Dosage triacide faible – base forte

D'après ce que vous avez pu voir concernant le dosage d'un diacide faible, pour distinguer trois sauts de pH, lors du dosage d'un triacide faible, il faudrait que les trois valeurs de pK_a ne soient pas trop proches l'une de l'autre et que la troisième acidité ne soit pas trop faible.

Triacide faible H_3A, constantes d'acidité K_{a1}, K_{a2} et K_{a3}

titré, concentration (à déterminer) $\mathbf{c_a}$, volume $\mathbf{v_a}$

$$H_3A + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2A^- \;;$$
$$H_2A^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HA^{2-} \;;$$
$$HA^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^{3-}$$

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 **triacide**, H_3A, on peut définir trois équivalences. La première pour laquelle $n_0(H_3A) = n(OH^-)_{versé}$ c'est à dire $c_a.v_a = c_b.v_{b,éq1}$, la seconde, pour laquelle : $2n_0(H_3A) = n(OH^-)_{versé}$ c'est à dire $2c_a.v_a = 2c_b.v_{b,éq1} = c_b.v_{b,éq2}$ et la troisième, dite équivalence globale, pour laquelle $3n_0(H_3A) = n(OH^-)_{versé}$ c'est à dire $3c_a.v_a = 3c_b.v_{b,éq1} = c_b.v_{b,éq3}$.

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

- $x=0$; $v_b=0$; solution de triacide faible. Les seconde et troisième acidités sont négligées devant la première.

  Le pH est alors égal à celui d'une solution de monoacide faible : $\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \log c_a)}$.

- $0 < x < 1$; $0 < v_b < v_{b,éq}$;

	H_3A	+	$OH^- \rightarrow$	$H_2A^- + H_2O$
quantités introduites	$c_a v_a$		$c_b v_b$	
quantités à l'équilibre	$c_a v_a - c_b v_b$		ε	$c_b v_b$

$$[H_2A^-] = \frac{c_b v_b}{v_a + v_b} \text{ et } [H_3A] = \frac{c_a v_a - c_b v_b}{v_a + v_b}$$

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

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

Cette relation n'est exacte que si la première acidité est peu dissociée initialement et si les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} ne sont pas trop proches sinon la neutralisation de la seconde acidité pourrait commencer avant que la première ne soit totalement neutralisée.

- $x = 1$; $v_b = v_{b,éq1}$.

La première acidité est totalement neutralisée si elle n'était pas trop faible. La solution à l'équivalence est donc une solution d'ampholyte H_2A^- : $\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})}$. Cette relation n'est exacte que si $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ sont négligeables devant $[H_3A]$ et $[HA^{2-}]$ 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.

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

	H_2A^-	+	OH^-	$\rightarrow$	HA^{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		$c_b(v_b - v_{b,éq1})$		

$$[H_2A^-] = \frac{c_a v_a - c_b(v_b - v_{b,éq1})}{v_a + v_b} = \frac{2c_a v_a - c_b v_b}{v_a + v_b}$$

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

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

On remarquera qu'à la deuxième demi équivalence, pour $\boxed{x = \frac{3}{2} \text{ on a } pH = pK_{a2}}$.

- $x = 2$; $v_b = v_{b,éq2}$.

La seconde acidité est totalement neutralisée. La solution à l'équivalence est donc une solution d'ampholyte HA^{2-} : $\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3})}$. Cette relation n'est exacte que si $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ sont négligeables devant $[H_2A^-]$ et $[A^{3-}]$ 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.

- $2 < x < 3$; $v_{b,éq2} < v_b < v_{b,éq3}$;

	HA^{2-}	+	OH^-	$\rightarrow$	A^{3-}	+	H_2O
quantité	(à $x = 2$) $c_a v_a$		(introduite après $x = 2$) $c_b(v_b - v_{b,éq2})$				
quantités à l'équilibre	$c_a v_a - c_b(v_b - v_{b,éq2})$		ε		$c_b(v_b - v_{b,éq2})$		

$$[HA^{2-}] = \frac{c_a v_a - c_b(v_b - v_{b,éq2})}{v_a + v_b} = \frac{3 c_a v_a - c_b v_b}{v_a + v_b}$$

$$[A^{3-}] = \frac{c_b (v_b - v_{b,éq2})}{v_a + v_b}$$

$\boxed{pH = pK_{a3} + \log\frac{c_b v_b - 2c_a v_a}{3 c_a v_a - c_b v_b} = pK_{a3} + \log\frac{x-2}{3-x}}$. Cette relation n'est exacte que si la troisième acidité n'est pas trop faible sinon la réaction de neutralisation n'est pas quantitative.

A la troisième demi équivalence, pour $\boxed{x = \frac{5}{2}, \quad pH = pK_{a3}}$.

- $x = 3$; $v_b = v_{b,éq3}$

$[A^{3-}] = \frac{c_a v_a}{v_a + v_b}$. et $\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_{a3} + pK_e + \log\frac{c_a v_a}{v_a + v_b})}$. Cette relation n'est exacte que si $[H_3O^+]$ est négligeable devant $[OH^-]$ et $[HA^{2-}]$ devant $[A^{3-}]$. Il faut donc que la troisième acidité soit effectivement neutralisée et donc que la base A^{3-} soit effectivement prépondérante. Ce n'est pas le cas lorsque la troisième acidité est trop faible.

- $x \rangle 3$; $v_b \rangle v_{b,éq3}$;

$$n_{OH^-,restant} = n_{OH^-,versé} - n_{OH^-,ayant\ réagi} = c_b(v_b - v_{b,éq3})$$

$$[OH^-] = \frac{c_b(v_b - v_{b,éq2})}{v_a + v_b} = \frac{c_b v_b - 3c_a v_a}{v_a + v_b} \quad \text{et} \quad [H_3O^+] = K_e \frac{v_a + v_b}{c_b v_b - 3c_a v_a}$$

$$\boxed{pH = 14 + \log\frac{c_b v_b - 3c_a v_a}{v_a + v_b} = 14 + \log\frac{c_a v_a}{v_a + v_b} + \log(x-3)}.$$

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

Il est difficile de vérifier simultanément $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$ pour x=1 et $pH = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3})$ pour $x = 2$ car la première relation implique que la valeur de pKa_2 soit supérieur à 7 et la seconde que pKa_2 soit inférieur à 7.

Dans le cas ou deux des valeurs des pK_a sont proches l'une de l'autre ou dans le cas ou les trois le sont, la neutralisation de l'acidité suivante démarre alors que celle de l'acidité précédente n'est pas terminée. Les expressions pour $1 \langle x \langle 2$ et/ou $2 \langle x \langle 3$ sont alors inexactes (figure 1).

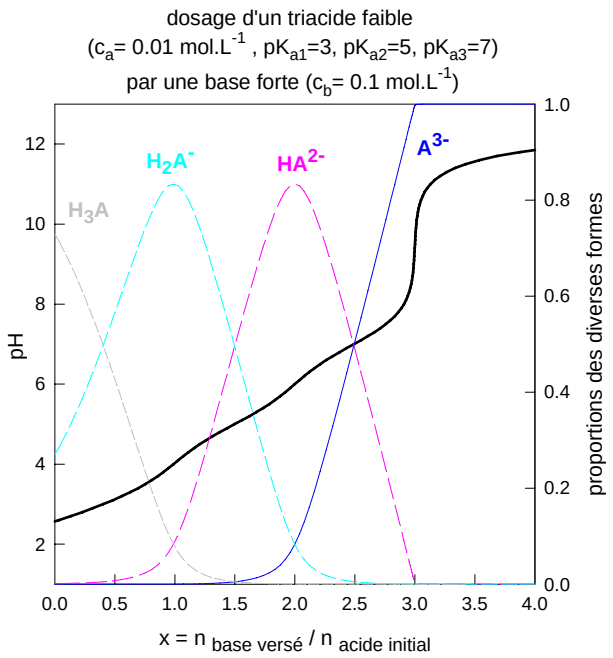

Figure 1

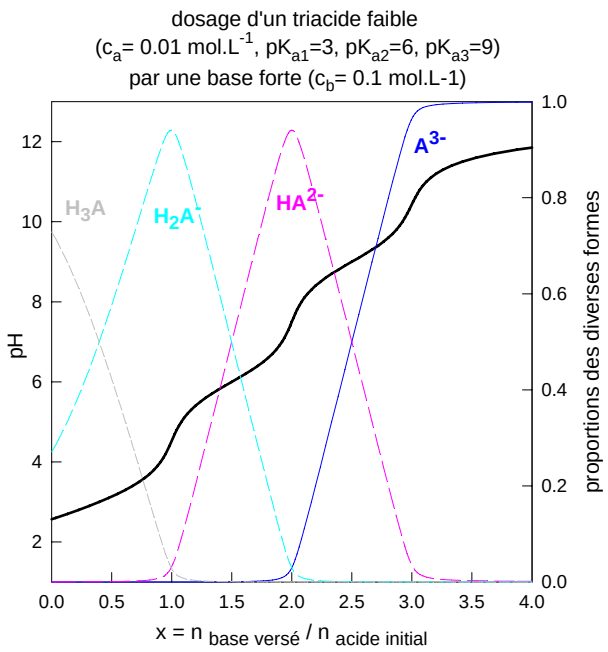

Figure 2

- **Trois sauts de pH** correspondant aux trois équivalences **ne peuvent être observés que si les trois valeurs de pK_a sont suffisamment différentes et si la troisième acidité n'est pas trop faible** (figure 2).

- **Deux sauts de pH** sont observés si :
  - ◊ les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} sont suffisamment différentes et si la troisième acidité est trop faible. Les deux sauts correspondent alors aux deux premières équivalences (figure 3). C'est le cas de l'acide phosphorique (H_3PO_4) ;

◊ les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} sont suffisamment différentes, les valeurs de pK_{a2} et pK_{a3} sont proches et la valeur de pK_{a3} pas trop élevée. Les deux sauts correspondent alors aux première et troisième équivalences (figure 4);

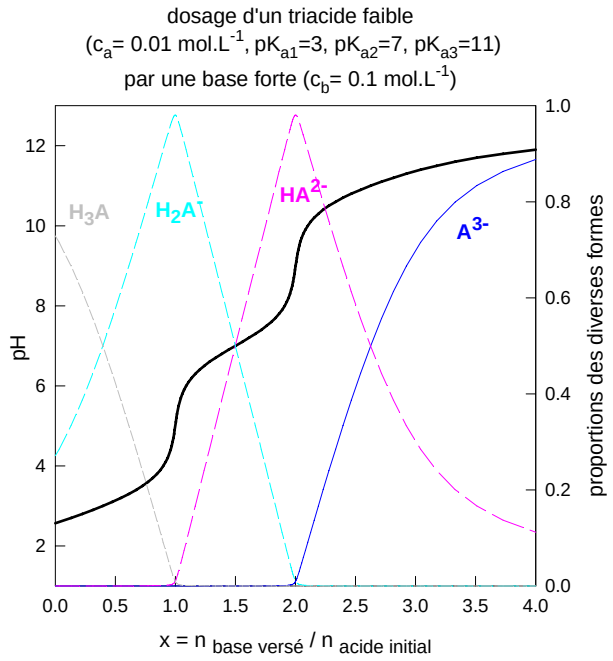

Figure 3

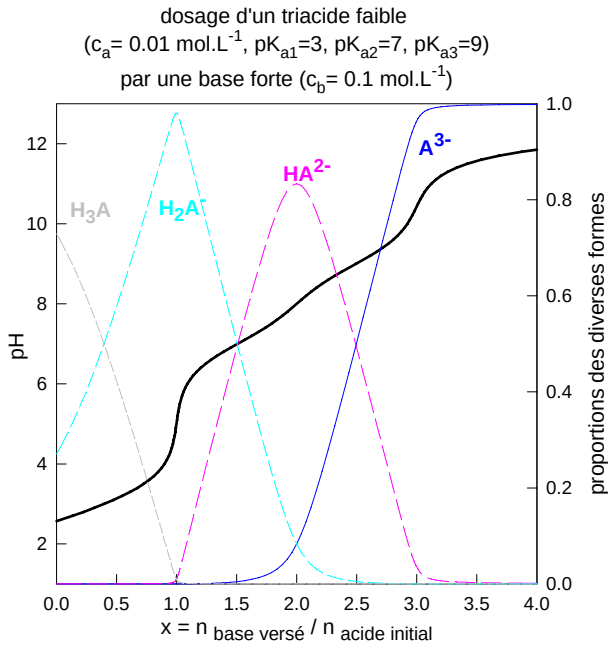

Figure 4

◊ les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} sont proches et la valeur de pKa_3 pas trop élevée. Les deux sauts correspondent alors aux seconde et troisième équivalences (figure 5).

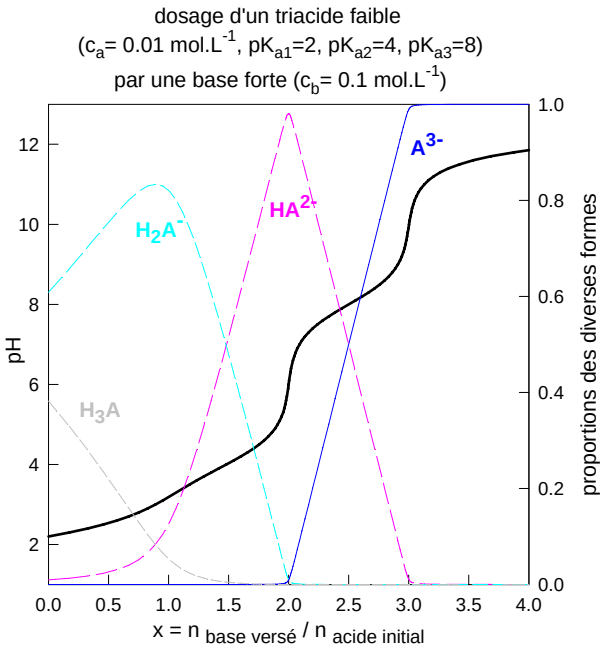

Figure 5

- **Un seul saut de pH** est observé si les valeurs de pK_{a1}, pK_{a2} et pKa_3 sont proches. Le saut de pH correspond à la troisième équivalence (figure 1).