

# Dosage d'une solution d'acide phosphorique par une solution de base forte

## Résumé

Il s'agit donc de doser un triacide faible par une base forte. Ce dosage peut se révéler « piégeant » pour un étudiant pour au moins trois raisons :

- la première acidité est trop forte pour qu'avant la première équivalence, on puisse assimiler le triacide à un acide initialement très peu dissocié dans l'eau ;
- la troisième acidité est trop faible pour que le dosage de la troisième acidité par la base forte corresponde à une réaction quasi totale. La troisième équivalence ne correspond donc pas à une brutale variation de propriétés de la solution ; seules les deux premières équivalence peuvent être détectées par pH-métrie ou conductimétrie.
- enfin, contrairement à d'autres dosages par pH-métrie, les approximations les plus classiques sont souvent impossibles à effectuer si on désire un pH déterminé à 0,1 unité près. Se munir donc d'une bonne calculatrice scientifique ou d'un logiciel de calcul scientifique (Maple, Scilab, Matlab...).

Je recommande l'étude préalable de la fiche n° 7 disponible ici : [http://vanoise49.free.fr/dosages\\_acide\\_base.pdf](http://vanoise49.free.fr/dosages_acide_base.pdf). Il s'agit du dosage d'un mélange (acide fort - acide faible initialement peu dissocié) plus classique et plus simple au niveau des calculs.

## 1 Présentation du problème

Il s'agit de doser un volume  $v_a$  d'une solution aqueuse d'acide phosphorique  $H_3PO_4$  de concentration  $c_a = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ . Nous disposons par ailleurs d'une solution d'hydroxyde de sodium (soude) à la concentration connue :  $c_b = 0,200 \text{ mol/L}$ . La méthode consiste à ajouter goutte à goutte un volume  $v_b$  de solution de soude et à étudier les variations en fonction de  $v_b$  d'une caractéristique du mélange obtenu : son pH ou sa conductivité  $\gamma$ .

Les solutions sont toutes supposées être à la température de  $25^\circ\text{C}$ , température pour laquelle les tables thermodynamiques fournissent les données suivantes pour ces différents couples (acide/base) :

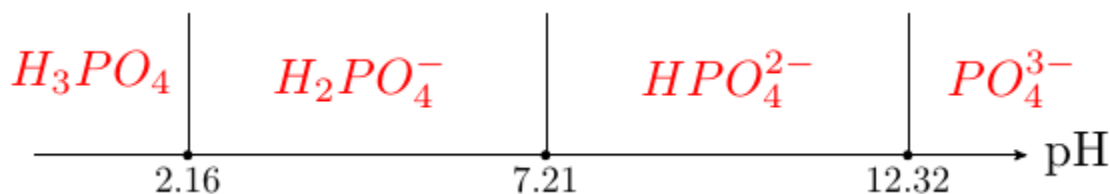
$pK_e = 14,00$

couple :  $H_3PO_4 / H_2PO_4^-$  :  $pK_{a1} = 2,16$

couple :  $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$  :  $pK_{a2} = 7,21$

couple :  $HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$  :  $pK_{a3} = 12,32$

Je suppose connue la notion de domaines de prédominance. Voici le cas de l'acide phosphorique ; il aidera à simplifier certains calculs ultérieurs.



## 2 Recherche des réactions prépondérantes

La méthode générale consiste à classer les couples acide/base susceptibles d'intervenir en fonction de leurs  $pK_a$ . On obtient le résultat correspondant au tableau ci-dessous :

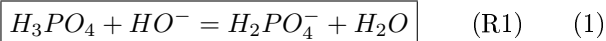
On parle de réaction prépondérante, lorsque les propriétés de la solution peuvent s'interpréter en bonne approximation comme si cette réaction était la seule à exister, ce qui revient à dire que les autres réactions envisageables ont toutes des taux d'avancement totalement négligeables devant le taux d'avancement de cette réaction prépondérante. Deux conditions sont nécessaires à l'existence d'une telle réaction :

1° : la constante d'équilibre de cette réaction doit être nettement supérieure aux constantes d'équilibre des autres réactions envisageables. En pratique, on considère qu'une réaction est prépondérante si sa constante d'équilibre est au moins  $10^4$  fois plus grande que les autres constantes d'équilibre.

2° : **cette condition nécessaire n'est évidemment pas suffisante!** Sinon la réaction prépondérante serait toujours celle entre les ions oxonium  $H_3O^+$  et les ions hydroxyde  $HO^-$  puisque la constante de cette réaction ( $10^{14}$ ) est la plus grande envisageable pour des réactions acide - base! Une seconde condition est nécessaire : la réaction prépondérante doit utiliser comme réactifs des molécules ou des ions initialement présents en quantités non négligeables.

Pratiquement, le tableau tracé ci-dessus permet d'obtenir facilement cette réaction prépondérante. On commence par entourer ou écrire d'une façon différente (ici en rouge), les espèces introduites en quantités non négligeables : l'eau bien sûr, l'acide phosphorique et les ions hydroxyde apportés par la solution titrante d'hydroxyde de sodium. **La réaction prépondérante**, si elle existe, est celle entre l'acide le plus fort et la base la plus forte présentes en quantités non négligeables.

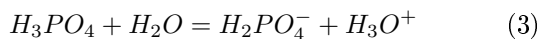
Le diagramme conduit directement à la réaction prépondérante suivante :



La constante d'équilibre correspondante est :

$$K_1 = \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4][HO^-]} = \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4][HO^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a1}}{K_e} = 10^{11,84} \quad (2)$$

En effet, l'autre réaction envisageable a pour équation :

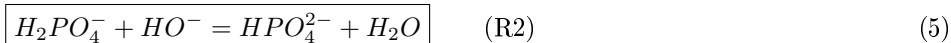


sa constante d'équilibre vaut :

$$K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]} = K_{a1} = 10^{-2,16} \quad (4)$$

On remarque :  $K_1 \gg K_{a1}$  : **la réaction (1) est bien la réaction prépondérante**. De plus :  $K_1 \gg 1$  ; cette réaction peut donc être considérée comme **quasi totale**. Ce

qui était prévisible par simple observation du diagramme ci-dessus : le sens direct de la réaction (1) respecte la règle du « gamma » (donc  $K_1 > 1$ ) avec un fort écart entre les pKa des deux couples (donc  $K_1 \gg 1$ ). Une fois  $H_2PO_4^-$  formé, on peut envisager une seconde réaction avec la soude que l'on continue à introduire :



La constante d'équilibre correspondante est :

$$K_2 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-][HO^-]} = \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-][HO^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a2}}{K_e} = 10^{6,79} \quad (6)$$

On constate :  $K_2 \gg 1$ . On peut considérer cette réaction comme quasi totale. De plus :  $K_1 \gg K_2$  : les deux réactions quasi totales peuvent être considérées comme successives et indépendantes. Cela se vérifie clairement sur la simulation ci-dessous où sont représentées, en fonction du volume  $v_b$  de solution de soude ajouté, le pH d'une part, les différentes quantités de matière d'autre part. La quantité introduite d'acide phosphorique ajouté vaut :

$$n = c_a \cdot v_a = 10^{-2} \cdot 10^{-1} = 10^{-3} \text{ mol} = 1 \text{ mmol}. \quad (7)$$

La première équivalence correspond à une quantité d'ions hydroxyde ajoutée égale à la quantité initiale d'acide. Le volume de soude ajoutée alors vérifie :

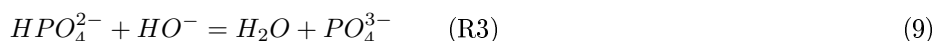
$$n = c_a \cdot v_a = c_b \cdot v_{e1} \quad \text{soit : } v_{e1} = 5 \text{ mL} \quad (8)$$

On remarque qu'à la première équivalence :

$$n(H_3PO_4) \approx 0 \quad ; \quad n(H_2PO_4^-) \approx 1 \text{ mmol} \quad ; \quad n(HPO_4^{2-}) \approx 0$$

Cela montre bien qu'à la première équivalence, on peut considérer en bonne approximation que la réaction (R1) est achevée alors que la réaction (R2), n'a pas encore débutée.

Après la deuxième équivalence, il faut envisager la réaction des ions hydroxyde apportés sur les ions  $H_2PO_4^-$  :



La constante d'équilibre correspondante est :

$$K_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}][HO^-]} = \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}][HO^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a3}}{K_e} = 10^{1,68}$$

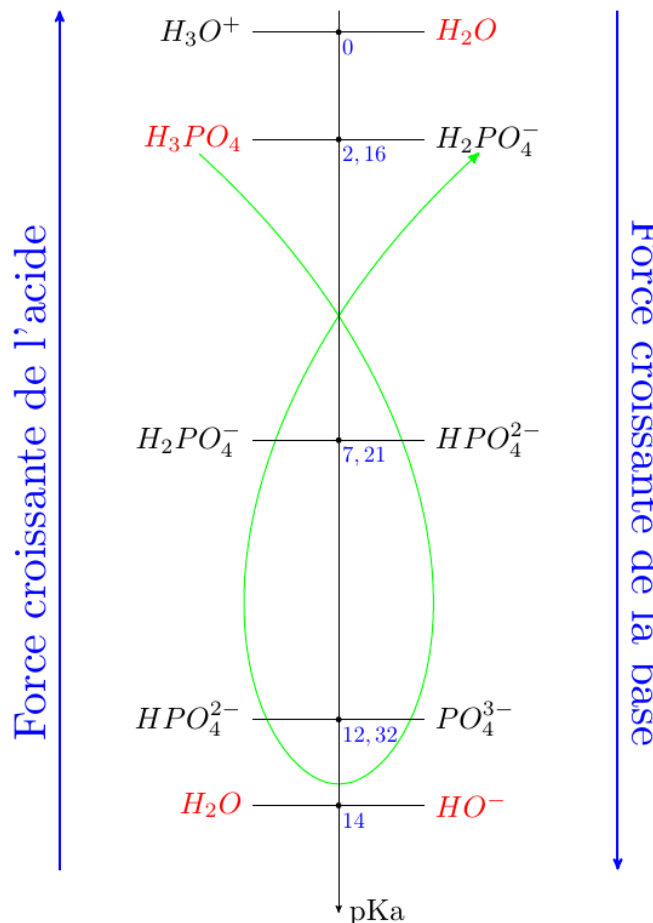
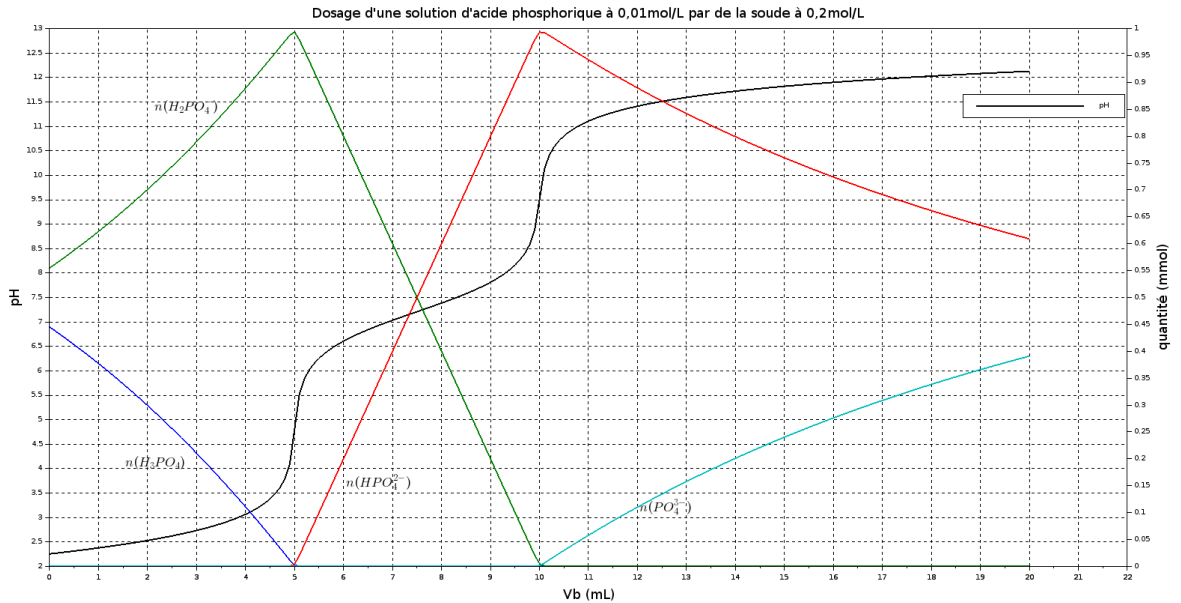


FIGURE 1 –

Cette valeur entraîne deux remarques :

1° :  $K_2 \gg K_3$  : les réactions (R2) et (R3) peuvent être considérées comme successives et indépendantes. Puisque (R2) est quasi totale, on peut considérer qu'à la seconde équivalence, pour un volume de soude versé  $v_{e2} = 2v_{e1} = 10\text{mL}$ , la réaction (R2) est quasi terminée alors que (R3) n'a quasiment pas commencé. Cela se vérifie sur la simulation fournie au dessus : à la seconde équivalence :

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) \approx 0 \quad ; \quad n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \approx 0 \quad ; \quad n(\text{HPO}_4^{2-}) \approx 1\text{mmol} \quad ; \quad n(\text{PO}_4^{3-}) \approx 0$$



2° : Il n'est pas possible de considérer  $K_3$  comme une valeur très supérieure à l'unité. La réaction (R3) n'est donc pas quasi totale. **On n'observe donc pas de saut de pH à la troisième équivalence.** Ce caractère partiel de (R3) est confirmé par l'observation des courbes représentant les variations de quantités de matière. Pour  $v_b = v_{e3} = 15\text{mL}$ , un peu moins de 25% seulement de la quantité de  $\text{HPO}_4^{2-}$  présente à la deuxième équivalence s'est transformée en  $\text{PO}_4^{3-}$ .

### 3 Courbe de dosage par pH-métrie

#### 3.1 Cas $v_b=0$

L'acide phosphorique étant un acide faible, on peut tenter l'hypothèse d'un acide très peu dissocié dans l'eau. Cette hypothèse conduit à un pH théorique :

$$pH = \frac{1}{2} [pK_{a1} - \log(c_a)] = \frac{1}{2} (2,16 + 2) = 2,08 \quad (10)$$

Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse d'un acide très peu dissocié seulement si le pH ainsi calculé appartient au domaine de prédominance de l'acide phosphorique donc si  $pH < (pK_{a1} - 1)$  soit  $pH < 1,16$ . L'hypothèse est donc fautive ! Il faut donc remplir un tableau d'avancement concernant la réaction prépondérante dont l'équation est écrite ligne (3) :

Espèces chimiques	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$
Quantités introduites par litre (mol/L)	$c_a$	0	$\varepsilon \approx 0$
Concentrations à l'équilibre (mol/L)	$c_a - h$	$h$	$h$

Ce tableau suppose négligeable l'apport d'ions oxonium par autoprotolyse de l'eau. Nous vérifierons après calcul la cohérence de cette hypothèse. Dorénavant et de façon systématique, nous noterons pour alléger l'écriture :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = h$ .

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{h^2}{c_a - h} = \frac{h^2}{10^{-2} - h} = 10^{-2,16} \quad (11)$$

On obtient une équation du second degré dont la seule racine positive est :

$$h = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

On en déduit le pH pour  $v_b=0$  :

$$pH = -\log(5,55 \cdot 10^{-3}) = 2,26 \quad (12)$$

On obtient un pH très proche du  $pK_a$ , les concentrations en  $H_3PO_4$  et de  $H_2PO_4^-$  sont donc du même ordre de grandeur. Ce pH est inférieur à 6,5 : l'influence de l'autoprotolyse de l'eau est bien négligeable. Il était bien impossible de considérer l'acide phosphorique comme très peu dissocié initialement dans l'eau. Le tableau d'avancement ci-dessus conduit à :

$$[H_2PO_4^-] = h = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad ; \quad [H_3PO_4] = c_a - h = 4,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (13)$$

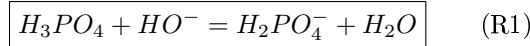
Soit des quantités :

$$n(H_2PO_4^-) = 0,555 \text{ mmol} \quad ; \quad n(H_3PO_4) = 0,445 \text{ mmol} \quad (14)$$

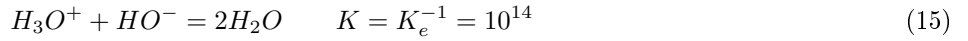
Ces résultats sont en accord avec les courbes ci-dessus.

### 3.2 Cas $0 < v_b < v_{e1}$

C'est la phase au cours de laquelle la première acidité est dosée puisque nous avons montré §2 que la réaction (R1) est quasi totale et que les dosages sont successifs et indépendants.



Cependant une difficulté apparaît : il faut aussi tenir compte de la présence d'ions oxonium dans la mesure où nous avons montré au §3.1 que 55,5% de l'acide phosphorique a réagi sur l'eau avec production d'ions oxonium avant que ne commence le dosage. Les ions hydroxyde apportés par la solution de soude vont aussi réagir sur ces ions oxonium selon la réaction quasi totale :



Il n'est donc pas possible de déduire le pH d'un simple tableau d'avancement concernant la réaction (R1). Le plus simple consiste à raisonner sur l'électro neutralité de la solution. De façon rigoureuse, elle se traduit par :

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [HO^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] \quad (16)$$

La solution reste acide avec  $pH < 6,5$  :  $[HO^-]$  peut être négligée ; avant la première équivalence, on peut aussi négliger  $[HPO_4^{2-}]$  et  $[PO_4^{3-}]$ . L'acide phosphorique introduit est présent en solution soit sous forme  $H_3PO_4$  soit sous forme  $H_2PO_4^-$ . Cela se traduit par l'équation :

$$\frac{c_a \cdot v_a}{v_a + v_b} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] = [H_2PO_4^-] \cdot \left( 1 + \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} \right) = [H_2PO_4^-] \cdot \left( 1 + \frac{h}{K_{a1}} \right) \quad (17)$$

L'ion sodium introduit par la soude reste en solution sans réagir :

$$[Na^+] = \frac{c_b \cdot v_b}{v_a + v_b} \quad (18)$$

En reportant dans la relation d'électro neutralité, on obtient une équation d'inconnue h :

$$\frac{c_b \cdot v_b}{v_a + v_b} + h = \frac{c_a \cdot v_a}{v_a + v_b} \cdot \frac{1}{1 + \frac{h}{K_{a1}}} \quad (19)$$

Ce qui conduit à l'équation du second degré :

$$h^2 \cdot (v_a + v_b) + h \cdot [c_b \cdot v_b + K_{a1} \cdot (v_a + v_b)] - K_{a1} \cdot (c_a \cdot v_a - c_b \cdot v_b) = 0 \quad (20)$$

Il n'existe donc pas d'équation simple pour la courbe  $pH=f(v_b)$ . Il faut, pour différentes de  $v_b$ , résoudre l'équation précédente et en déduire le pH. Je me contente du calcul à la première demi équivalence :  $v_b = \frac{1}{2}v_{e1} = 2,5 \text{ mL}$ . La seule racine positive de l'équation (19) est :

$$h = 2,38 \text{ mmol/L} \quad \text{donc :} \quad pH = 2,62 \quad (21)$$

Les relations (16) conduisent à :

$$[H_2PO_4^-] = 7,26 \text{ mmol/L} \quad ; \quad [H_3PO_4] = 2,50 \text{ mmol/L} \quad (22)$$

$$n(H_2PO_4^-) = 0,744 \text{ mmol} \quad ; \quad n(H_3PO_4) = 0,256 \text{ mmol} \quad (23)$$

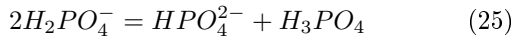
Ces résultats sont en accord avec les courbes ci-dessus **mais assez différents de ceux correspondant au dosage par une base forte d'un acide initialement peu dissocié où on obtient à la demi équivalence  $pH=pK_a$  et l'égalité des concentrations en acide faible et en sa base conjuguée.**

### 3.3 Cas de la première équivalence : $v_b=v_{e1}$

La réaction (R1) est totale et les dosages sont successifs et indépendants. À la première équivalence, la solution est donc une solution de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  de concentration :

$$c_1 = \frac{c_a \cdot v_a}{v_a + v_{e1}} \quad (24)$$

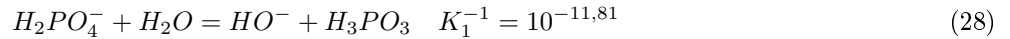
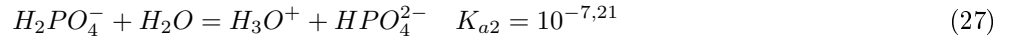
Le diagramme des pKa peut aider à trouver l'éventuelle réaction prédominante. Le voici ci-contre reproduit avec en rouge, les espèces majoritaires. On remarque qu'aucune réaction acide/base ne peut exister en respectant la règle du gamma. Aucune réaction de constante supérieure à 1 n'est prépondérante. Les réactions prépondérantes possibles ont donc des constantes inférieures à 1 mais d'autant plus grandes que l'écart entre les pKa des couples mis en jeu est faible. Ainsi, la réaction prépondérante va être la réaction où  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  se comporte en ampholyte (on dit encore : espèce amphotère) : 50% se comporte en acide produisant la base conjuguée  $\text{HPO}_4^{2-}$ , 50% se comporte en base produisant l'acide conjugué  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :



Constante d'équilibre :

$$K_4 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{(2,16-7,21)} = 10^{-5,05} \quad (26)$$

Les autres réactions envisageables sont celles sur l'eau, soit en tant qu'acide, soit en tant que base :



Cette dernière réaction (l'inverse de la réaction R1) peut clairement être négligée. Quant à considérer  $K_{a2} \ll K_4$  afin de négliger la réaction (26) pour considérer (24) comme prépondérante : tout dépend de la précision désirée car  $K_{a2}$  est seulement 150 fois plus faible que  $K_4$ . Une étude rigoureuse demanderait donc de tenir compte de (24) et (26). Nous allons utiliser successivement les deux méthodes : d'abord la méthode simplifiée consistant à négliger (26) considérant ainsi (24) comme prépondérante, puis la méthode plus rigoureuse tenant compte de (24) et (26).

**Calcul simplifié** : il est classique : il suffit d'exprimer le produit des Ka des deux couples :

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \cdot \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad (29)$$

Inutile de remplir un tableau d'avancement pour remarquer que considérer (24) comme la seule réaction conduit à l'égalité des quantités, donc aussi l'égalité des concentrations, en  $\text{HPO}_4^{2-}$  et en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Cela conduit, selon (28) à :

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad \text{soit :} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = 4,68 \quad (30)$$

**Calcul précis** : la méthode est analogue à celle développée au §3.2. L'équation (16) de conservation de la matière doit être modifiée pour tenir compte de la présence de  $\text{HPO}_4^{2-}$  :

$$\frac{c_a \cdot v_a}{v_a + v_b} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} + \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right) = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot \left( 1 + \frac{h}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{h} \right) \quad (31)$$

$$\frac{c_a \cdot v_a}{v_a + v_b} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \right) = [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot \left( 1 + \frac{h^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{h}{K_{a2}} \right) \quad (32)$$

La relation d'électro neutralité (15) peut se simplifier :

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] \quad (33)$$

$$\frac{c_b \cdot v_b}{v_a + v_b} + h = \frac{c_a \cdot v_a}{v_a + v_b} \cdot \left( \frac{1}{1 + \frac{h}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{h}} + \frac{2}{1 + \frac{h^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{h}{K_{a2}}} \right) \quad (34)$$

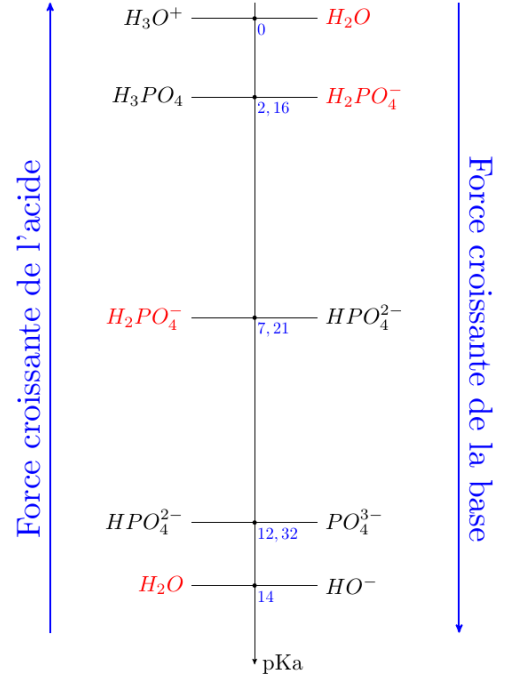


FIGURE 2 -

Pour alléger les notations, on pose comme en (23) :

$$c_1 = \frac{c_a \cdot v_a}{v_a + v_b} \quad ; \quad c_2 = \frac{c_b \cdot v_b}{v_a + v_b} \quad \text{avec : } v_b = v_{e1} \quad (35)$$

Après simplification, résoudre (33) revient à résoudre l'équation de degré 3 suivante :

$$h^3 + (c_2 + K_{a1}) h^2 + K_{a1} (c_1 + c_2 + K_{a2}) h - K_{a1} \cdot K_{a2} (2c_1 - c_2) = 0 \quad (36)$$

On ne retient que la racine positive :  $h=1,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ , ce qui conduit à :

$$pH = 4,80 \quad (37)$$

L'erreur introduite par le calcul simplifié n'est que de 0,12 unité de pH ; sachant que les pH-mètres de modèles courants ne peuvent mesurer le pH qu'à 0,1 unité près, on peut éventuellement se contenter de la méthode approchée compte tenu de la lourdeur du calcul précis.

### 3.4 Cas $v_{e1} < v_b < v_{e2}$

C'est le seul cas simple de ce problème ! Nous avons montré au §2 que la seule réaction à prendre en compte est la réaction (R2) quasi totale :



En  $v_b = v_{e1}$ , la constante  $K_4$  de la réaction (25) de dissociation de  $H_2PO_4^-$  est suffisamment petite devant 1 pour qu'il soit possible de poser dans ce cas :  $n(H_2PO_4^-) \approx c_a \cdot v_a = 1 \text{ mmol}$  (voir courbes ci-dessus).

Il est ainsi possible de remplir un tableau d'avancement classique :

Espèces chimiques	$H_2PO_4^-$	$HO^-$	$HPO_4^{2-}$
Quantités introduites (mol)	$c_a \cdot v_a$	$c_b (v_b - v_{e1})$	$\varepsilon' \approx 0$
Quantités présentes (mol)	$c_a \cdot v_a - c_b (v_b - v_{e1})$	$oh \approx 0$	$c_b (v_b - v_{e1})$

Attention : la quantité d'ions hydroxyde à prendre en compte est seulement la quantité introduite **après la première équivalence**. La formule de Henderson donne directement le pH :

$$pH = pK_{a2} + \log \left( \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \right) = pK_{a2} + \log \left( \frac{c_a \cdot v_a - c_b (v_b - v_{e1})}{c_b (v_b - v_{e1})} \right) \quad (38)$$

Puisque :  $c_a \cdot v_a = c_b \cdot v_{e1}$ , on peut aussi écrire :

$$pH = pK_{a2} + \log \left( \frac{2c_a \cdot v_a - c_b \cdot v_b}{c_b \cdot v_b - c_a \cdot v_a} \right) \quad (39)$$

On retrouve les caractéristiques classique du dosage par une base forte d'un acide faible initialement peu dissocié. Ainsi, à la demie équivalence, soit pour  $v_b = \frac{3}{2} v_{e1} = \frac{3}{2} \frac{c_a \cdot v_a}{c_b} = 7,5 \text{ mL}$ , on obtient :  $pH = pK_{a2} = 7,21$ . On peut remarquer que dans ce cas, les courbes indiquant les quantités de  $HPO_4^{2-}$  et de  $H_2PO_4^-$  se coupent en  $n=0,5 \text{ mmol}$ , ces deux quantités sont donc égales. De plus :  $H_3PO_4$  et  $PO_4^{3-}$  pouvant être considérées comme des espèces ultra minoritaires.

### 3.5 Cas de la deuxième équivalence : $v_b = v_{e2} = 2v_{e1}$

La réaction (R2) étant considérée comme totale, les dosages étant considérés comme successifs et indépendants, la solution est ainsi une solution de  $Na_2HPO_4$  de concentration :

$$c_2 = \frac{c_a \cdot v_a}{v_a + v_{e2}} \quad (40)$$

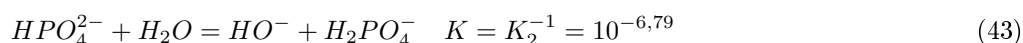
$HPO_4^{2-}$  est aussi un ampholyte puisqu'il s'agit de l'acide conjugué du couple ( $HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ ) et la base conjuguée du couple ( $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ). La situation est analogue à celle étudiée §3.3. Par analogie avec (25), on peut envisager la réaction :

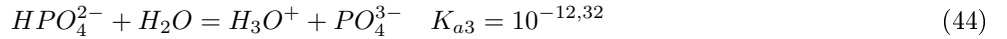


Constante d'équilibre :

$$K_5 = \frac{[H_2PO_4^-] [PO_4^{3-}]}{[2HPO_4^{2-}]^2} = \frac{[H_2PO_4^-] [PO_4^{3-}]}{[2HPO_4^{2-}]^2} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a3}}{K_{a2}} = 10^{(7,21-12,32)} = 10^{-5,11} \quad (42)$$

On peut aussi envisager les réactions sur l'eau en tant que base et en tant qu'acide :





Si l'influence de la réaction (44) peut être négligée, la constante d'équilibre de (41) n'est que 48 fois plus grande que celle de (43). Il faut donc tenir compte à la fois des deux réactions. Cependant, le calcul de la moyenne des pKa va nous donner un ordre de grandeur du pH permettant d'éventuelles simplifications. Supposer (42) comme prépondérante conduirait (méthode analogue à celle du §3.3 étude simplifiée) à un pH égal à  $\frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3}) = 9,76$ . Cette valeur n'est pas exacte mais permet de considérer le milieu suffisamment basique pour négliger la concentration en ions oxonium dans l'équation d'électroneutralité de la solution (16) qui s'écrit après simplification :

$$[Na^+] = [HO^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] \quad (45)$$

Les relations de conservation s'obtiennent comme au §3.3 en négligeant la présence de  $H_3PO_4$  mais en tenant compte de  $PO_4^{3-}$ . Avec :  $c_1 = \frac{c_a v_a}{v_a + v_{e2}}$  :

$$c_1 = [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = [H_2PO_4^-] \left( 1 + \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} + \frac{[PO_4^{3-}]}{[H_2PO_4^-]} \right) = [H_2PO_4^-] \left( 1 + \frac{K_{a2}}{h} + \frac{K_{a2} \cdot K_{a3}}{h^2} \right) \quad (46)$$

$$c_1 = [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = [HPO_4^{2-}] \left( 1 + \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} + \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} \right) = [HPO_4^{2-}] \left( 1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{K_{a3}}{h} \right) \quad (47)$$

$$c_1 = [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = [PO_4^{3-}] \left( 1 + \frac{[H_2PO_4^-]}{[PO_4^{3-}]} + \frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} \right) = [PO_4^{3-}] \left( 1 + \frac{h^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{h}{K_{a3}} \right) \quad (48)$$

En reportant dans (45) on obtient une équation où h est la seule inconnue :

$$c_2 = \frac{c_b}{v_a + v_{e2}} = \frac{K_e}{h} + c_1 \left( \frac{1}{1 + \frac{K_{a2}}{h} + \frac{K_{a2} \cdot K_{a3}}{h^2}} + \frac{2}{1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{K_{a3}}{h}} + \frac{3}{1 + \frac{h^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{h}{K_{a3}}} \right) \quad (49)$$

Après simplification, on obtient une équation de degré 3 :

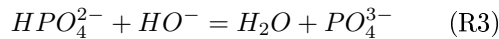
$$(c_1 - c_2)h^3 + (2c_1 \cdot K_{a2} - c_2 \cdot K_{a2} + K_e)h^2 + (3c_1 \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} - c_2 \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} + K_{a2} \cdot K_e)h + K_{a3} \cdot K_{a2} \cdot K_e = 0 \quad (50)$$

On retient la racine positive :

$$h = 3,13 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L} \quad \text{soit : } pH = 9,50 \quad (51)$$

### 3.6 Cas $v_b > v_{e2}$

Nous avons montré §2 que la réaction prépondérante est (R3) :



Il est possible de remplir un tableau d'avancement mais, comme déjà expliqué, il n'est pas possible de considérer la réaction comme quasi totale dans la mesure où la constante d'équilibre  $K_3$  ne peut pas être considérée comme très grande devant l'unité.

Espèces chimiques	$HPO_4^{2-}$	$HO^-$	$PO_4^{3-}$
Quantités introduites (mol)	$c_a \cdot v_a$	$c_b(v_b - v_{e2}) = c_b \cdot v_b - 2c_a \cdot v_a$	$\varepsilon \approx 0$
Quantités présentes (mol)	$c_a \cdot v_a - x$	$c_b \cdot v_b - 2c_a \cdot v_a - x$	$x$

La quantité d'ions hydroxyde à prendre en compte est celle ajoutée après la deuxième équivalence. L'avancement x est solution de l'équation :

$$K_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}][HO^-]} = \frac{x \cdot (v_a + v_b)}{(c_a \cdot v_a - x)(c_b \cdot v_b - 2c_a \cdot v_a - x)} \quad (52)$$

Cela conduit à résoudre une équation du second degré dont on conserve la racine positive. Le pH s'obtient alors par la formule de Henderson :

$$pH = pK_{a3} + \log \left( \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} \right) = pK_{a3} + \log \left( \frac{x}{c_a \cdot v_a - x} \right) \quad (53)$$

Sans moyens informatiques performants, le tracé point par point est long et fastidieux... À titre d'exemple, je me contente du calcul à la troisième équivalence, soit pour :  $c_b.v_b = 3c_a.v_a$ . Cela conduit à :

$$K_3 = \frac{0,115.x}{(10^{-3} - x)^2} = 10^{1.68} \quad \text{soit : } x = 2,40.10^{-4} \text{ mol} \quad (54)$$

$$pH = 12,32 + \log\left(\frac{2,40.10^{-4}}{10^{-3} - 2,40.10^{-4}}\right) = 11,82 \quad (55)$$

Les formules (47) et (48) conduisent à :

$$[HPO_4^{2-}] = 6,61.10^{-3} \text{ mol/L} \quad ; \quad [PO_4^{3-}] = 1,76.10^{-3} \text{ mol/L} \quad (56)$$

$$n(HPO_4^{2-}) = 0,760 \text{ mmol} \quad ; \quad n(PO_4^{3-}) = 0,240 \text{ mmol} \quad (57)$$

La réaction est effectivement loin d'être totale : à la troisième équivalence, seulement 24% de la quantité de  $HPO_4^{2-}$  présente à la deuxième équivalence a réagit avec la soude !

## 4 Dosage par conductimétrie

Les tables thermodynamiques fournissent les conductivités molaires à 25°C :

ions	$Na^+$	$H_3O^+$	$HO^-$	$H_2PO_4^-$	$HPO_4^{2-}$	$PO_4^{3-}$
conductivités molaire ( $10^{-4} m^2 S \text{ mol}^{-1}$ )	50,1	349,6	198	36	114	278,4

L'expression générale de la conductivité de la solution est :

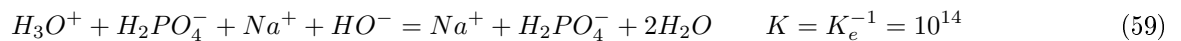
$$\gamma = \lambda_{(Na^+)} [Na^+] + \lambda_{(H_3O^+)} [H_3O^+] + \lambda_{(HO^-)} [HO^-] + \lambda_{(H_2PO_4^-)} [H_2PO_4^-] + \lambda_{(HPO_4^{2-})} [HPO_4^{2-}] + \lambda_{(PO_4^{3-})} [PO_4^{3-}] \quad (58)$$

Bien sûr, selon l'avancement du dosage, certains termes peuvent être négligés. Cependant, nous avons montré précédemment que, sauf entre la première et la deuxième équivalence, les concentrations ne peuvent être évaluées simplement. Nous allons donc nous contenter d'une étude qualitative.

### 4.1 Cas $0 < v_b < v_{e1}$

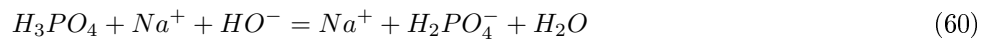
Comme déjà expliqué, deux réactions se déroulent simultanément :

1° : la réaction de la soude sur les ions oxonium créés par l'action de l'eau sur l'acide phosphorique :



*Remarque : en conductimétrie, il est recommandé de prendre en compte les ions indifférents dans l'équation bilan puisqu'ils interviennent dans l'expression de la conductivité.*

2° : la réaction (R1) de l'acide phosphorique sur la soude :



Les ions hydroxyde constituent le réactif limitant : ils disparaissent par réaction chimique et n'influencent pas la conductivité.

Imaginons la réaction (59) seule, l'introduction d'un ion  $Na^+$  et d'un ion  $HO^-$  se traduit par l'apparition d'un ion  $Na^+$  et la disparition d'un ion  $H_3O^+$ . La conductivité molaire de l'ion oxonium étant nettement supérieure à celle de l'ion sodium, **l'avancement de la réaction (59) se traduit par une baisse de conductivité.**

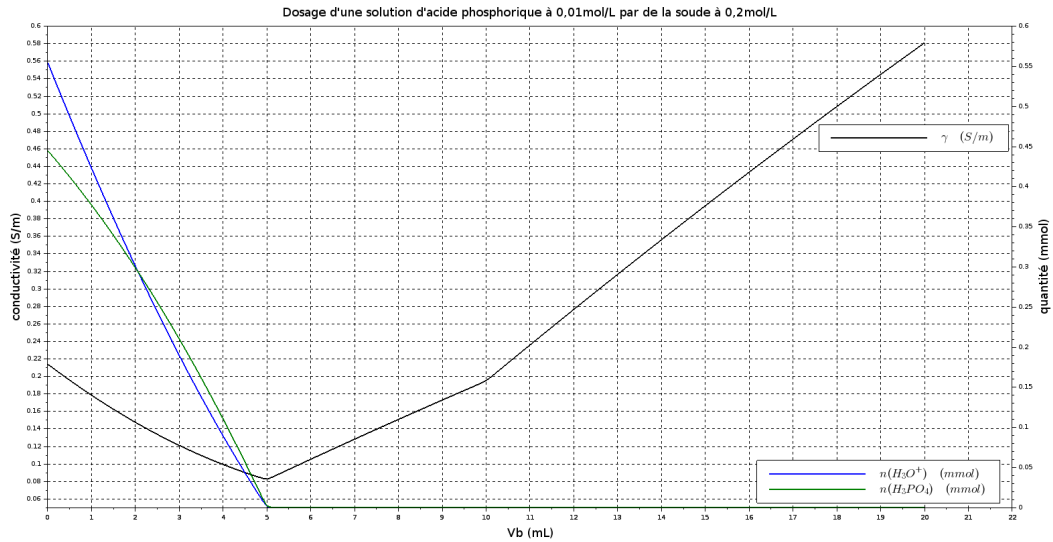
Imaginons la réaction (60) seule, l'introduction d'un ion  $Na^+$  et d'un ion  $HO^-$  se traduit par l'apparition d'un ion  $Na^+$  et l'apparition d'un ion  $H_2PO_4^-$ . L'avancement de la réaction (60) se traduit par une augmentation de conductivité. Les deux constantes d'équilibre étant de valeurs voisines, les deux réactions se produisent simultanément et influence en sens inverse la conductivité. Il n'est donc pas simple de prévoir simplement l'évolution de la conductivité. On peut cependant imaginer deux cas principaux :

1° : **Valeur de  $c_a$  faible** (comme dans l'étude précédente :  $10^{-2} \text{ mol/L}$  ou valeurs encore plus faibles) de sorte que l'acide phosphorique soit initialement fortement dissocié par réaction sur l'eau (dissocié à 55% dans le cas précédent). On peut imaginer alors que pour chaque valeur de  $v_b$ , les avancements des deux réactions sont du même ordre de grandeur. On peut ainsi prévoir le sens de variation de la conductivité. Imaginons un ion hydroxyde réagissant selon (59) et un ion hydroxyde réagissant simultanément selon (60) : la variation de conductivité molaire est :

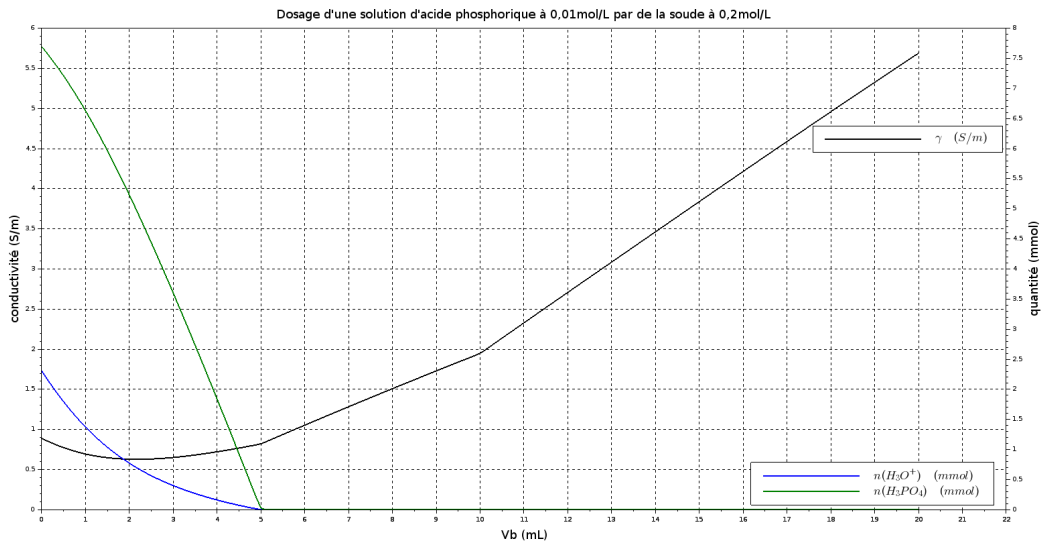
$$\Delta\lambda = 2\lambda_{(Na^+)} + \lambda_{(H_2PO_4^-)} - \lambda_{(H_3O^+)} = -213,4.10^{-4} m^2 S/mol \quad (61)$$

L'ion oxonium possède une conductivité molaire beaucoup plus élevée que les autres ions. C'est donc l'influence de la réaction (59) qui est prédominante : **on observe une diminution continue de conductivité** jusqu'à la première équivalence. Cela est confirmé par la simulation ci-dessous. On voit bien aussi que les quantités d'ions oxonium et d'acide phosphorique diminue sensiblement dans les mêmes proportions.



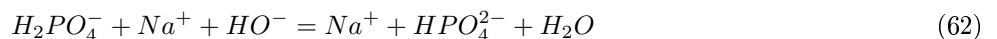


**2° : Valeur de  $c_a$  plus élevée.** J'ai choisi :  $c_a = 0,1 \text{ mol/L}$  et  $c_b = 2 \text{ mol/L}$ . En multipliant ainsi par dix les deux concentrations, les volumes équivalents restent inchangés mais l'acide phosphorique est ainsi beaucoup moins dissocié par réaction sur l'eau en  $v_b = 0$  : seulement 22% au lieu de 55%. La réaction (59) a donc un avancement beaucoup plus faible que la réaction (60) mais comme la baisse de conductivité provoquée par (59) est beaucoup plus importante que l'augmentation de conductivité provoquée par (60), à avancements identiques... Les deux influences sur la conductivité se compensent sensiblement : la variation de conductivité est très faible entre  $v_b = 0$  et  $v_b = v_{e1}$  avec une légère hausse lorsque les ions oxonium ont presque complètement disparu comme le montre la simulation ci-dessous.



## 4.2 Cas $v_{e1} < v_b < v_{e2}$

Le seul cas simple ! La réaction prépondérante quasi totale est (R2) :



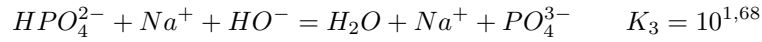
Ainsi, ajouter un ion sodium et un ion hydroxyde est équivalent à introduire en solution un ion sodium et à remplacer un ion  $H_2PO_4^-$  par un ion  $HPO_4^{2-}$ . La variation de conductivité molaire est ainsi :

$$\Delta\lambda = \lambda_{(Na^+)} + \lambda_{(HPO_4^{2-})} - \lambda_{(H_2PO_4^-)} = 128,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S/mol} \quad (63)$$

Dans le cas d'une valeur de  $c_a$  très faible ( $\leq 10^{-2} \text{ mol/L}$ ), la première équivalence correspond donc au minimum de conductivité qui peut facilement être détecté. En revanche, pour  $c_a$  plus élevée, la conductivité étant déjà une fonction croissante de  $v_b$ , la première équivalence correspond à une faible augmentation de pente, détectable sur le document ci-dessus mais certainement très difficile à détecter avec précision en séance de travaux pratiques où les points de mesures sont plus espacés.

### 4.3 Cas $v_b > v_{e2}$

La conductivité va être influencée par la réaction (R3) :



Ainsi, ajouter un ion sodium et un ion hydroxyde est équivalent à introduire en solution un ion sodium et à remplacer un ion  $HPO_4^{2-}$  par un ion  $PO_4^{3-}$ . La variation de conductivité molaire est ainsi :

$$\Delta\lambda = \lambda_{(Na^+)} - \lambda_{(HPO_4^{2-})} + \lambda_{(PO_4^{3-})} = 214,5 \cdot 10^{-4} m^2 S/mol \quad (64)$$

Cette augmentation de conductivité molaire est nettement plus élevée qu'avant la seconde équivalence. On pourrait donc s'attendre à une augmentation brutale de conductivité en  $v_b = v_{e2}$ . En pratique, l'augmentation est atténuée par le fait que, contrairement à (R2), (R3) n'est pas une réaction assimilable à une réaction totale ; cela rend la détection de la seconde équivalence assez imprécise en cas de mesures assez espacées. Bien sûr, comme en pH-métrie, le caractère limité de (R3) rend impossible à détecter la troisième équivalence.

### 4.4 Conclusion

**Le dosage par conductimétrie d'une solution d'acide phosphorique n'est donc pratiquement possible de façon fiable que pour les solutions très diluées** car alors la première équivalence peut être détectée de façon très précise comme le minimum de conductivité. La deuxième équivalence se détecte de façon un peu moins précise et la troisième équivalence, comme en pH-métrie, n'est jamais détectée. Voici, par exemple, la courbe de dosage conductimétrique de 100mL d'acide phosphorique à ca=10-3mol/L par une solution de soude à 0,02mol/L. A noter aussi que travailler à forte dilution facilite aussi l'interprétation de la courbe de dosage pH-métrique. A forte dilution, on peut considérer la première acidité comme forte et interpréter la courbe comme s'il s'agissait de doser un mélange équimolaire d'acide fort et d'acide faible initialement peu dissocié, ce qui nous ramène à la fiche évoquée en introduction. On constate effectivement sur les courbes ci-dessous un pH en  $v_b=0$  pratiquement égal à 3, ce qu'on aurait obtenu avec un acide fort. On remarque aussi que le taux de dissociation initial de l'acide phosphorique n'est que de 10% environ. Je laisse le lecteur intéressé interpréter ces courbes, en s'aidant au besoin de la fiche n°7 référencée en introduction.

