Dosage diacide faible – base forte

Diacide faible H_2A , constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2}

titré concentration (*à déterminer*) $\mathbf{c_a}$ volume $\mathbf{v_a}$: $H_2A + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HA^-$;

$HA^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^{2-}$

Base forte NaOH

titrant concentration $\mathbf{c_b}$ volume $\mathbf{v_b}$ (*à verser à la burette*) : $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$.

Dans le cas du dosage d'un **diacide**, H_2A, on peut définir deux équivalences :

- la première équivalence pour laquelle $n_0(H_2A) = n(OH^-)_{versé}$ c'est à dire $c_a.v_a = c_b.v_{b,éq1}$,
- la seconde équivalence, dite équivalence globale, pour laquelle : $2n_0(H_2A) = n(OH^-)_{versé}$

  c'est à dire : $2c_a.v_a = 2c_b.v_{b,éq1} = c_b.v_{b,éq2}$.

Pour étudier la variation du pH en fonction de $\mathbf{v_b}$, on utilise $x = \frac{v_b}{v_{b,éq1}} = \frac{c_b v_b}{c_b v_{b,éq1}} = \frac{c_b v_b}{c_a v_a}$.

- $x=0$; $\mathbf{v_b}=0$; solution de diacide faible. La seconde acidité est négligée devant la première. Le pH est alors égal à celui d'une solution de monoacide faible : $\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \log c_a)}$. Pour obtenir cette relation:
  - ◊ $[HA^-]$ est négligé devant $[H_2A]$. Ceci implique que la première acidité ne soit pas trop forte ou que le diacide ne soit pas trop dilué pour que la dissociation de la première acidité ne soit pas trop importante : $pH \le pK_{a1} - 1$ soit $pK_{a1} + \log c_a \ge 2$.
  - ◊ $2[A^{2-}]$ est négligé devant $[HA^-]$ Ceci implique que $pH \le pK_{a2} - 1{,}3$.
  - ◊ $[OH^-]$ est négligé devant $[H_3O^+]$ Ceci implique que la valeur du pH doit être telle que $pH \le 6{,}5$ soit $pK_{a1} \le 13 + \log c_a$.

- $0 < x < 1$; $0 < v_b < v_{b,éq1}$;

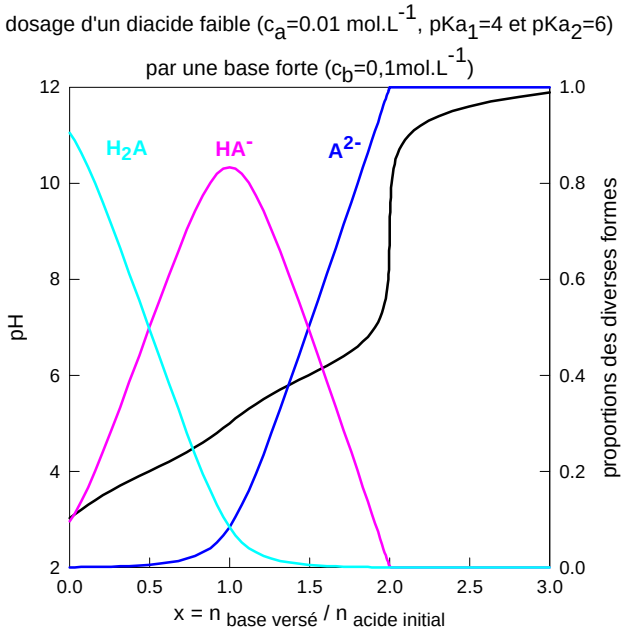
	H_2A	$+$	$OH^- \rightarrow$	$HA^- + H_2O$
quantités introduites	$c_a v_a$		$c_b v_b$	
quantités à l'équilibre	$c_a v_a - c_b v_b$		ε	$c_b v_b$

$$[HA^-] = \frac{c_b v_b}{v_a + v_b} \text{ et } [H_2A] = \frac{c_a v_a - c_b v_b}{v_a + v_b}$$

$$\boxed{pH = pK_{a1} + \log \frac{c_b v_b}{c_a v_a - c_b v_b} = pK_{a1} + \log \frac{x}{1-x}}$$

On remarquera qu'à la première demi équivalence, pour $\boxed{x = \frac{1}{2}, pH = pK_{a1}}$.

Cette relation n'est exacte que si la première acidité est peu dissociée initialement et si les deux valeurs de pK_a ne sont pas trop proches sinon la neutralisation de la seconde acidité pourrait commencer avant que la première ne soit totalement neutralisée (voir la figure ci-contre).



- $x = 1$; $v_b = v_{b,éq1}$.

La première acidité est totalement neutralisée si elle n'est pas trop faible. La solution à l'équivalence est donc une solution d'ampholyte HA^- : $\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})}$. Cette relation n'est exacte que si $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ sont négligeables devant $[H_2A]$ et $[A^{2-}]$. Il faut donc que l'ampholyte ne soit pas trop dilué et que les deux valeurs de pK_a soient de part et d'autre de 7.

- $1 < x < 2$; $v_{b,éq1} < v_b < v_{b,éq2}$;

	HA^-	+	OH^-	$\rightarrow$	A^{2-}	+	H_2O
quantité	(à $x = 1$) $c_a v_a$		(introduite après $x = 1$) $c_b(v_b - v_{b,éq1})$				
quantités à l'équilibre	$c_a v_a - c_b(v_b - v_{b,éq1})$		ε		$c_b(v_b - v_{b,éq1})$		

$$[HA^-] = \frac{c_a v_a - c_b(v_b - v_{b,éq1})}{v_a + v_b} = \frac{2c_a v_a - c_b v_b}{v_a + v_b}$$

$$[A^{2-}] = \frac{c_b(v_b - v_{b,éq1})}{v_a + v_b}$$

$$\boxed{pH = pK_{a2} + \log\frac{c_b v_b - c_a v_a}{2c_a v_a - c_b v_b} = pK_{a2} + \log\frac{x-1}{2-x}}.$$

A la deuxième demi équivalence, pour $\boxed{x = \frac{3}{2}, pH = pK_{a2}}$. Cette relation n'est exacte que si la seconde acidité n'est pas trop faible sinon la réaction de neutralisation n'est pas quantitative.

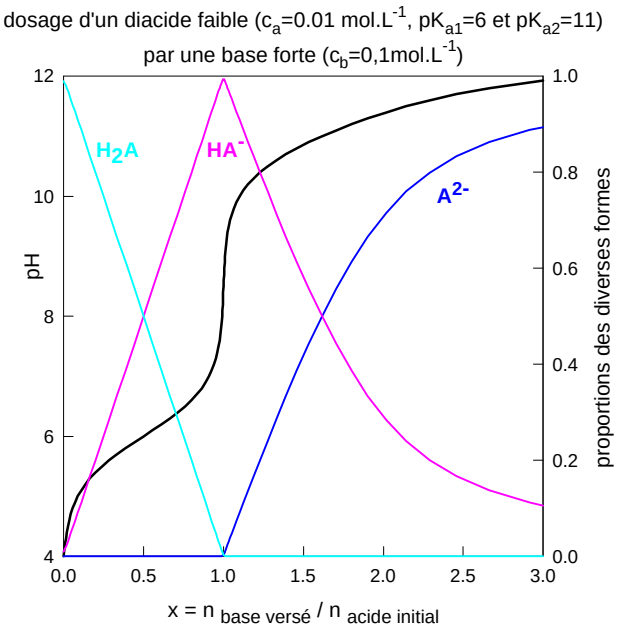
- $x = 2$; $v_b = v_{b,éq2}$.

La seconde acidité est totalement neutralisée si elle n'est pas trop faible. La solution à l'équivalence est donc une solution de base faible A^{2-} :

$$[A^{2-}] = \frac{c_a v_a}{v_a + v_b} \quad \text{et}$$

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_e + \log\frac{c_a v_a}{v_a + v_b})}$$

Cette relation n'est exacte que si $[H_3O^+]$ est négligeable devant $[OH^-]$ et $[HA^-]$ devant $[A^{2-}]$. Il faut donc que la seconde acidité soit effectivement neutralisée et donc que la base A^{2-} soit effectivement prépondérante. Ce n'est pas le cas lorsque la seconde acidité est trop faible (figure ci-contre).



- $x > 2$; $v_b > v_{b,éq2}$

$$n_{OH^-,restant} = n_{OH^-,versé} - n_{OH^-,ayant\ réagi} = c_b(v_b - v_{b,éq2})$$

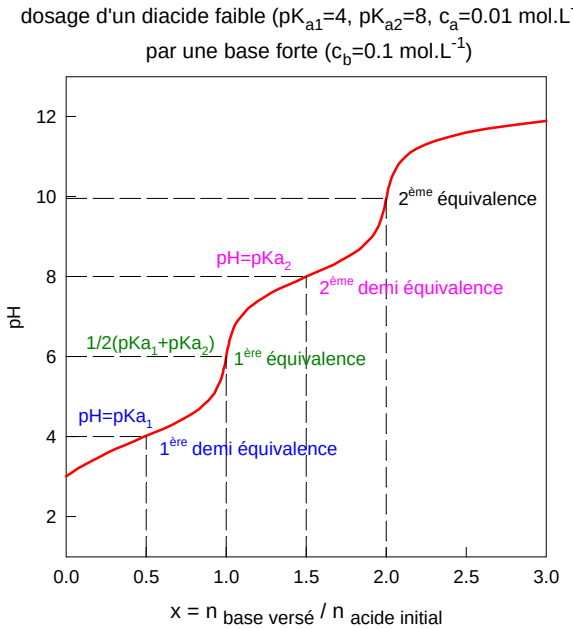
$$[OH^-] = \frac{c_b(v_b - v_{b,éq2})}{v_a + v_b} = \frac{c_b v_b - 2c_a v_a}{v_a + v_b} \quad \text{et} \quad [H_3O^+] = K_e\frac{v_a + v_b}{c_b v_b - 2c_a v_a}$$

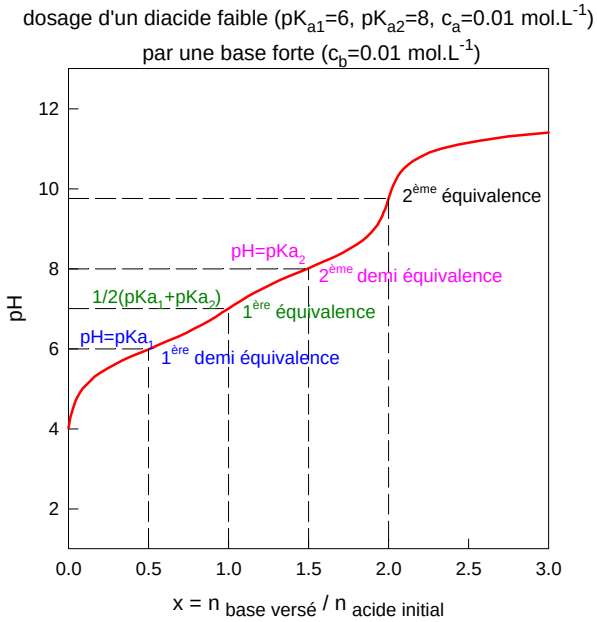
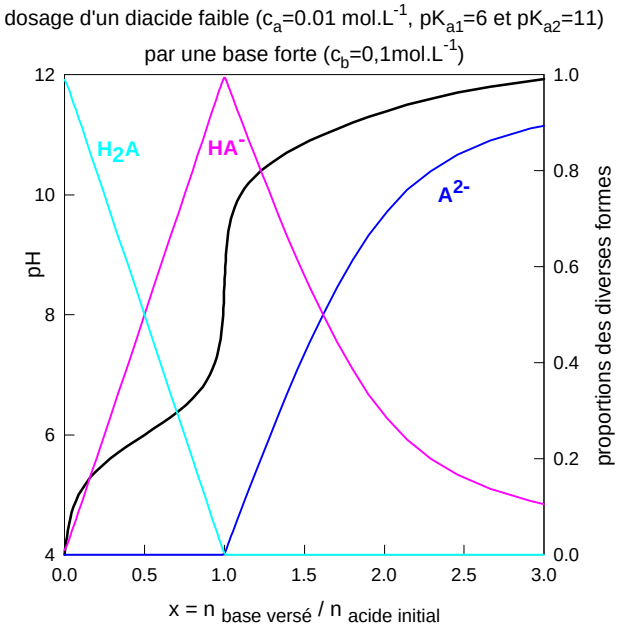
$$\boxed{pH = 14 + \log\frac{c_b v_b - 2 c_a v_a}{v_a + v_b} = 14 + \log\frac{c_a v_a}{v_a + v_b} + \log(x-2)}.$$

Ici aussi, cette relation n'est exacte que si la seconde acidité n'est pas trop faible. Si elle l'est la réaction de neutralisation de la seconde acidité n'est pas quantitative et la quantité d'ions hydroxyde ayant réagi n'est pas égale au double de la quantité d'acide initiale.

Deux sauts de pH correspondant aux deux équivalences **ne sont observés** que lorsque :

◊ **les deux valeurs de pK_a sont suffisamment différentes** (figure gauche).
Si ce n'est pas le cas un seul saut de pH est observé pour la seconde équivalence (figure droite).





◊ **la seconde valeur de pK_a n'est pas trop élevée** sinon la seconde acidité n'est pas totalement neutralisée à la seconde équivalence et on observe un seul saut de pH correspondant à la première équivalence