

Cours S2 A.8 : Dosage d'un diacide

Convention de notation

Polyacide H_2A dosé (ou titré) : C_0, V_0 et HO^- base dosante (ou titrante) : C_1, V

Volume de la première équivalence $(Ve)_1$ pour la réaction : $H_2A_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = HA^-_{(aq)} + H_2O$

$$C_0 V_0 = n_a = n_b = C_1 (Ve)_1$$

Pour la seconde équivalence, on a alors : $HA^-_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = A^{2-}_{(aq)} + H_2O$ et $(Ve)_2 = 2 (Ve)_1$

Pour les demi-équivalences successives, on a alors :

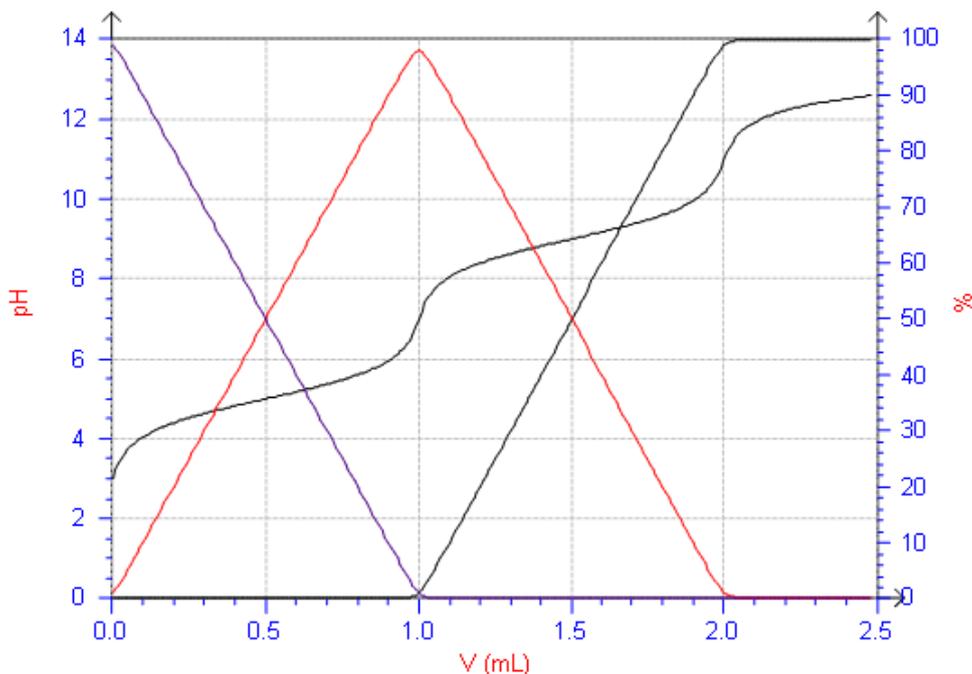
$$- 1^{\text{ère}} \text{ demi-équivalence, } (V_{e/2})_1 = \frac{(Ve)_1}{2}$$

$$- 2^{\text{ème}} \text{ demi-équivalence, } (V_{e/2})_2 = \frac{(Ve)_1 + (Ve)_2}{2}$$

Dosages successifs séparés des deux acidités

Pour un diacide H_2A , si on veut que ses deux acidités soient dosées **successivement et séparément**, il faut que : $(pKa)_2 - (pKa)_1 = \Delta(pKa) > 4$

Dosage de 10,0 mL de H_2A ($pKa_i = 5,0$ et $9,0$) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ par $NaOH$ à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$



Les deux réactions de dosage sont bien quasi-totales et on visualise bien les deux sauts de pH respectivement à $(Ve)_1 = 1,0 \text{ mL}$ et à $(Ve)_2 = 2,0 \text{ mL}$. Pour lesquelles les relations à l'équivalence s'écrivent : $C_0 V_0 = C_1 (Ve)_1$ et $C_0 V_0 = C_1 \{(Ve)_2 - (Ve)_1\}$

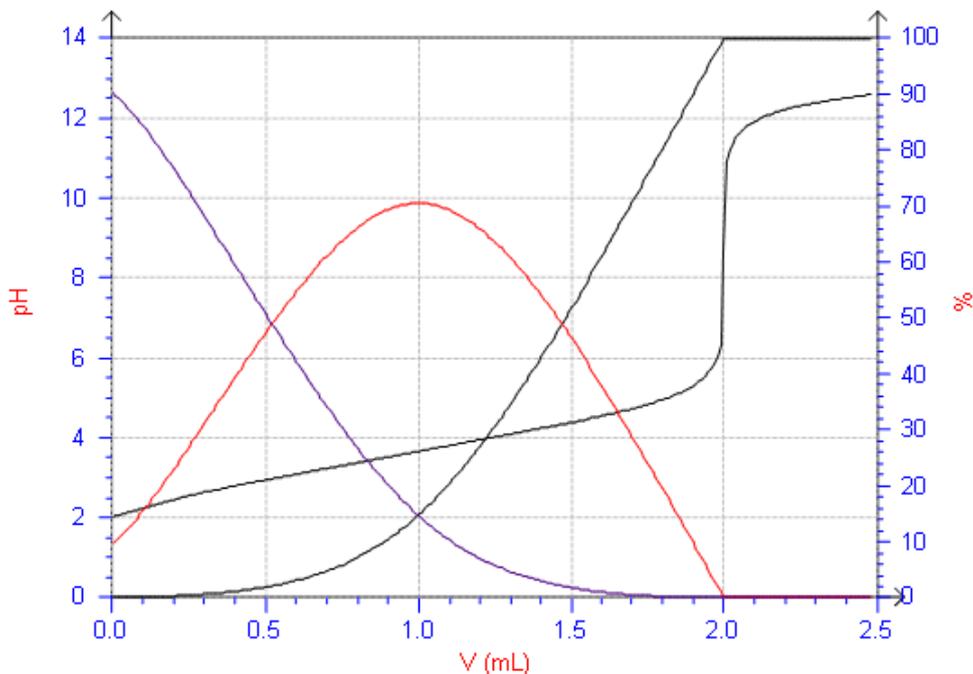
$$\text{à } (V_{e/2})_1 = \frac{(Ve)_1}{2} \quad \text{pH} = (pKa)_1 \quad \text{et à } (V_{e/2})_2 = \frac{(Ve)_1 + (Ve)_2}{2} \quad \text{pH} = (pKa)_2$$

Dosages successifs simultanés des deux acidités

Dans le cas où :

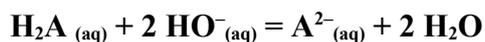
$$(\text{pK}a)_2 - (\text{pK}a)_1 = \Delta(\text{pK}a) < 4$$

Dosage de 10,0 mL de H_2A ($\text{pK}a_i = 3,0$ et $4,4$) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ par NaOH à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$



Les deux acidités seront dosées **simultanément** et il existe un seul saut de pH et « **une seule équivalence visible** » qui correspond à $V_e = (V_e)_2 = 2 (V_e)_1$.

On doit alors considérer une réaction globale de dosage où les deux acidités sont dosées en même temps :



Pour laquelle la relation à l'équivalence s'écrit :

$$C_0 V_0 = \frac{C_1 V_e}{2}$$

N.B. : dans ce cas on ne peut pas retrouver les valeurs des $\text{pK}a$ aux demi-équivalences.

Attention, dans les deux situations il faut vérifier que les constantes d'équilibre des réactions de dosage sont assez grande ($K^o > 10^{+3}$) pour pouvoir observer un saut de pH.