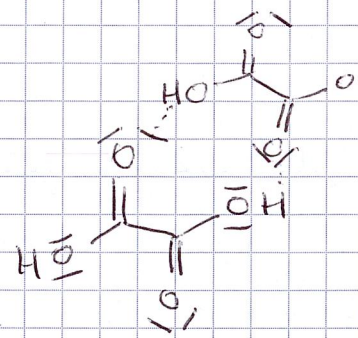
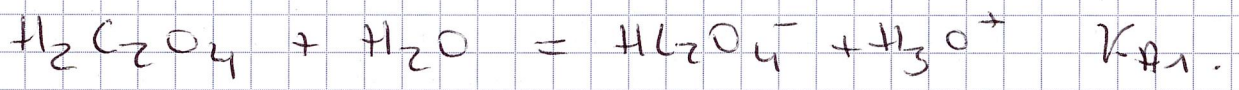


Dosage Acide Oxalique Théorie du TP

$H_2C_2O_4$
 $pK_{A1} = 1.25$
 $pK_{A2} = 4.27$



Formation de dimère
symétrique à l'état
solide $T_{ps} = 189^\circ C$
→ Anormalement élevée
par rapport à P.P.



- Il y a dissociation de l'acide dans l'eau.
- Est ce négligeable ou pas?

Rappel : Dilution d'Ostwald.

* le taux de dissociation d'un électrolyte faible augmente quand on dilue la solution

	$H_2C_2O_4 + H_2O = HC_2O_4^- + H_3O^+$		
init	C_0		
réagit	$C_0 \alpha$	pe	$C_0 \alpha$
reste	$(C_0 - C_0 \alpha)$	$C_0 \alpha$	$C_0 \alpha$
	$C_0 (1 - \alpha)$		

$$K_A = \frac{C_0 \alpha^2}{C_0 (1 - \alpha)} = \frac{C_0 \alpha^2}{(1 - \alpha)} \implies \alpha = \sqrt{\frac{K_A}{C}}$$

$\alpha \ll 1$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_A}{C}}$$

Si $C \uparrow$ $\alpha \downarrow$

Si $C \downarrow$ $\alpha \uparrow$ = on dilue et l'acide se diminue \oplus .

Exemple. Acide oxalique. $C = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-pK_A}}{5 \times 10^{-3}}} = \sqrt{\frac{10^{-1,25}}{5 \times 10^{-3}}} = 3,3$$

pas négligeable devant 1! et même impossible!

Donc on ne peut le considérer faible et dilué. (5% max)



$$K_{A1} = \frac{C_0\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$C_0\alpha^2 + K_{A1}\alpha - K_{A1} = 0$$

$$\Delta = b^2 - 4ac = 0,056^2 + 4 \times 5 \times 10^{-3} \times 0,056$$

$$= 4,256 \times 10^{-3}$$

$$\alpha = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a}$$

$$\text{ou } \alpha = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a}$$

$$\alpha = \frac{-0,056 + \sqrt{4,256 \times 10^{-3}}}{2 \times 5 \times 10^{-3}}$$

$$\alpha = 0,93$$

\Rightarrow α est dilué à 93%!

Dans le cas ou il serait moins dilué ?

- $C = 5 \times 10^{-2} \rightarrow \alpha = 72\%$
 - $C = 0,1 \rightarrow \alpha = 31\%$
 - $C = 5 \rightarrow \alpha = 10\%$
- } dilution d'OSTWALD!

$$K_{A1} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha = \frac{-K_{A1} + \sqrt{K_{A1}^2 + 4K_{A1}C}}{2C}$$

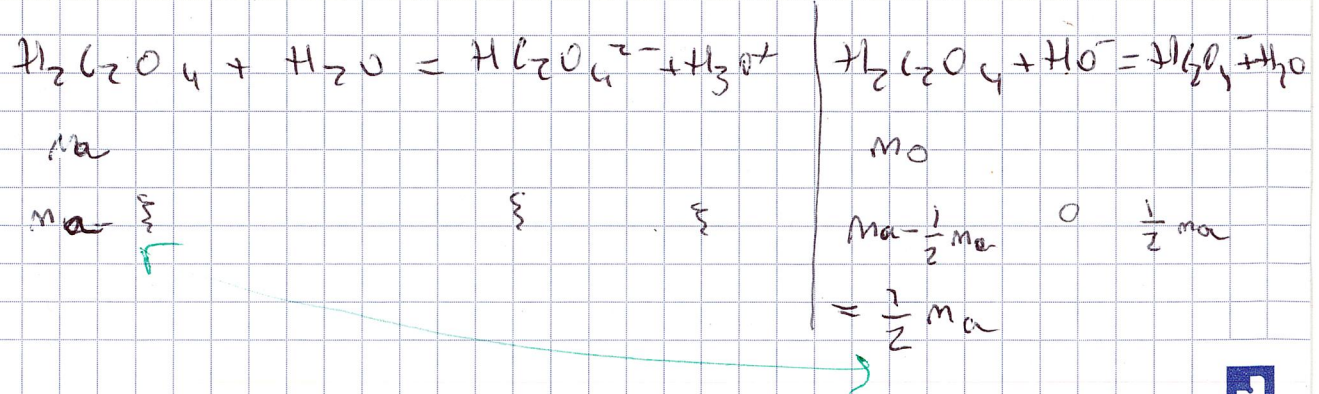
Trouver le pH : $[H_3O^+] = C\alpha = 0,005 \times 0,93 = 4,65 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$pH = -\log[H_3O^+] = 2,33$. On est déjà au dessus du pK_{A1} !

Nota on utilise pas Henderson Hasselbalch dans le cas d'une "molecule" pure. plutôt melange Acide / Base

Comment maintenir pH à $1/2 \text{ eq} \neq pK_{A1}$? dans le cas d'acide faiblement dissocié.

2 reactions paralleles:



réagit avec $\frac{1}{2} \text{HO}^-$
dimoché

$$\text{AV global } n(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{m_a}{2} - \xi$$

$$n(\text{HCO}_3^-) = \frac{m_a}{2} + \xi$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\xi}{V}$$

$$K_{A1} = \frac{\left(\frac{m_a}{2} + \xi\right) \cdot \frac{\xi}{V_{\text{tot}}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \frac{\frac{1}{2} m_a + \xi}{\frac{1}{2} m_a - \xi}}{\frac{\left(\frac{m_a}{2} - \xi\right)}{V_{\text{tot}}}}$$

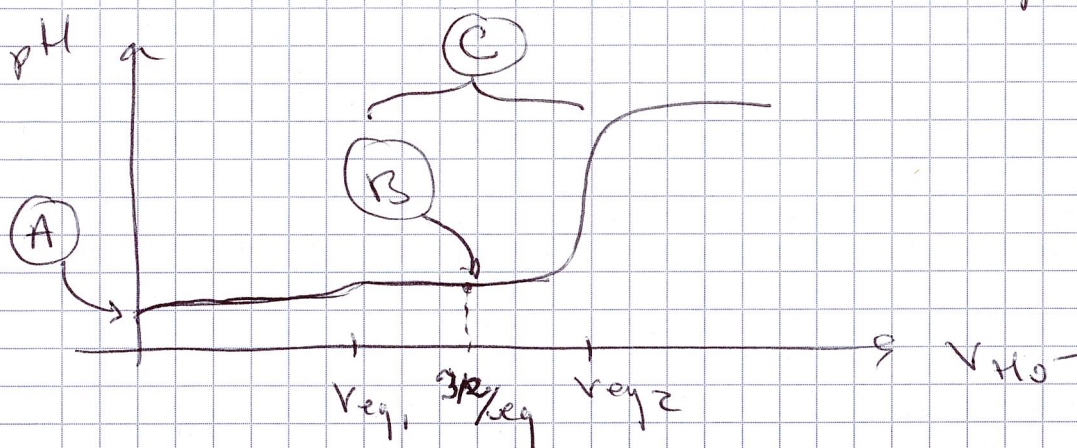
$$K_{A1} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \frac{\left(\frac{1}{2} m_a + \xi\right) \times \frac{V_{\text{tot}}}{m_a}}{\left(\frac{1}{2} m_a - \xi\right) \times \frac{V_{\text{tot}}}{m_a}} = \frac{\frac{1}{2} + \frac{\xi}{m_a}}{\frac{1}{2} - \frac{\xi}{m_a}} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_{A1} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \frac{1 + \frac{2[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_{\text{acide}}}}{1 - \frac{2[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_{\text{acide}}}} \Rightarrow n = \frac{2[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_{\text{acide}}}$$

$$K_{A1} = n \frac{C_{\text{acide}}}{2} \cdot \frac{1+n}{1-n} \Rightarrow \text{equation 2}^{\text{e}} \text{ degré}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \left(\frac{1}{2} n C_{\text{acide}} \right) = 2,64$$

Etude de la courbe du dosage :



(A) : $pH = 2,76$ (cf avant)

(B) : $\bar{a} = \frac{1}{2} V_{eq}$ de la 2^e équivalence
ou $1,5 V_{eq}$ $pH = pK_{a2} = 4,27$.

(C) Dans la zone il y a $C_2O_3^{2-}$ et $H_2CO_3^-$
en quantité non négligeable donc H.H.

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = 4,27 + \log \frac{[C_2O_4^{2-}]}{[H_2CO_3^-]}$$

Si on pose $M_0 H_2C_2O_4$ à V_{eq1} $M_0 H_2C_2O_4$
M est pas exactement nulle. ⚠

$$K_A = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} \Rightarrow \frac{[C_2O_4^{2-}]}{[H_2C_2O_4]} = \frac{K_A}{[H_3O^+]}$$

$$= 10^{pH - pK_{A1}}$$

Solt $\frac{1}{32+1} = \frac{1}{33} = 3\%$

$$= 10^{2,76 - 1,25}$$

32 x plus de $H_2CO_3^-$ que $H_2C_2O_4$ | = 32.

Pour déterminer le pH à l'équivalence

① En 1^{er} Approx $pH \approx \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$

$$pH \approx \frac{1}{2} (1,25 + 4,77)$$

$$pH \approx 2,76$$

ici on est limite

valable si $H_2C_2O_4$ n'est pas trop dissocié
 K_{a2} est grand devant $\frac{K_e}{c}$
 (pas d'autoprotolyse de l'eau)

② A $\frac{3}{2} V_{eq} \neq pK_{a2}$ car

* force ionique importante (ajouts de Na⁺ dans $Na^+HCO_3^-$) donc activite n'est plus assimilable à 1

* Etalonnage du pH milieu entre 4 et 7 force ionique des solutions titulaires de ref + faible. Et entre 4 et 7 $\bar{p}H$ ou interférence quasiment plus.

Rappel coef d'activité :

$$K_a = \frac{a_{HC_2O_4^-} a_{H_3O^+}}{a_{H_2C_2O_4}} = \frac{[HC_2O_4^-] \gamma_1 \times [H_3O^+] \gamma_2}{[H_2C_2O_4] \gamma_3}$$

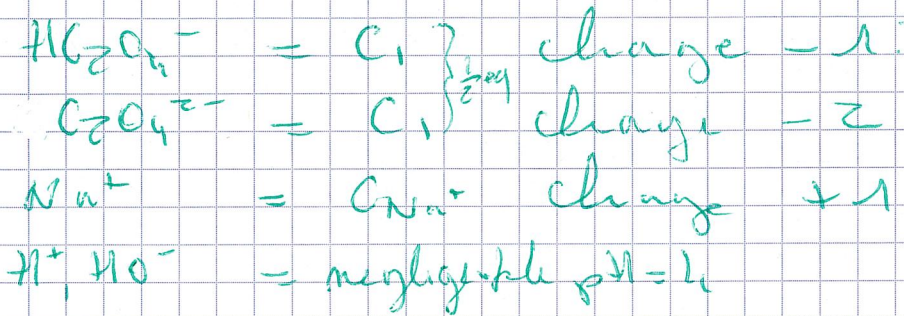
forcément γ_1 donc non négligeable

$$\log \gamma_i = -A \frac{z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B z_i \sqrt{I}}$$

voir Debye Hückel

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad \text{force ionique} \quad A = 0,51 \quad z = -1 \text{ ou } -2$$

Exemple de l'acide oxalique à $\frac{3}{2} V_{eq}$
 pour $C_0 = 0,1 \text{ mol } l^{-1}$



$$C_1 + C_1 = \frac{C_0 V_0}{V_{tot}} \Rightarrow C_1 = \frac{C_0 V_0}{2 V_{tot}}$$

$$C_{Na^+} = \frac{C_{NaOH} \frac{3}{2} V_{eq}}{V_{tot}} \Rightarrow \frac{\frac{3}{2} C_0 V_0}{V_{tot}} = C_{Na^+}$$

Or à V_{eq} , $(C_0 V_0) = C_{NaOH} V_{NaOH}$ donc $C_{NaOH} = \frac{C_0 V_0}{V_{NaOH}}$

force ionique: $I = \frac{1}{2} \left(\sum_i C_i z_i^2 \right)$

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{C_0 V_0}{2 V_{tot}} \times (-1)^2 + \frac{C_0 V_0}{2 V_{tot}} \times (-2)^2 + \frac{\frac{3}{2} C_0 V_0}{V_{tot}} \times (+1)^2 \right)$$

$$I = \frac{1}{2} \left(C_1 \times 1 + C_1 \times 4 + C_{Na} \times 1 \right)$$

$$I = \frac{1}{2} \left(5 C_1 + C_{Na} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{5 C_0 V_0}{2 V_{tot}} + \frac{3 C_0 V_0}{2 V_{tot}} \right)$$

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{8 C_0 V_0}{2 V_{tot}} \right) = \frac{2 C_0 V_0}{V_{tot}}$$

$$I = \frac{2 \times 0,1 \times 50}{50 + 18} \leftarrow \text{mise d'essai} = 0,15 \text{ mol } l^{-1}$$

$\leftarrow \frac{3}{2} V_{eq}$

Correction: $-1,53 \sqrt{I} = -1,53 \times 0,38 = -0,58$
 Soit une correction d'environ 0,6 unite pH.

Valuen expé : 18 mL pH = 3,59.

Valuen $pK_{a2} = 4,27$. $\Delta = 0,68$

De manière littéral

$$K_{a2} = \frac{a_{C_2O_4^{2-}} \cdot a_{H^+}}{a_{HC_2O_4^-}} \quad \left. \right) - \log$$

$$-\log K_{a2} = -\log a_{H^+} - \log \frac{a_{C_2O_4^{2-}}}{a_{HC_2O_4^-}}$$

$$pK_{a2} = pH - \log \frac{\gamma_1 [C_2O_4^{2-}]}{\gamma_2 [HC_2O_4^-]} \quad \left. \right) \approx -0,58$$

$$pK_{a2} = pH - \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} + \log \frac{[C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 0 \approx \frac{1}{2} V_{eq}$$

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad \left. \right) \log \gamma_1 = -A z_1^2 \sqrt{I}$$

$$pH = pK_{a2} + \log \gamma_1 - \log \gamma_2 \quad \left. \right) \begin{aligned} & -A z_1^2 \sqrt{I} - (-A z_2^2 \sqrt{I}) \\ & -A \sqrt{I} (z_1^2 - z_2^2) \end{aligned}$$

$$pH = pK_{a2} - 1,53 \sqrt{I}$$

$$= 0,51 \sqrt{I} (2^2 - 1^2)$$

$$= 1,53 \sqrt{I}$$

Comment trouver pKa, sans autre info.

Henderson-Hasselbalch: $pH = pK_{A_1} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$

$$pH = pK_{A_1} + \log \frac{[HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$$

on néglige x activité x dissociation

$$pK_{A_1} = pH - \log \frac{[HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$$

→ pour chaque point on calcule:

$[HC_2O_4^-]$ et $[H_2C_2O_4]$ et on prend pH.

$$[HC_2O_4^-] = C_b V = n_{Na^+} \text{ ajoutée}$$

$$[H_2C_2O_4] = n_0 - C_b V = n_{H_2C_2O_4} \text{ restant si par la dissociation}$$

$$pK_{A_1} = pH - \log \frac{C_b V_b}{n_0 - C_b V_b} \text{ avec } n_0 = C_0 V_0$$

→ Ne marche pas et c'est normal!

En réalité $H_2C_2O_4$ se dissocie naturellement car quasi fort!

$$\begin{aligned} [H_2C_2O_4] &= n_0 - C_b V - x \text{ (quasi 0 car quasi fort)} \\ [HC_2O_4^-] &= C_b V + x \text{ (NaOH + dissociation)} \\ [H^+] &= \text{dissociation se ou } [HA] = 10^{-pH} \end{aligned}$$

$$pK_{A_1} = pH - \log \frac{C_b V_b + x}{n_0 - C_b V_b - x} = \frac{C_b V_b + 10^{-pH}}{n_0 - C_b V_b - 10^{-pH}}$$

Méthode Paréchal - Nawak.

$$h = [H^+] = 10^{-pH}$$

$b = [Na^+] =$ concentration en Na^+ venant de NaOH

$a =$ concentration en oxalate/oxalique. Total

CONSERVATION

$$a = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}] = C_0$$

$$a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = C_0$$

ELECTRO
NEUTRALITE

$$\sum \oplus = \sum \ominus$$

$$\sum [Na^+] + [H_3O^+] = [HC_2O_4^-] + 2[C_2O_4^{2-}] + [OH^-]$$

$$b + h = [HC_2O_4^-] + 2[C_2O_4^{2-}] + [OH^-]$$

Constante
d'eq.

$$K_1 = \frac{[HC_2O_4^-] \cdot h}{[H_2C_2O_4]} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[C_2O_4^{2-}] \cdot h}{[HC_2O_4^-]}$$

On exprime tout K_1 et K_2
en fonction de h .

pour remplacer dans a

$$[HC_2O_4^-] = \frac{K_1 [H_2C_2O_4]}{h}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{K_2 [HC_2O_4^-]}{h} = \frac{K_2 K_1 [H_2C_2O_4]}{h^2}$$

$$\Rightarrow a = [H_2C_2O_4] \left(1 + \frac{K_1}{h} + \frac{K_2 K_1}{h^2} \right)$$

$$[H_2C_2O_4] = \left(\frac{a}{1 + \frac{K_1}{h} + \frac{K_2 K_1}{h^2}} \right) = \frac{ah^2}{h^2 + K_1 h + K_2 K_1}$$

Problème on connaît k_1, k_2, h .
 mais pas $[H_2CO_4]$

On utilise l'électroneutralité pour trouver $[H_2CO_4]$

$$h + b = \frac{k_1 [H_2CO_4]}{h} + 2 \times \frac{k_1 k_2 [H_2CO_4]}{h^2} + w$$

$$w = [H_3O^+] = k_2/h$$

$$h + b - w = [H_2CO_4] \left(\frac{k_1}{h} + \frac{2k_1 k_2}{h^2} \right)$$

$$[H_2CO_4] = \frac{h + b - w}{\frac{k_1}{h} + \frac{2k_1 k_2}{h^2}} = \frac{L h^2}{k_1 h + 2k_1 k_2}$$

$$[H_2CO_4] = \frac{L h^2}{k_1 h + 2k_1 k_2}$$

D'où on intègre dans a.

~~$$a = \frac{h + b - w}{\frac{k_1}{h} + \frac{2k_1 k_2}{h^2}} \left(1 + \frac{k_1}{h} + \frac{k_1 k_2}{h^2} \right) = C_p$$~~

$$[X]^2 [H_2CO_4] = \frac{L h^2}{k_1 (h + 2k_2)} = \frac{a h^2}{h^2 + k_1 h + k_1 k_2}$$

$$(L h^2) (h^2 + k_1 h + k_1 k_2) = (a h^2) (k_1 (h + 2k_2))$$

$$L h^2 + L k_1 h + L k_1 k_2 = a k_1 h + 2a k_2 k_1$$

$$k_1 (L h - a h) + k_1 k_2 (L - 2a) = L h^2$$

$$K_1(a-h-L) + K_1K_2(2a-L) = Lh^2$$

$$K_1K(a-L) + K_1K_2(2a-L) = Lh^2$$

$$\frac{1}{2a-L} \left(K_1 \frac{h(a-L)}{2a-L} + K_1K_2 \right) = \frac{Lh^2}{2a-L}$$

$$y = \frac{Lh^2}{2a-L} + h$$

$$y = \frac{Lh^2}{2a-L}$$

Rappel $h = [H^+]$

$$L = h + b - w$$

$$a = C_0$$

$$b = [X^{n+}]$$

$$a = \frac{h(a-L)}{2a-L}$$

$$K = K_1$$

$$b = K_1K_2$$

Bingo! on retrouve K_1 et K_2 .

En pH mètre.