est alors :  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$  (réaction limitée par l'équilibre, car  $pK_{a1} \gg 0$ ).

◊ remarque : ceci équivaut à dire que la réaction "précédente" n'est en réalité pas tout à fait totale.

• Compte tenu de la concentration relativement importante ( $pC''' < pK_e - pK_{a1}$  même avec la dilution) on peut supposer que l'association est très partielle (ce qui est cohérent avec  $K_{a1} \ll 1$ ) ; on obtient ainsi :  $[\text{CO}_2] \approx C''' = 0,48 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{HCO}_3^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

• En reportant dans la relation d'équilibre :  $K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]}$  on obtient :  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \approx K_{a1}C'''$  et donc :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pC''') = 4,35$  ( $\text{pH} \ll pK_{a2}$  donc il est donc correct de négliger l'autre acidité).

• Quand on dépasse la troisième équivalence, il n'y a plus réaction mais seulement accumulation des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  excédentaires :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_a V_a - CV_b - 2C'V_b}{V_a + V_b}$  et  $\text{pH} = \log\left(\frac{V_a + V_b}{C_a V_a - CV_b - 2C'V_b}\right)$ .

• L'ensemble du dosage peut se résumer par le graphique ci-après (qui indique également pour comparer la courbe de neutralisation en l'absence de  $\text{CO}_2$ ). On y constate que la première équivalence ne peut pas être observée expérimentalement avec précision (saut de pH trop faible) ; les indicateurs adaptés sont donc le rouge de crésol (ou à défaut le bleu de thymol) pour repérer  $V'_e$  (avec  $\text{pH} \approx 8,35$ ) et le vert de bromocrésol (ou à défaut l'hélianthine) pour repérer  $V''_e$  (avec  $\text{pH} \approx 4,35$ ) ; on connaît ainsi  $C + C'$  et  $C + 2C'$  (concentration initiale de la soude avant pollution) d'où on déduit facilement  $C$  et  $C'$ .

