

DOSAGES

- Dosage A : 1 diacide, 2 sauts $V_{eq1}=8.5$ mL et $V_{eq2} = 17.0$ mL $\Rightarrow$ TOUT VA BIEN !!!

En effet : Tous les $pK_a < 10 \Rightarrow$ toutes les acidités sont dosées.

$\Delta pK_a > 4 \Rightarrow$ les acidités sont dosées successivement.

Reste à savoir quelle est l'acidité dosée en 1^{ière} :

- La plus forte, on peut vérifier cela sur un axe de pK_a

- **RP1 : $H_2SO_3 + HO^- \rightarrow HSO_3^- + H_2O$, $K_1=10^{12.3}$**

$\Rightarrow$ A la première équivalence HO^- a neutralisé tous les H_2SO_3

$\Rightarrow$ A V_{eq1} $n(OH^-)=n(H_2SO_3) \Rightarrow C V_{eq1} = C a V_0$

$\Rightarrow$ **$Ca = C V_{eq1} / V_0 = 0.10 \times 8.5 / 10 = 0.085$ mol/L**

On retrouve le pK_a à la demi 1^{ière} équivalence, cad au milieu du segment $[0; V_{eq1}]$

- **RP2 : $HSO_3^- + HO^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$, $K_2=10^{6.4}$**

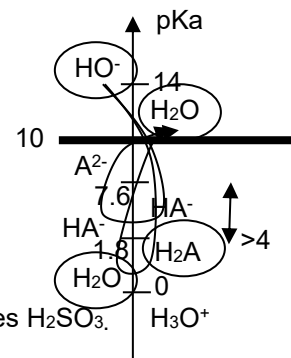
$\Rightarrow$ entre la 1^{ière} et la 2^{nde} équivalence HO^- a neutralisé tous les HSO_3^- qui proviennent des H_2SO_3 .

$\Rightarrow$ Entre V_{eq1} et V_{eq2} $n(OH^-)=n(HSO_3^-) \Rightarrow C(V_{eq2} - V_{eq1}) = C a V_0$

$\Rightarrow$ **$Ca = C(V_{eq2} - V_{eq1}) / V_0 = 0.10 \times (17 - 8.5) / 10 = 0.085$ mol/L**

Lors d'un dosage successif d'un diacide, on doit nécessairement avoir $V_{eq2}=2 V_{eq1}$.

On retrouve le pK_a à la demi 2^{ème} équivalence, cad au milieu du segment $[V_{eq1}; V_{eq2}]$, cad à $(V_{eq1} + V_{eq2})/2$



- Dosage B : 1 diacide, 1 saut $V_{eq}=22.0$ mL $\Rightarrow$ BIZARRE on aurait du avoir 2 sauts !!!

En effet : Tous les $pK_a < 10 \Rightarrow$ toutes les acidités sont dosées.

$\Delta pK_a < 4 \Rightarrow$ les 2 acidités sont dosées simultanément.

- **2 RP : $AH_2 + HO^- \rightarrow AH^- + H_2O$, $K_1=10^{11}$ et $AH^- + HO^- \rightarrow A^{2-} + H_2O$, $K_2=10^{9.6}$**

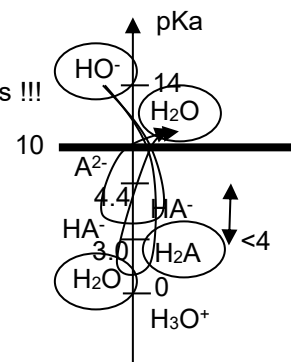
$\Rightarrow$ A l'équivalence HO^- a neutralisé tous les AH_2 et les AH^-

$\Rightarrow$ A V_{eq} $n(OH^-)=n(AH_2)+n(AH^-)$

Or il y a autant de AH^- à doser que de AH_2 initialement $\Rightarrow$ A V_{eq} $n(OH^-)=2 \times n(AH_2)$

$\Rightarrow C V_{eq} = 2 C a V_0 \Rightarrow$ **$Ca = C V_{eq} / 2 V_0 = 0.10 \times 22.0 / 20 = 0.11$ mol/L**

Le dosage étant simultané impossible de trouver les pK_a graphiquement.



- Dosage C : 1 diacide, 1 saut $V_{eq}=10.0$ mL $\Rightarrow$ BIZARRE on aurait du avoir 2 sauts !!!

En effet : $pK_{a2} > 10 \Rightarrow$ la 2^{ème} acidité n'est pas dosée.

$\Delta pK_a > 4 \Rightarrow$ la 1^{ière} acidité est dosée

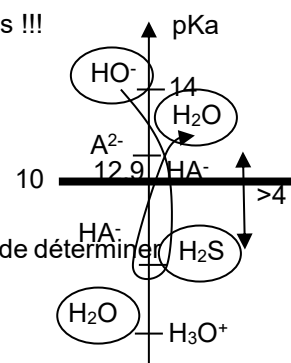
- **1 RP : $H_2S + HO^- \rightarrow HS^- + H_2O$, $K_1=10^7$**

$\Rightarrow$ A l'équivalence HO^- a neutralisé tous les H_2S

$\Rightarrow$ A V_{eq} $n(OH^-)=n(H_2S) = C a V_0$

$\Rightarrow$ **$Ca = C V_{eq} / V_0 = 0.10 \times 10.0 / 10 = 0.10$ mol/L**

On retrouve le pK_a à la demi 1^{ière} équivalence, la 2^{nde} acidité n'étant pas dosée impossible de déterminer graphiquement son pK_{a2} .



- Dosage D : 2 monoacides, 2 saut à 8.0 mL et 18.0 mL $\Rightarrow$ TOUT VA BIEN !!!

En effet : Tous les $pK_a < 10 \Rightarrow$ tous les acides sont dosés.

$\Delta pK_a > 4 \Rightarrow$ les acides sont dosés successivement.

Reste à savoir quel est l'acide dosé en 1^{ier} :

- Le plus fort, on peut vérifier cela sur un axe de pK_a

- **RP1 : $CH_3COOH + HO^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$, $K_1=10^{9.2}$**

$\Rightarrow$ A la première équivalence HO^- a neutralisé tous les CH_3COOH

$\Rightarrow$ A V_{eq1} $n(OH^-)=n(CH_3COOH) \Rightarrow C V_{eq1} = C a_1 V_0$

$\Rightarrow$ **$Ca_1 = C V_{eq1} / V_0 = 0.10 \times 8.0 / 10 = 0.080$ mol/L**

On retrouve le pK_a à la demi 1^{ière} équivalence, cad au milieu du segment $[0; V_{eq1}]$

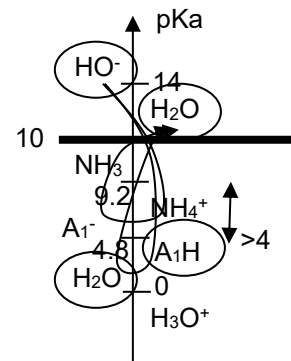
- **RP2 : $NH_4^+ + HO^- \rightarrow NH_3 + H_2O$, $K_2=10^{4.8}$**

$\Rightarrow$ entre la 1^{ière} et la 2^{nde} équivalence HO^- a neutralisé tous les NH_4^+ .

$\Rightarrow$ Entre V_{eq1} et V_{eq2} $n(OH^-)=n(NH_4^+) \Rightarrow C(V_{eq2} - V_{eq1}) = C a_2 V_0$

$\Rightarrow$ **$Ca_2 = C(V_{eq2} - V_{eq1}) / V_0 = 0.10 \times (18.0 - 8.0) / 10 = 0.10$ mol/L**

On retrouve le pK_a à la demi 2^{ème} équivalence, cad au milieu du segment $[V_{eq1}; V_{eq2}]$, cad à $(V_{eq1} + V_{eq2})/2$



- Dosage E : 1 dibase + 1 monobase, 2 sauts $V_{eq1}=7.5 \text{ mL}$; $V_{eq2}=25.0 \text{ mL} \Rightarrow$ BIZARRE on aurait du avoir 3 sauts !!!

En effet : Tous les $pK_a > 4 \Rightarrow$ toutes les bases sont dosées.

$pK_{a2}-pK_{a1} > 4 \Rightarrow$ les 2 basicités de S^{2-} sont dosées séparément

$pK_{a1} - pK_a < 4$: la 2^{ème} basicité de S^{2-} et CH_3COO^- sont dosés en même temps $\Rightarrow$ 1 saut en moins.

- **RP1 : $H^+ + S^{2-} \rightarrow HS^-$, $K_1=10^{12.9}$**

$\Rightarrow$ A la 1^{ère} équivalence, H^+ a neutralisé tous les S^{2-}

$\Rightarrow$ A V_{eq1} , $n(H^+)=n(S^{2-})_0$

$\Rightarrow C V_{eq1}=(Ca_1)V_0 \Rightarrow Ca_1 = C V_{eq1}/V_0 = 0.075 \text{ mol/L} \quad (1)$

- **2 RP : $H^+ + HS^- \rightarrow H_2S$, $K_2=10^{7.0}$ et $CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$, $K_3=10^{4.8}$**

$\Rightarrow$ entre la 1^{ère} et la 2^{ème} équivalence H^+ a neutralisé tous les HS^- qui proviennent des S^{2-} et tous les CH_3COO^- .

$\Rightarrow$ Entre V_{eq1} et V_{eq2} $n(H^+)=n(HS^-)_0 + n(CH_3COO^-)_0 = n(S^{2-})_0 + n(CH_3COO^-)_0$

$\Rightarrow C(V_{eq2} - V_{eq1}) = (Ca_1 + Ca_2)V_0$

$\Rightarrow Ca_1 + Ca_2 = C(V_{eq2} - V_{eq1}) / V_0 = 0.10 \times (25.0 - 7.5) / 10 = 0.175 \text{ mol/L}$

$\Rightarrow Ca_2 = 0.10 \text{ mol/L}$

