

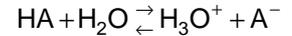
Dosage acide faible – base forte

Les relations établies classiquement le sont pour :

- un acide suffisamment faible et pas trop dilué,
- ou un acide pas trop faible

Acide faible HA : constante d'acidité K_a

titré concentration (à déterminer) c_a volume v_a



Base forte NaOH

titrant concentration c_b

volume v_b (à verser à la burette) : $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$.

L'équation bilan de la réaction de dosage s'écrit : $HA + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$.

L'équivalence acido-basique est atteinte lorsque la quantité d'ions hydroxyde OH^- versée est égale à la quantité totale de protons libérables par l'acide : $n_0(HA) = n(OH^-)_{\text{versé}}$ c'est à dire lorsque $c_a \cdot v_a = c_b \cdot v_{b,\text{éq}}$.

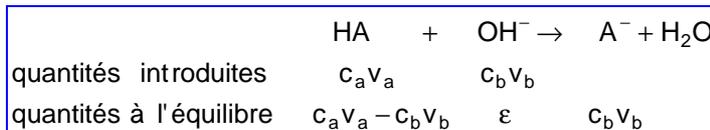
Pour étudier la variation du pH en fonction de v_b , on utilise $x = \frac{v_b}{v_{b,\text{éq}}} = \frac{c_b v_b}{c_b v_{b,\text{éq}}} = \frac{c_b v_b}{c_a v_a}$.

- $x=0$; $v_b=0$; solution d'acide faible $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c_a)$. Pour obtenir cette relation:

◇ $[A^-]$ est négligé devant $[HA]$. Ceci implique que l'acide ne soit pas trop fort ou trop dilué pour que sa dissociation ne soit pas trop importante : $pH \leq pK_a - 1$ soit $pK_a + \log c_a \geq 2$.

◇ $[OH^-]$ est négligé devant $[H_3O^+]$. Ceci implique que la valeur du pH doit être telle que $pH \leq 6,5$ soit $pK_a \leq 13 + \log c_a$.

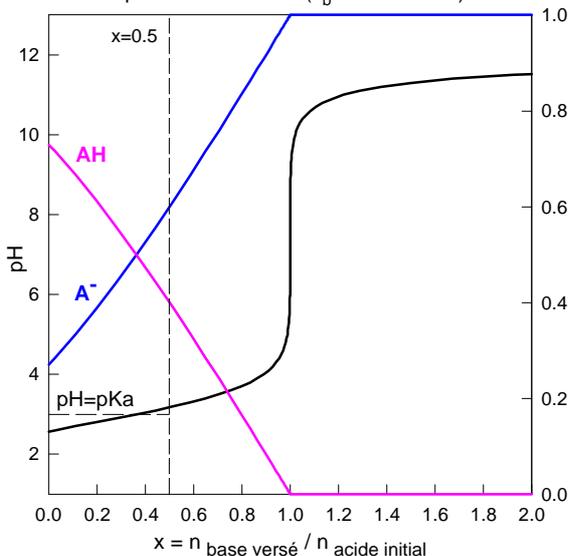
- $0 < x < 1$; $0 < v_b < v_{b,\text{éq}}$



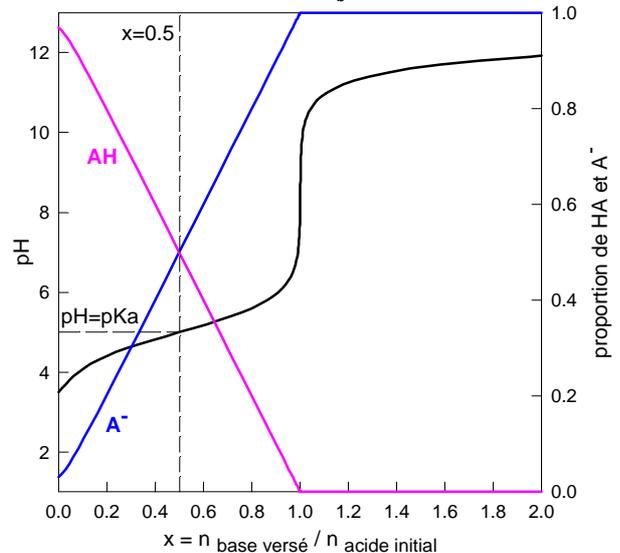
$$[A^-] = \frac{c_b v_b}{v_a + v_b} \text{ et } [HA] = \frac{c_a v_a - c_b v_b}{v_a + v_b} \text{ et}$$

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

dosage d'un acide faible ($pK_a=3$, $c_a=0.01 \text{ mol.L}^{-1}$) par une base forte ($c_b=0.01 \text{ mol.L}^{-1}$)



dosage d'un acide faible ($pK_a=5$, $c_a=0.01 \text{ mol.L}^{-1}$) par une base forte ($c_b=0.1 \text{ mol.L}^{-1}$)



On remarquera qu'à la **demi équivalence**, pour $x = \frac{1}{2}$ on a $pH = pK_a$.

Cette relation n'est exacte que si l'acide est peu dissocié initialement. Si la valeur du pK_a est trop faible, pour $x = \frac{1}{2}$ $[HA] \neq [A^-]$ et $pH \neq pK_a$. Dans ce cas, $[HA] < [A^-]$ et $pH > pK_a$ (voir les figures ci-dessus).

▪ $x = 1$; $v_b = v_{b, \text{éq}}$.

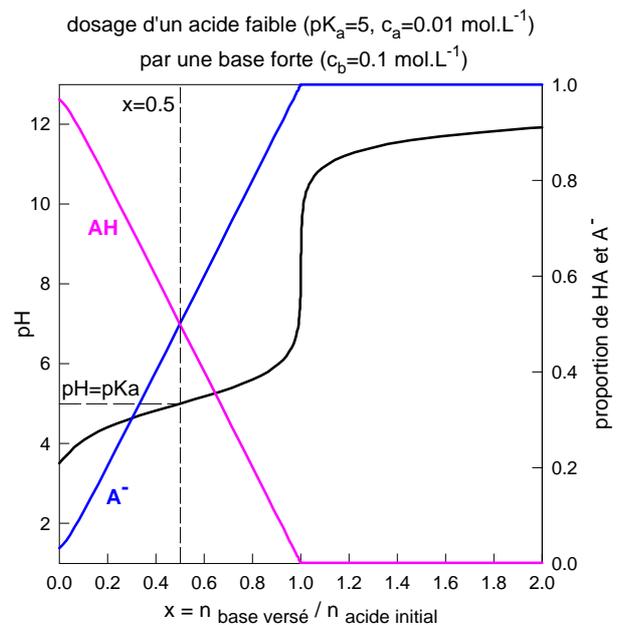
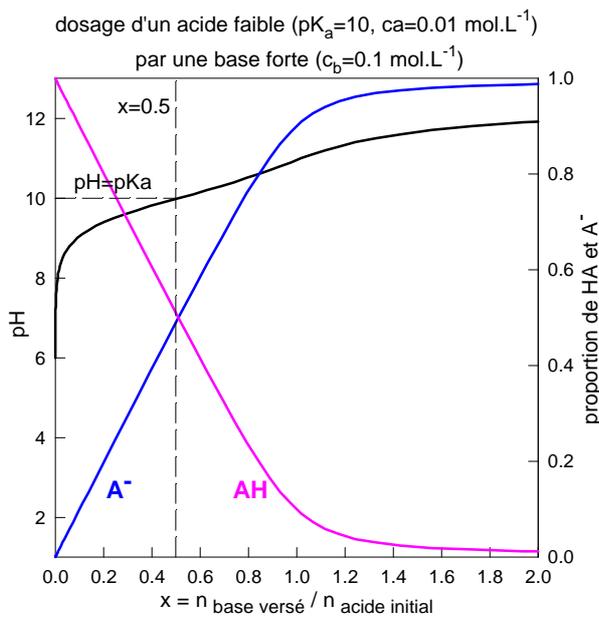
L'acide est totalement neutralisé si il n'est pas trop faible. La solution à l'équivalence est alors une solution de base faible, la base conjuguée de HA, A^- .

$$[A^-] = \frac{C_a v_a}{v_a + v_b} \quad \text{et} \quad pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log \frac{C_a v_a}{v_a + v_b})$$

Cette relation n'est exacte que si :

- ◇ $[H_3O^+]$ est négligeable devant $[OH^-]$ soit $pH \geq 7,5$ et,
- ◇ $[HA]$ est négligeable devant $[A^-]$ soit $pH \geq pK_a + 1$

Il faut donc que l'acide soit effectivement neutralisé et donc que la base conjuguée soit effectivement prédominante. Ce n'est pas le cas pour les acides trop faibles (voir les figures ci-dessous).



▪ $x > 1$; $v_b > v_{b, \text{éq}}$;

$$n_{OH^-, \text{restant}} = n_{OH^-, \text{versé}} - n_{OH^-, \text{ayant réagi}} = C_b(v_b - v_{b, \text{éq}})$$

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

$$pH = 14 + \log \frac{C_a v_a}{v_a + v_b} + \log(x - 1)$$

Ici aussi, cette relation n'est exacte que si l'acide n'est pas trop faible. Sinon, la réaction de neutralisation n'est pas quantitative et la quantité d'ions hydroxyde ayant réagi n'est pas égale initialement à la quantité d'acide

Le saut de pH est d'autant plus important que les solutions sont concentrées et la valeur du pK_a faible comme vous pouvez le voir sur les figures ci-dessous.

