

CHIM105B – DS1

On confondra les notions d'activité et de concentration pour les espèces solubles ($a_X = (X) = \frac{\gamma[X]}{c^0} = [X]$).

On rappelle que l'activité d'un corps condensé pur (seul dans sa phase) est égale à 1.

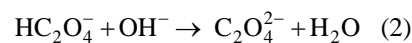
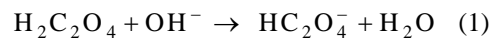
Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$ à 25°C.

Dosages acido-basiques : l'acide oxalique

Joindre la feuille portant les figures 1 et 2 à votre copie après y avoir porté, ainsi que sur votre copie, un code alphanumérique.

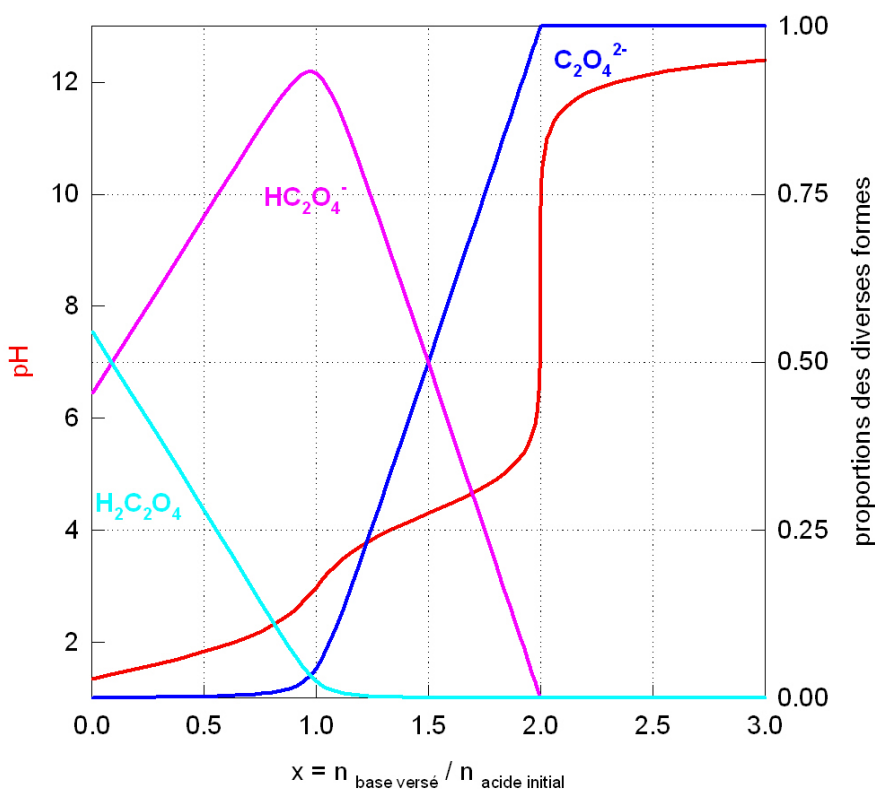
On donne figure 1 la courbe de dosage pH-métrique de l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ par la soude, NaOH. L'acide oxalique est un diacide faible ($pK_{a1} = 1,42$ et $pK_{a2} = 4,30$). Le pH est donné en fonction de $x = \frac{n_{\text{base versé}}}{n_{\text{acide initial}}}$. Les concentrations des solutions d'acide oxalique, c_a , et de soude, c_b , sont toutes deux égales à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Sur la figure 2, le diagramme de distribution des espèces de l'acide oxalique au cours du dosage, en fonction de x , est également représenté.

a) Ecrire les réactions de neutralisation.



b) Identifier chacune des espèces sur le diagramme de distribution de la figure 2. Commenter les valeurs des proportions de $H_2C_2O_4$ et $HC_2O_4^-$.

dosage de l'acide oxalique
($pK_{a1}=1.42, pK_{a2}=4.3, c_a=0.1 \text{ mol.L}^{-1}$)
par la soude ($c_b=0.1 \text{ mol.L}^{-1}$)



De $x=0$ à $x=1$, on neutralise la première acidité selon la réaction d'équation (1). La proportion de $H_2C_2O_4$ diminue et la proportion de $HC_2O_4^-$ augmente. La première acidité étant assez forte, la proportion de $H_2C_2O_4$ au départ est à peine supérieure à 50%. $H_2C_2O_4$ est fortement dissocié.

De $x=1$ à $x=2$, on neutralise la seconde acidité selon la réaction d'équation (2). La proportion de $HC_2O_4^-$ diminue donc et celle de $C_2O_4^{2-}$ augmente.

Figure 2 : courbe de dosage pH-métrique $pH=f(x)$ et proportion des diverses espèces en fonction de x

c) Matérialiser sur la courbe de dosage (figure 1) les équivalences et demi-équivalences.

dosage de l'acide oxalique
($pK_{a1}=1.42$, $pK_{a2}=4.3$, $c_a=0.1 \text{ mol.L}^{-1}$)
par la soude ($c_b=0.1 \text{ mol.L}^{-1}$)

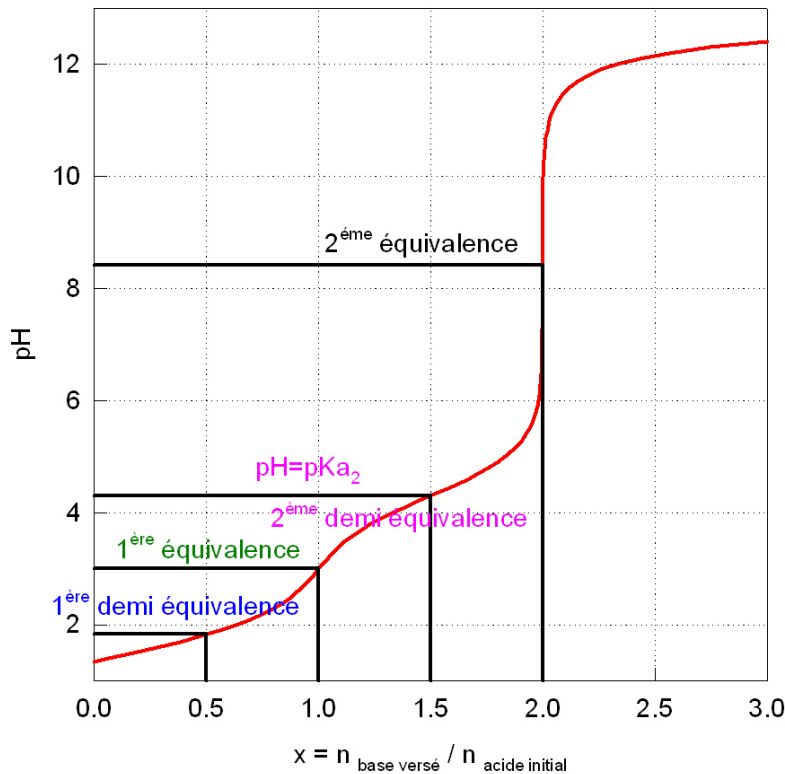


Figure 1 : courbe de dosage pH-métrique $\text{pH}=f(x)$

d) Les relations classiques pour la première partie du dosage d'un diacide faible c'est à dire, $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \log c_a)$

pour le pH initial, $\text{pH} = pK_{a1}$ à la première demi-équivalence et $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$ à la première équivalence peuvent-elles s'appliquer ici ? Pourquoi ?

Ces relations ne peuvent pas s'appliquer ici car :

- Pour $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \log c_a)$ pour le pH initial, la relation, qui donne le pH d'un acide faible ou d'un diacide faible en négligeant la seconde acidité, est obtenue en négligeant la concentration de la base conjuguée $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ devant la concentration de l'acide $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$. On voit, sur la figure 2, que cette approximation n'est pas vérifiée puisque ces deux espèces existent dans la solution dans les mêmes proportions.

- Pour $\text{pH} = pK_{a1}$ à la première demi-équivalence ($x=0,5$), cette relation implique que les concentrations d'acide $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ et de base conjuguée $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ sont égales ; on peut voir figure 2 que ça n'est pas le cas ici.

- Pour $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$ à la première équivalence ($x=1$), la relation, qui donne le pH d'un ampholyte pas trop dilué avec des valeurs de pKa de part et d'autre de 7, est obtenue lorsque $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ sont négligeables devant $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ et $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$; on obtient alors $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$. On peut voir figure 2 que ça n'est pas le cas.

e) Calculer le pH initial.

Conservation de la matière : $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = c_a$

Electroneutralité : $[\text{OH}^-] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

Constante d'acidité : $K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$

$[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ ne peut pas être négligée devant $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ car la première acidité n'est pas assez faible et donc trop dissociée (voir figure 2). Par contre $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ peut être négligée devant $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ donc, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \approx c_a$
 $[\text{OH}^-]$ est négligée devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (pH acide) et $2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ devant $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ donc $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$.

On obtient donc $K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}$, soit pH=1,34.

f) Calculer le pH à la seconde équivalence (ne pas oublier de prendre en compte la dilution).

A la seconde équivalence, il a été versé deux fois plus de mole de base forte qu'il y avait de mole d'acide initialement. Puisque $c_a = c_b$, on a donc $v_b = 2v_a$ et $v_{\text{total}} = v_a + v_b = 3v_a$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{c_a v_a}{v_a + v_b} = \frac{c_a}{3}$$

Conservation de la matière : et $[\text{Na}^+] = \frac{c_b v_b}{v_a + v_b} = \frac{2c_a}{3}$

donc $[\text{Na}^+] = 2([\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}])$

Electroneutralité : $[\text{OH}^-] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+]$

Constante d'acidité : $K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}$

On obtient en combinant la conservation de la matière et la relation d'électroneutralité :

$$[\text{OH}^-] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] + 2([\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}])$$

soit : $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$

Le pH à l'équivalence du dosage d'un acide faible par une base forte est basique donc $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est négligée devant $[\text{OH}^-]$ et $2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ est négligée devant $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$. On obtient alors : $[\text{OH}^-] \approx [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$.

La seconde acidité est neutralisée. La solution à l'équivalence est alors une solution de base faible, la base conjuguée de HC_2O_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

$[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ est négligée devant $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$. On obtient donc $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{c_a}{3}$.

$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} \frac{c_a}{3}$ et $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} + \text{p}K_e + \log \frac{c_a}{3}) = 8,41$.

g) Quel indicateur coloré parmi ceux proposés dans la table ci-dessous utiliseriez-vous pour détecter la seconde équivalence ? Quels sont les changements de couleur observés ?

Nom usuel	Couleur forme Acide - basique	pH zone de virage
Méthylorange ou héliantine	rouge – jaune orangé	3,1 – 4,4
Rouge de méthyle	rouge - jaune	4,2 – 6,2
Bleu de bromothymol (2 ^{ème} virage)	jaune - bleu	6,0 – 7,6
Phénolphtaléine	Incolore - rouge	8,0 – 9,9
Jaune d'alizarine G	Jaune - lilas	10,0 – 12,0

La phénolphtaléine dont la zone de virage encadre la valeur du pH à la seconde équivalence. La solution est incolore avant la seconde équivalence puis rouge ensuite.

dosage de l'acide oxalique
($pK_{a1}=1.42$, $pK_{a2}=4.3$, $c_a=0.1 \text{ mol.L}^{-1}$)
par la soude ($c_b=0.1 \text{ mol.L}^{-1}$)

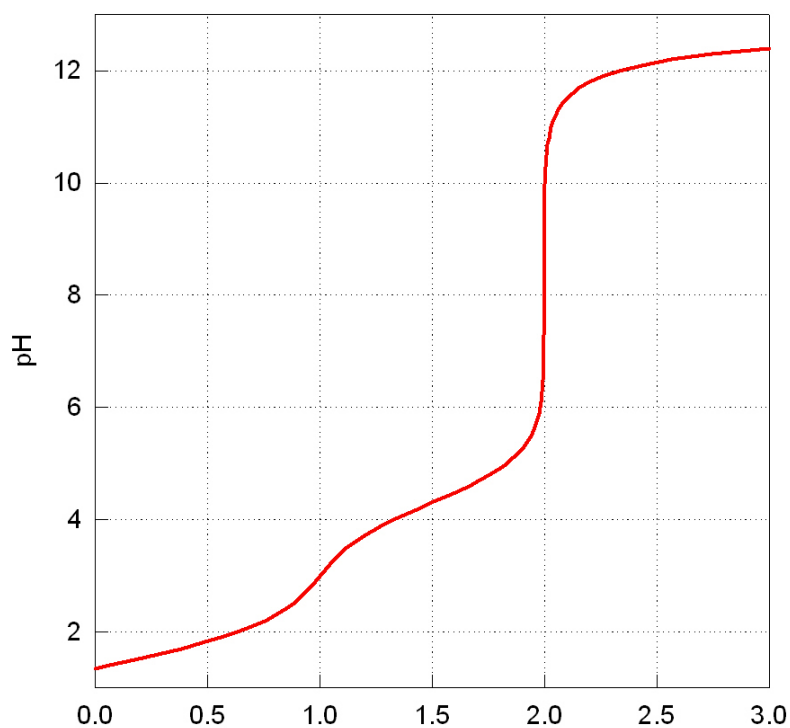


Figure 1 : courbe de dosage pH-métrique $pH=f(x)$

$x = n_{\text{base versé}} / n_{\text{acide initial}}$
dosage de l'acide oxalique
($pK_{a1}=1.42$, $pK_{a2}=4.3$, $c_a=0.1 \text{ mol.L}^{-1}$)
par la soude ($c_b=0.1 \text{ mol.L}^{-1}$)

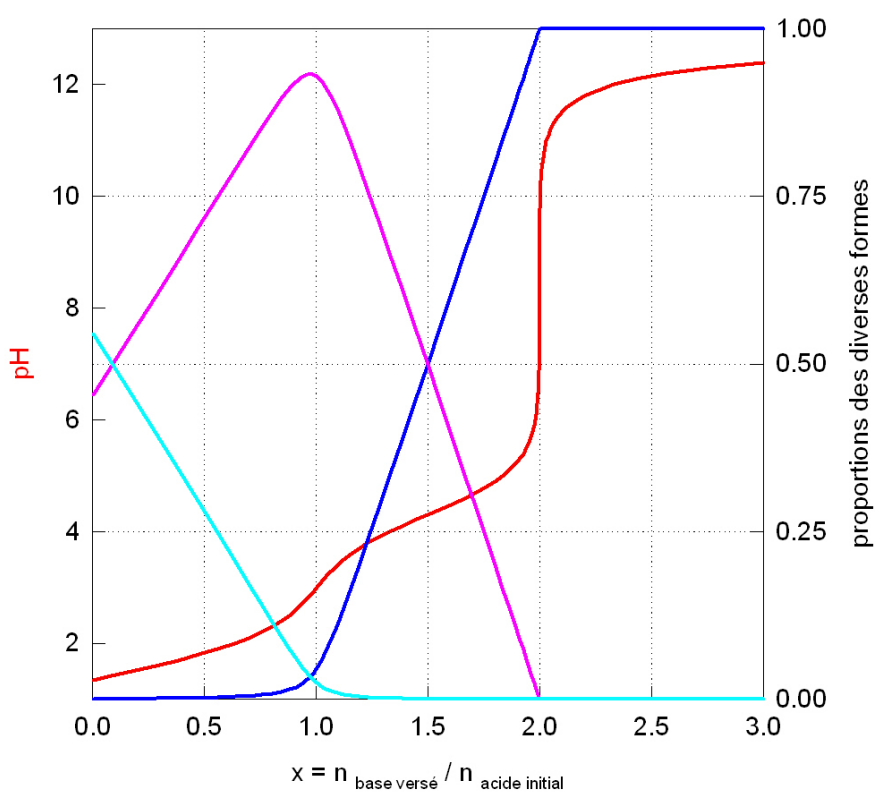


Figure 2 : courbe de dosage pH-métrique $pH=f(x)$ et proportion des diverses espèces en fonction de x