

## DOSAGES

- **Dosage 1** : 2 acides, 2 sauts  $V_{eq1}=7.2$  mL et  $V_{eq2} = 12.5$  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 quel est l'acide dosé en 1<sup>er</sup> :

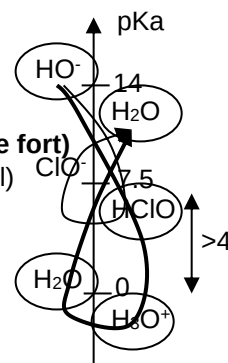
- Le plus fort, on peut vérifier cela sur un axe de  $pK_a$

➤ **Entre 0 et  $V_{eq1}$  : RP1 :  $H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$ , les  $H^+$ ,  $K_1=10^{14}$  proviennent de HCl (acide fort)**

$\Rightarrow$  A la première équivalence  $HO^-$  a neutralisé tous les  $H^+ \Rightarrow A V_{eq1} n(OH^-)=n(H^+)=n(HCl)$

$\Rightarrow C V_{eq1} = Ca_2 V_0 \Rightarrow Ca_2 = C V_{eq1} / V_0 = 0.10 \times 7.2 / 10 = 0.072$  mol/L

Le  $pK_a$  vaut 0 et n'est pas lisible sur la courbe



➤ **Entre  $V_{eq1}$  et  $V_{eq2}$ , RP2 :  $HClO + HO^- \rightarrow ClO^- + H_2O$ ,  $K_2=10^{6.5}$  (acide faible)**

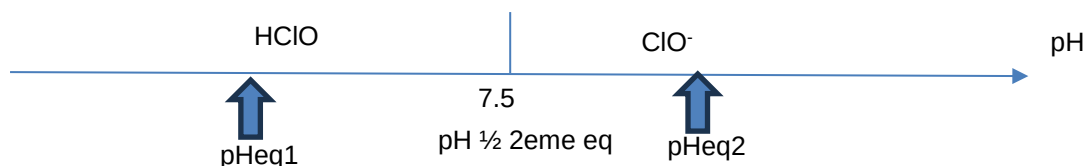
$\Rightarrow$  entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> équivalence  $HO^-$  a neutralisé tous les HClO

$\Rightarrow$  Entre  $V_{eq1}$  et  $V_{eq2}$   $n(OH^-)=n(n(HClO)) \Rightarrow C(V_{eq2} - V_{eq1}) = Ca_1 V_0$

$\Rightarrow Ca_1 = C(V_{eq2} - V_{eq1}) / V_0 = 0.10 \times (12.5 - 7.2) / 10 = 0.053$  mol/L

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

Rmq : concordance des réactions :  $pH_{eq1} \approx 4.2$  et  $pH_{eq2} \approx 10$



A  $pH_{eq1}$  : HClO est majoritaire  $\Rightarrow$  il n'est pas dosé  $\Rightarrow$  On a dosé autre chose :  $H_3O^+$  (c'est un AF toujours dosé en 1<sup>er</sup> !!!)

A  $pH_{eq2}$  :  $ClO^-$  est majoritaire  $\Rightarrow$  HClO a été dosé  $\Rightarrow$  dosé entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> équivalence

- **Dosage 2** : 1 triacide, 1 saut  $V_{eq}=13.0$  mL  $\Rightarrow$  BIZARRE on aurait du avoir 3 sauts !!!

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

$\Delta pK_{a1-2}$  et  $\Delta pK_{a2-3} < 4 \Rightarrow$  les 3 acidités sont dosées simultanément.

➤ **Entre 0 et  $V_{eq}$  : 3 RP simultanées :**

- $AH_3 + HO^- \rightarrow AH_2^- + H_2O$ ,  $K_1=10^{10.9}$
- Et  $AH_2^- + HO^- \rightarrow AH^{2-} + H_2O$   $K_2=10^{9.6}$
- Et  $AH^{2-} + HO^- \rightarrow A^{3-} + H_2O$   $K_3 = 10^{7.6}$

$\Rightarrow$  A l'équivalence  $HO^-$  a neutralisé tous les  $AH_3$ , les  $AH_2^-$  et les  $AH^{2-}$

$\Rightarrow A V_{eq} n(OH^-)=n(AH_3)+n(AH_2^-)+n(AH^{2-})$

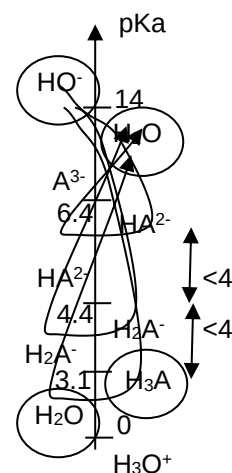
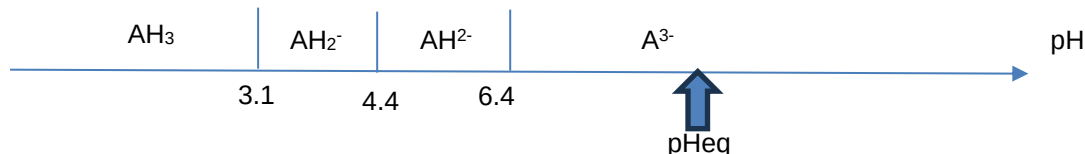
Or il y a autant de  $AH_2^-$  et de  $AH^{2-}$  à doser que de  $AH_3$  initialement

$\Rightarrow A V_{eq} n(OH^-)=3 \times n(AH_3)$

$\Rightarrow C V_{eq} = 3 Ca V_0 \Rightarrow Ca = C V_{eq} / 3 V_0 = 0.10 \times 16.5 / 20 = 0.055$  mol/L

Le dosage étant simultané impossible de trouver les  $pK_a$  graphiquement.

Rmq : concordance des réactions :  $pH_{eq} \approx 9$



A  $pH_{eq}$  :  $A^{3-}$  est majoritaire  $\Rightarrow$  donc les 3 acidités ont bien été dosées

## S-4 dosage correction

- **Dosage 3** : un triacide + 1 monoacide, 2 sauts à 20.5 mL et 28 mL  $\Rightarrow$  encore plus bizarre on aurait du avoir 4 sauts !!!

$pK_{a3} > 10 \Rightarrow$  la 3<sup>ème</sup> acidité de  $H_3PO_4$  n'est pas dosée !  $\Rightarrow$  1 saut de moins

$pK_{a1} - pK_a(HCl/Cl^-) < 4$  : la 1<sup>ère</sup> acidité de  $H_3PO_4$  et  $HCl$  sont dosés en même temps  $\Rightarrow$  2<sup>ème</sup> saut en moins.

### Entre 0 et $V_{eq1}$ , 2 RP :

- $H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$ ,  $K_1=10^{-14}$
- et  $H_3PO_4 + HO^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O$ ,  $K_2=10^{-11.9}$

$\Rightarrow$  A la 1<sup>ère</sup> équivalence,  $HO^-$  a neutralisé tous les  $H^+$  des  $HCl$  et les  $H_3PO_4$

$\Rightarrow$  A  $V_{eq1}$ ,  $n(OH^-)=n(HCl)+n(H_3PO_4)$

$\Rightarrow C V_{eq1}=(Ca_1 + Ca_2)V_0 \Rightarrow Ca_1 + Ca_2 = C V_{eq1}/V_0 = 0.205 \text{ mol/L}$  (1)

Le dosage étant simultané impossible de trouver les  $pK_a$  graphiquement.

### Entre $V_{eq1}$ et $V_{eq2}$ , RP3 : $H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$ , $K_3=10^{-6.8}$

$\Rightarrow$  entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> équivalence  $HO^-$  a neutralisé tous les  $H_2PO_4^-$  qui proviennent des  $H_3PO_4$

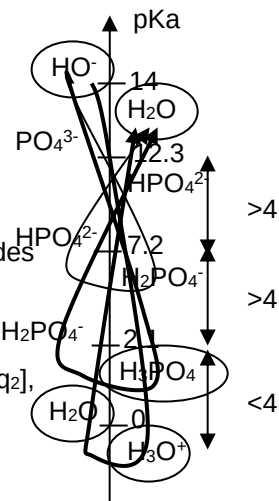
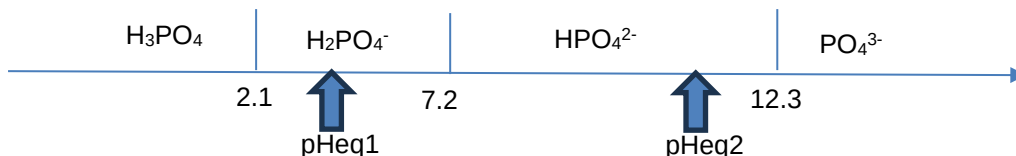
$\Rightarrow$  Entre  $V_{eq1}$  et  $V_{eq2}$   $n(OH^-)=n(H_2PO_4^-)=n(H_3PO_4) \Rightarrow C(V_{eq2} - V_{eq1}) = Ca_1 V_0$

$\Rightarrow Ca_1 = C(V_{eq2} - V_{eq1}) / V_0 = 0.10 \times (28.0 - 20.5) / 10 = 0.075 \text{ mol/L}$

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

On peut alors déduire  $Ca_2$  à l'aide de (1)  $\Rightarrow Ca_2=0.13 \text{ mol/L}$

Rmq : concordance des réactions :  $pH_{eq1} \approx 4.8$  et  $pH_{eq2} \approx 9.8$



Donc les 3 acidités ont bien été dosées car à l'équivalence  $A^{3-}$  prédomine majoritairement puisque  $pH > pK_{a3} + 1$

A  $pH_{eq1}$   $H_2PO_4^-$  est majoritaire  $\Rightarrow$  on a dosé la 1<sup>ère</sup> acidité de  $H_3PO_4$  (et  $H_3O^+$ , puisque c'est un acide fort)

A  $pH_{eq2}$  :  $HPO_4^{2-}$  est majoritaire  $\Rightarrow$  on a titré la 2<sup>ème</sup> acidité de  $H_3PO_4$  entre  $V_{eq1}$  et  $V_{eq2}$

$\Rightarrow$  la 3<sup>ème</sup> acidité n'a pas été dosée !!!

- **Dosage 4** : une tribase + 1 monobase, 2 sauts à  $V_{eq1}=7.5 \text{ mL}$  et  $V_{eq2}=27 \text{ mL}$  (on devine un saut vers 15mL)  $\Rightarrow$  bizarre on aurait du avoir 4 sauts !!!

$pK_{a1} < 4 \Rightarrow$  la 3<sup>ème</sup> basicité de  $PO_4^{3-}$  (ou 1<sup>ère</sup> acidité de  $H_3PO_4$ ) n'est pas dosée !  $\Rightarrow$  1 saut de moins

$pK_{a2} - pK_a(CH_3COO^-/CH_3COOH) < 4$  : la 2<sup>ème</sup> basicité  $PO_4^{3-}$  et  $CH_3COO^-$  sont dosés en même temps  $\Rightarrow$  2<sup>ème</sup> saut en moins.

### Entre 0 et $V_{eq1}$ , 1 RP : $PO_4^{3-} + H_3O^+ \rightarrow HPO_4^{2-}$ , $K_1 = 10^{12.3}$

$\Rightarrow$  A la 1<sup>ère</sup> équivalence,  $HO^-$  a neutralisé tous les  $PO_4^{3-}$

$\Rightarrow$  A  $V_{eq1}$ ,  $n(H_3O^+) = n(PO_4^{3-}) \Rightarrow C V_{eq1}=(Cb_1)V_0 \Rightarrow Cb_1 = C V_{eq1}/V_0 = 0.075 \text{ mol/L}$

On retrouve le  $pK_a$  à la demi 1<sup>ère</sup> équivalence, cad à  $V_{eq1}/2$

### Entre $V_{eq1}$ et $V_{eq2}$ , 2 RP simultanées :

- $HPO_4^{2-} + H_3O^+ \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O$ ,  $K_3=10^{6.8}$
- $CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O$ ,  $K_3 = 10^{4.8}$

$\Rightarrow$  entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> équivalence  $HO^-$  a neutralisé tous les  $HPO_4^{2-}$  qui proviennent des  $PO_4^{3-}$  et les  $CH_3COO^-$

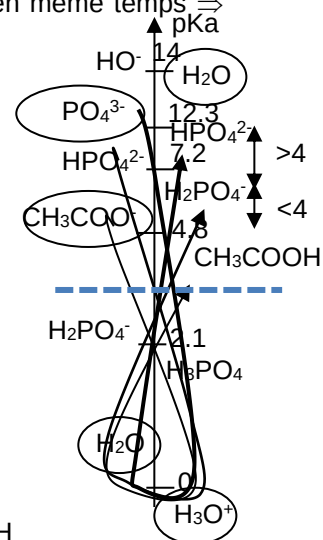
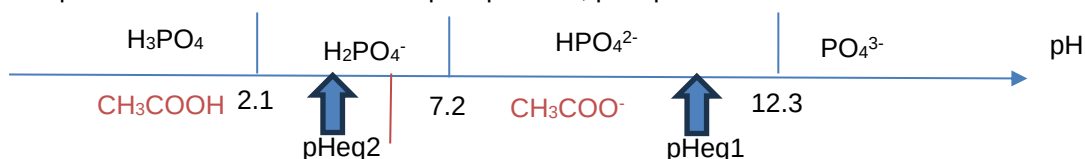
$\Rightarrow$  Entre  $V_{eq1}$  et  $V_{eq2}$   $n(H_3O^+)=n(HPO_4^{2-})+n(CH_3COO^-)=n(PO_4^{3-}) + n(CH_3COO^-)$

$\Rightarrow C(V_{eq2} - V_{eq1}) = Cb_1 V_0 + Cb_2 V_0$

$\Rightarrow Cb_2 = C(V_{eq2} - V_{eq1}) / V_0 - Cb_1 = 0.10 \times (27.0 - 7.5) / 10 - 0.075 = 0.12 \text{ mol/L}$

Le dosage étant simultané impossible de trouver les  $pK_a$  graphiquement.

Rmq : concordance des réactions :  $pH_{eq1} \approx 9.2$  ;  $pH_{eq2} \approx 3.4$



A  $pH_{eq1}$  :  $CH_3COO^-$  et  $HPO_4^{2-}$  sont majoritaires  $\Rightarrow$   $CH_3COO^-$  n'a pas été dosé, contrairement à la 1<sup>ère</sup> basicité de  $PO_4^{3-}$ .

A  $pH_{eq2}$  :  $CH_3COOH$  et  $H_2PO_4^-$  sont majoritaires  $\Rightarrow$   $CH_3COO^-$  et la 2<sup>ème</sup> basicité de  $PO_4^{3-}$  ont été dosées

$\Rightarrow$  la 3<sup>ème</sup> basicité de  $PO_4^{3-}$  n'est pas dosée (car trop faible)