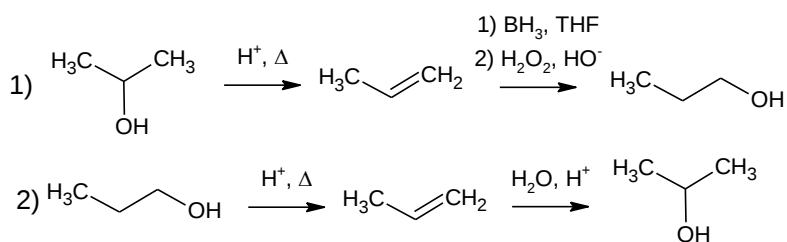
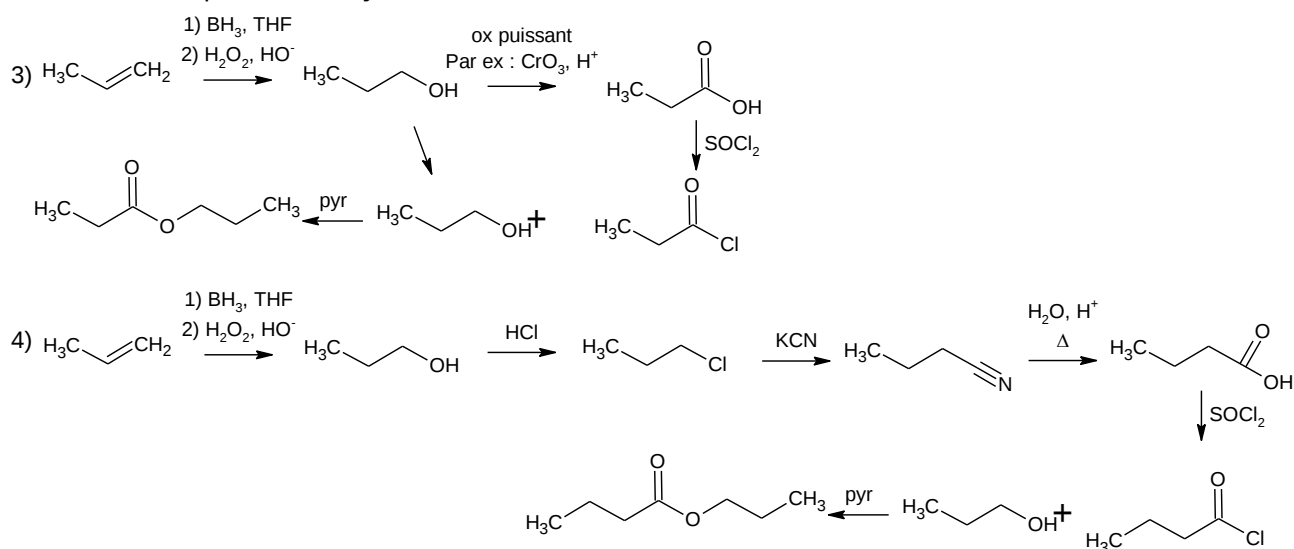
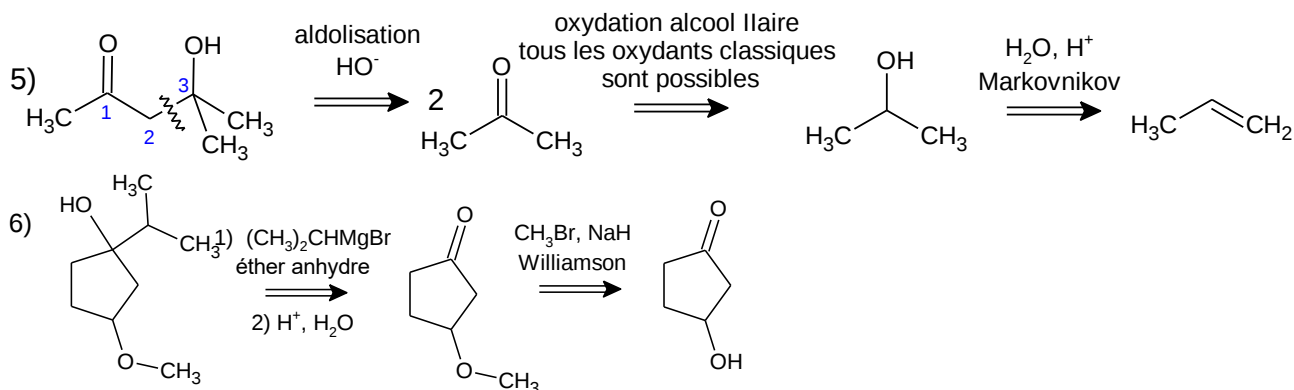
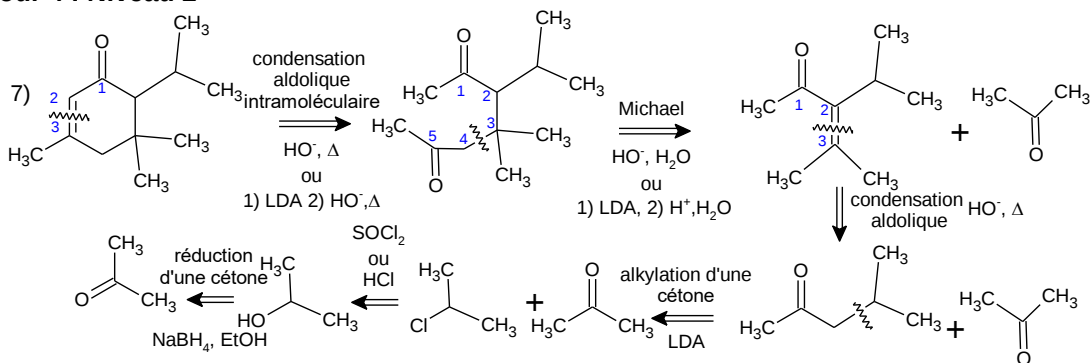


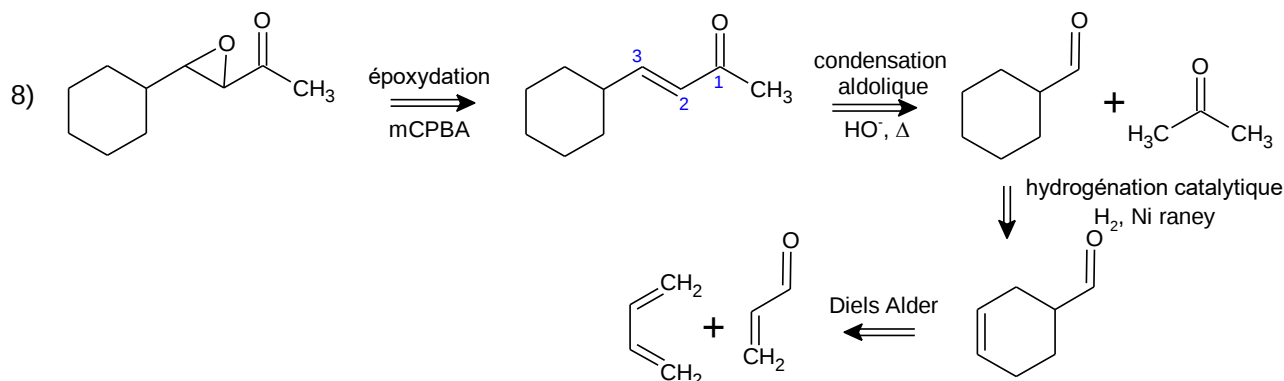
Jour 1 : Niveau 1**Jour 2 : Niveau 1**

On réinvestit ce qu'on a vu au jour 1 !

**Jour 3 : Niveau 1,5**

Les molécules à former sont plus grosses, il est souvent plus facile de partir du produit pour remonter vers les réactifs : faire de la vraie rétrosynthèse !

L'ordre des étapes est primordial !!! L'alcool est protique, il faut donc le transformer en 1^{er} pour qu'il ne détruise pas avec 1 équivalent d'organomagnésien par réaction A/B**Jour 4 : Niveau 2**



Jour 5 : Titrages A/B

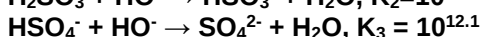
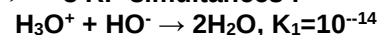
- 2 diacides $\Rightarrow$ on s'attend à 4 sauts or bizarre on en observe que 2 à 28.0 mL et 40.0 mL

Tous les $\text{pK}_a < 10 \Rightarrow$ toutes les acidités sont dosées !!!

H_2SO_4 a sa 1^{ère} acidité forte $\Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Et $1.8-0 < 4$ et $1.9-1.8 < 4 \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$, H_2SO_3 et HSO_4^- sont dosés en même temps $\Rightarrow$ 2 sauts en moins.

➤ 3 RP simultanées :



$\Rightarrow$ A la 1^{ère} équivalence, HO^- a neutralisé tous les H_3O^+ de la 1^{ère} acidité de H_2SO_3 et les HSO_4^-

$\Rightarrow$ A Veq_1 , $n(\text{OH}^-)=2n(\text{H}_2\text{SO}_4)+n(\text{H}_2\text{SO}_3)$

$\Rightarrow C\text{Veq}_1=(2\text{Ca}_1 + \text{Ca}_2)\text{V}_0 \Rightarrow 2\text{Ca}_1 + \text{Ca}_2 = C\text{Veq}_1/\text{V}_0 = 0.28 \text{ mol/L} \quad (1)$

Le dosage étant simultané impossible de trouver les pK_a graphiquement.

➤ RP4 : $\text{HSO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}, K_3=10^{6.8}$

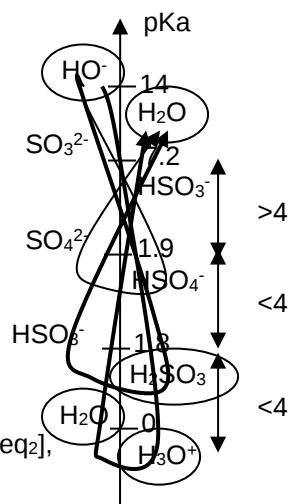
$\Rightarrow$ entre la 1^{ère} et la 2^{ème} équivalence HO^- a neutralisé tous les HSO_3^- qui proviennent des H_2SO_3

$\Rightarrow$ Entre Veq_1 et Veq_2 $n(\text{OH}^-)=n(\text{H}_2\text{SO}_3) \Rightarrow C(\text{Veq}_2 - \text{Veq}_1) = \text{Ca}_2\text{V}_0$

$\Rightarrow \text{Ca}_2 = C(\text{Veq}_2 - \text{Veq}_1) / \text{V}_0 = 0.10 \times (40.0 - 28.0) / 10 = 0.12 \text{ mol/L}$

On retrouve le pK_a à la demi 2^{ème} équivalence, cad au milieu du segment $[\text{Veq}_1; \text{Veq}_2]$, cad à $(\text{Veq}_1 + \text{Veq}_2)/2$

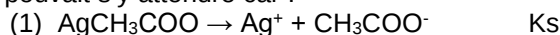
On peut alors déduire Ca_1 à l'aide de (1) $\Rightarrow \text{Ca}_1=(0.28-0.12)/2 = 0.080 \text{ mol/L}$



Jour 6 : Précipité

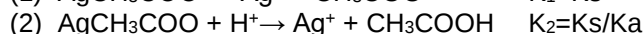
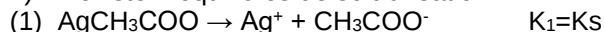
- 1) ps est minimal à pH faible. Or $\text{ps}=-\log(s)$. Donc s est maximale à pH faible.

On pouvait s'y attendre car :



La réaction (1') $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ consomme les CH_3COO^- ce qui déplace l'équilibre (1) dans le sens direct ($Q_1 < K_1$) $\Rightarrow$ la solubilité augmente

- 2) Il existe 2 équilibres de solubilisation :



D'où $s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = K_s / [\text{Ag}^+] + K_s h / (K_a [\text{Ag}^+]) = K_s / s + K_s h / (K_a s)$

$$\text{Soit } s = \sqrt{K_s + \frac{K_s \times h}{K_a}}$$

Quand $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$, CH_3COO^- est majoritaire et $s = \sqrt{K_s}$ soit $\text{ps} = \frac{1}{2} \text{pK}_s$

Quand $\text{pH} < \text{pK}_a + 1$, CH_3COO^- est majoritaire et $s = \sqrt{\frac{K_s \times h}{K_a}}$ soit $\text{ps} = \frac{\text{pK}_s - \text{pK}_a}{2} + 0.5 \text{pH}$

- 3) Pour pH élevé, on lit $\text{ps}=1.35 \Rightarrow \text{pK}_s = 2.7$

Pour pH faible, on trouve $\text{ps} = -1.0 + 0.5 \text{pH}$ (●●●, il y a rupture d'échelle ! l'abscisse commence à $\text{pH}=1$)

Alors $\frac{\text{pK}_s - \text{pK}_a}{2} = -1.0 \Rightarrow \text{pK}_a = 2.7 + 1.0 \times 2 = 4.7$

On peut aussi trouver le pK_a à l'intersection des 2 asymptotes :

En effet à l'intersection $\frac{\text{pK}_s}{2} = \frac{\text{pK}_s - \text{pK}_a}{2} + 0.5 \text{pH} \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$, on lit alors $\text{pH}=\text{pK}_a=4.7$

Jour 7 : repos !