

SOLUTIONS AQUEUSES ; DOSAGES ACIDO-BASIQUES - corrigé des exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Dosage d'une solution d'acide fort

• La solution de HCl est en fait une solution de H_3O^+ : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$. De même, la solution de NaOH est en fait une solution de OH^- : $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$. La réaction de neutralisation est ensuite : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.

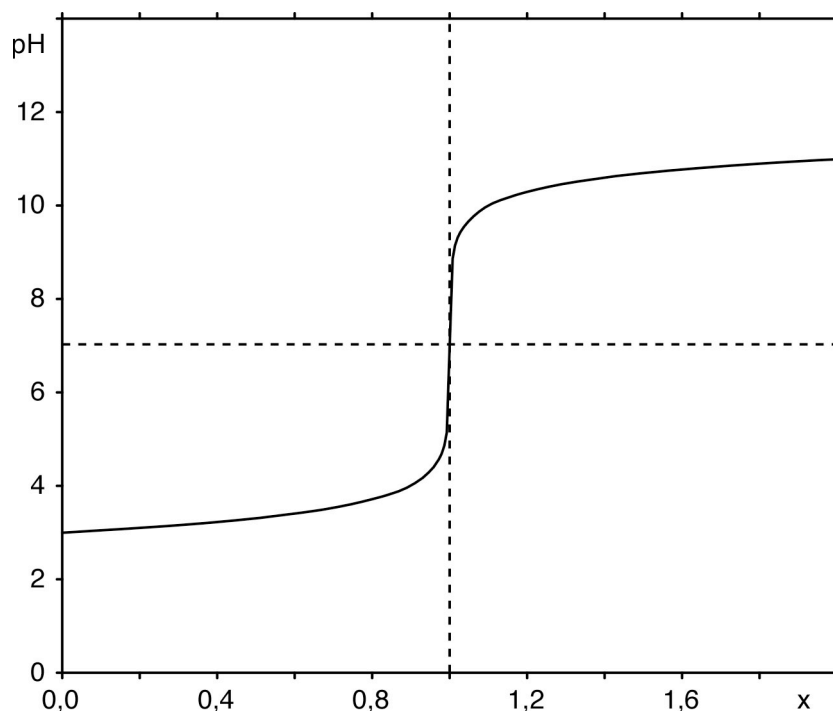
• Pour une concentration $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ l'acide fort impose le pH : l'autoprotolyse est négligeable en comparaison, sauf à l'approche de l'équivalence, où les ions H_3O^+ apportés par la solution de HCl sont neutralisés. Le transfert protonique donne donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+] = \frac{CV - C'V'}{V + V'}$ 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 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 H_3O^+ et 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 H_2O et l'acide le plus fort est CH_3COOH (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 ($\text{pC} < \text{pK}_a$) 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 :

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

• Quand on ajoute de la solution de soude, la base la plus forte est 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 éthanolate qu'on a introduit d'ions 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 : $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$. On en déduit par conséquent : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{C_b V_b}{C V_a - C_b V_b}\right)$.

• À l'équivalence, en considérant la réaction précédente comme totale, la solution correspond à un mélange de CH_3CO_2^- et HCN à la concentration $C' = \frac{C V_a}{V_a + V_e}$ (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 : $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \approx [\text{HCN}] \approx \frac{C V_a}{V_a + V_e}$ et d'après la relation d'équilibre : $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{CN}^-] \approx \sqrt{K'} \frac{C V_a}{V_a + V_e}$. Par suite : $\text{pH} = \text{pK}_a + \frac{1}{2}\text{pK}' = \text{pK}'_a - \frac{1}{2}\text{pK}' = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \text{pK}'_a) = 7,05$.

• Quand on dépasse cette première équivalence, l'acide le plus fort est HCN et la base la plus forte est l'excès de 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 OH^- en plus de la première équivalence, donc (compte tenu de la dilution) : $[\text{CN}^-] = \frac{C_b V_b - C V_a}{V_a + V_b}$ et $[\text{HCN}] = \frac{2C V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$. On en déduit ainsi : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{C_b V_b - C V_a}{2C V_a - C_b V_b}\right)$.

• À la seconde équivalence, en considérant la réaction précédente comme totale, la solution correspond à une solution de CN^- à la concentration $C'' = \frac{C V_a}{V_a + V_e}$ (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 :

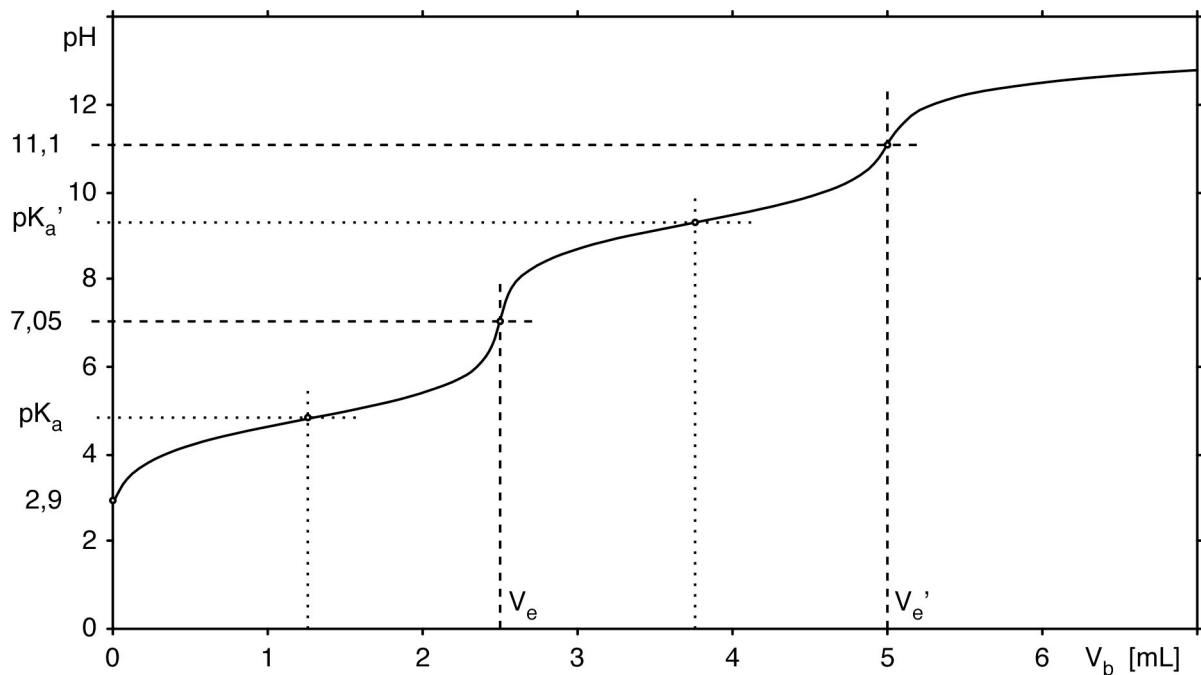
$$[CN^-] \approx C'' = 0,83 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [HCN] \approx [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

• 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 : $[OH^-] = \frac{C_b V_b - 2C V_a}{V_a + V_b}$ donc $[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]}$ et $pH = pK_e + \log\left(\frac{C_b V_b - 2C V_a}{V_a + V_b}\right)$.

• 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_3 , c'est-à-dire, compte tenu de la dilution : $[\text{HCO}_2^-] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$ et donc : $[\text{HCOOH}] = \frac{C V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$. On en déduit par conséquent : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{C_b V_b}{C V_a - C_b V_b}\right)$.

• À l'équivalence, en considérant la réaction précédente comme totale, la solution correspond à un mélange de HCO_2^- et NH_4^+ à la concentration $C' = \frac{C V_a}{V_a + V_e}$ (compte tenu de la dilution) ; la réaction prépondérante qui "succède" à la précédente est alors : $\text{HCO}_2^- + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \text{NH}_3$ (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.

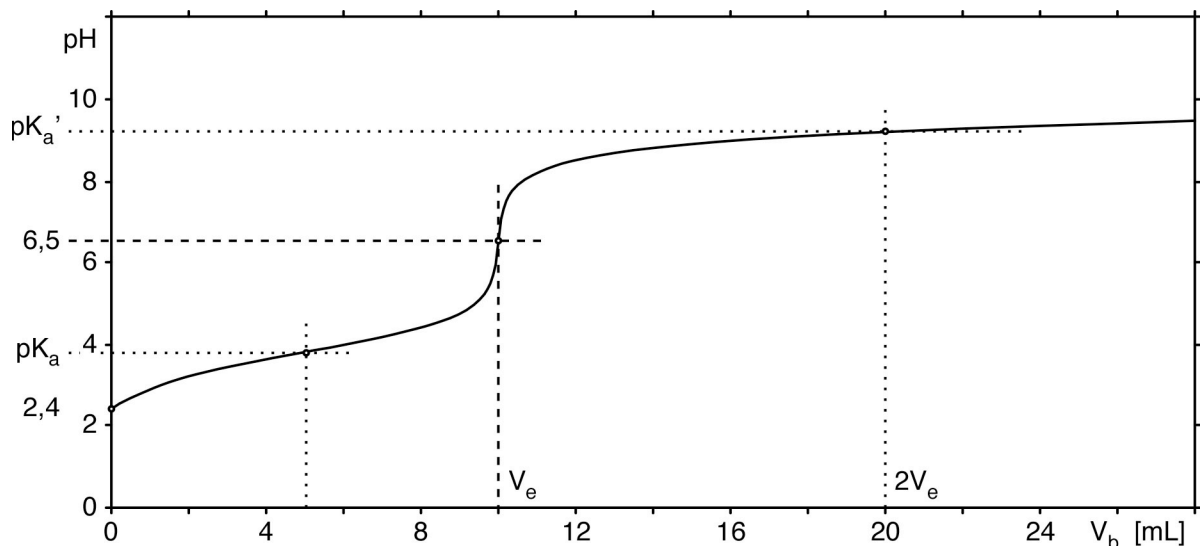
• Ainsi : $[\text{HCO}_2^-] \approx [\text{NH}_4^+] \approx \frac{C V_a}{V_a + V_e}$ et d'après la relation d'équilibre : $[\text{HCOOH}] \approx [\text{NH}_3] \approx \sqrt{K'} \frac{C V_a}{V_a + V_e}$. Par suite : $\text{pH} = \text{pK}_a + \frac{1}{2} \text{pK}' = \text{pK}'_a - \frac{1}{2} \text{pK}' = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \text{pK}'_a) = 6,5$.

• Quand on dépasse l'équivalence, l'acide le plus fort est H_2O et la base la plus forte est l'excès de NH_3 ; la réaction prépondérante devient ainsi : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ (réaction limitée par l'équilibre, car sa constante est $K''' = \frac{K_e}{K'_a} \ll 1$).

• Compte tenu de la concentration relativement importante ($\text{pC}' < \text{pK}_e - \text{pK}'_a$ même avec la dilution) on peut supposer que l'association est très partielle (ce qui est cohérent avec $K''' \ll 1$) ; on obtient ainsi : $[\text{NH}_3] \approx C' = \frac{C_b V_b - C V_a}{V_a + V_b}$. Par ailleurs, la quantité de NH_4^+ ainsi ajoutés est négligeable en comparaison de ce qu'il y a déjà à l'équivalence, donc (compte tenu de la dilution) : $[\text{NH}_4^+] \approx \frac{C V_a}{V_a + V_b}$.

• En reportant dans la relation d'équilibre, on obtient : $\text{pH} = \text{pK}'_a + \log\left(\frac{C_b V_b - C V_a}{C V_a}\right)$; on obtient en particulier $\text{pH} = \text{pK}'_a$ 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 H_2CO_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 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 $\text{p}K_e \gg \text{p}K_{a1}$). Compte tenu du large excès de 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 $\text{p}K_e \gg \text{p}K_{a2}$). Ceci donne une solution d'un mélange de $C = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ de OH^- et $C' = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de CO_3^{2-} .

• Dans cette solution initiale, la base la plus forte est OH^- et l'acide le plus fort est H_2O (les concentrations introduites sont égales et il suffit de comparer les $\text{p}K_a$). 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 $\text{pH} = \text{p}K_e - \text{p}C = 12,9$.

• Quand on ajoute de la solution de HCl , l'acide le plus fort est H_3O^+ et la réaction prépondérante devient : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ (réaction "totale" car $\text{p}K_e \gg 0$).

• Il disparaît ainsi autant d'ions OH^- qu'on a introduit d'ions H_3O^+ , c'est-à-dire, compte tenu de la dilution : $[\text{OH}^-] = \frac{C V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$. On en tire par conséquent : $\text{pH} = \text{p}K_e + \log\left(\frac{C V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}\right)$.

• À l'équivalence, en considérant la réaction précédente comme totale, le mélange correspond à une solution de CO_3^{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 : $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ (réaction limitée par l'équilibre, car sa constante est $\text{p}K_{a2} \ll \text{p}K_e$).

• 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 : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} + \text{p}K_e - \text{p}C'') = 11,0$.

♦ remarque : ce pH est très supérieur à $\text{p}K_{a1}$ 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 H_3O^+ et la base la plus forte est 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 $\text{p}K_{a2} \gg 0$).

• On obtient autant d'ions HCO_3^- qu'on a introduit d'ions H_3O^+ en plus de la première équivalence, c'est-à-dire, compte tenu de la dilution : $[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_a V_a - C V_b}{V_a + V_b}$ et donc : $[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C V_b + C' V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$.

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

• À la seconde équivalence, en considérant la réaction précédente comme totale, la solution correspond à une solution de 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 $\text{pK}_{a1} \ll \text{pK}_{a2}$).

• 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 : $\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \frac{1}{2} \text{pK} = \text{pK}_{a2} - \frac{1}{2} \text{pK} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = 8,35$.

• Quand on dépasse cette seconde équivalence, l'acide le plus fort est l'excès de H_3O^+ et la base la plus forte est 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 $\text{pK}_{a1} \gg 0$).

• On obtient autant de CO_2 qu'on a introduit d'ions H_3O^+ en plus de la seconde équivalence, c'est-à-dire, compte tenu de la dilution : $[\text{CO}_2] = \frac{C_a V_a - C V_b - C' V_b}{V_a + V_b}$ et donc : $[\text{HCO}_3^-] = \frac{C V_b + 2 C' V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$. On en tire ainsi : $\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log\left(\frac{C V_b + 2 C' V_b - C_a V_a}{C_a V_a - C V_b - C' V_b}\right)$.

• À la troisième équivalence, en considérant la réaction précédente comme totale, la solution correspond à une solution de 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 $\text{pK}_{a1} \gg 0$).

♦ 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 ($\text{pC}''' < \text{pK}_e - \text{pK}_{a1}$ 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 : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pC}''') = 4,35$ ($\text{pH} \ll \text{pK}_{a2}$ 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 H_3O^+ excédentaires : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_a V_a - C V_b - 2 C' V_b}{V_a + V_b}$ et $\text{pH} = \log\left(\frac{V_a + V_b}{C_a V_a - C V_b - 2 C' V_b}\right)$.

• 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 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' .

