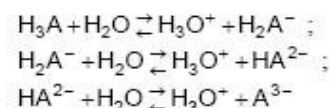


**Dosage d'un mélange de H_3PO_4 et H_2SO_4 par la soude****1-Dosage d'un polyacide**

Le dosage d'un polyacide correspond aux dosages successifs de ces acidités. Si les valeurs de pK_a sont suffisamment différentes, on pourra repérer sur les courbes les différents sauts de pH et les attribuer aux dosages successifs.

On a des relations simples entre les différents volumes équivalents puisqu'il faut la même quantité d'agent titrant pour doser les acidités successives. Si bien que le volume de la deuxième équivalence sera le double du volume de la première, le volume de la troisième, le triple de la première...etc

Triacide faible H_3A , constantes d'acidité K_{a1} , K_{a2} et K_{a3}
titré, concentration (à déterminer) c_a , volume v_a



Base forte NaOH

titrant concentration c_b volume v_b à verser à la burette : $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

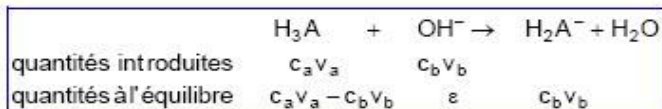
Dans le cas du dosage d'un triacide, H_3A , on peut définir trois équivalences. La première pour laquelle $n_0(H_3A) = n(OH^-)_{versé}$ c'est à dire $c_a \cdot v_a = c_b \cdot v_{b, \text{éq1}}$, la seconde, pour laquelle : $2n_0(H_3A) = n(OH^-)_{versé}$ c'est à dire $2c_a \cdot v_a = 2c_b \cdot v_{b, \text{éq1}} = c_b \cdot v_{b, \text{éq2}}$ et la troisième, dite équivalence globale, pour laquelle $3n_0(H_3A) = n(OH^-)_{versé}$ c'est à dire $3c_a \cdot v_a = 3c_b \cdot v_{b, \text{éq1}} = c_b \cdot v_{b, \text{éq3}}$.

Pour étudier la variation du pH en fonction de v_b , on utilise $x = \frac{v_b}{v_{b, \text{éq1}}} = \frac{c_b v_b}{c_b v_{b, \text{éq1}}} = \frac{c_b v_b}{c_a v_a}$.

- $x=0$; $v_b=0$; solution de triacide faible. Les seconde et troisième acidités sont négligées devant la première.

Le pH est alors égal à celui d'une solution de monoacide faible : $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \log c_a)$.

- $0 < x < 1$; $0 < v_b < v_{b, \text{éq1}}$;



$$[H_2A^-] = \frac{c_b v_b}{v_a + v_b} \text{ et } [H_3A] = \frac{c_a v_a - c_b v_b}{v_a + v_b}$$

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{c_b v_b}{c_a v_a - c_b v_b} = pK_{a1} + \log \frac{x}{1-x}$$

On remarquera qu'à la première demi équivalence, pour $x = \frac{1}{2}$, $pH = pK_{a1}$.

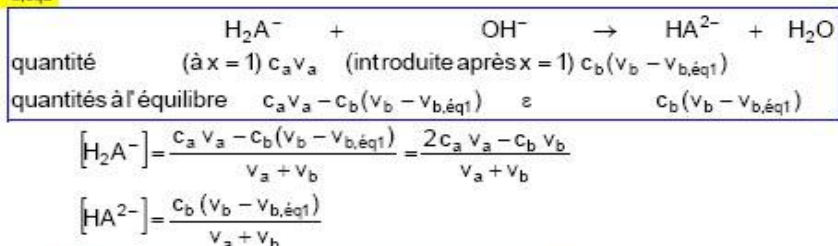
Cette relation n'est exacte que si la première acidité est peu dissociée initialement et si les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} ne sont pas trop proches sinon la neutralisation de la seconde acidité pourrait commencer avant que la première ne soit totalement neutralisée.

- $x=1$; $v_b = v_{b, \text{éq1}}$.

La première acidité est totalement neutralisée si elle n'était pas trop faible. La solution à l'équivalence est donc une solution d'ampholyte HA^- : $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$. Cette relation n'est exacte que si $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ sont négligeables devant $[H_3A]$ et $[HA^{2-}]$. Il faut donc que l'ampholyte ne soit pas trop dilué et que les deux valeurs de pK_a soient de part et d'autre de 7.



- 1 ($x < 2$; $v_{b, \text{éq1}} < v_b < v_{b, \text{éq2}}$:



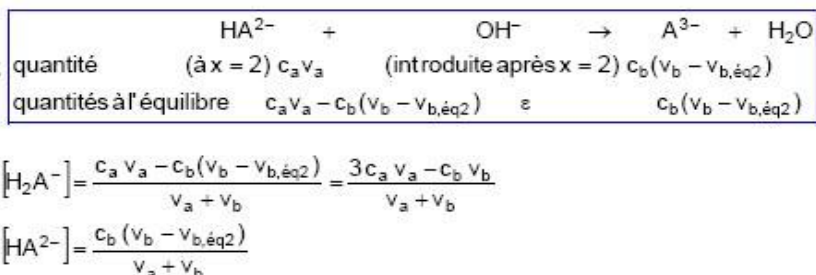
$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{c_b v_b - c_a v_a}{2c_a v_a - c_b v_b} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{x-1}{2-x}$$

On remarquera qu'à la deuxième demi équivalence, pour $x = \frac{3}{2}$ on a $\text{pH} = \text{pK}_{a2}$.

- $x = 2$; $v_b = v_{b, \text{éq2}}$:

La seconde acidité est totalement neutralisée. La solution à l'équivalence est donc une solution d'ampholyte HA^{2-} : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3})$. Cette relation n'est exacte que si $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ sont négligeables devant $[\text{H}_2\text{A}^-]$ et $[\text{A}^{3-}]$. Il faut donc que l'ampholyte ne soit pas trop dilué et que les deux valeurs de pK_a soient de part et d'autre de 7.

- 2 ($x < 3$; $v_{b, \text{éq2}} < v_b < v_{b, \text{éq3}}$:



$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{c_b v_b - 2c_a v_a}{3c_a v_a - c_b v_b} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{x-2}{3-x}$$

Cette relation n'est exacte que si la troisième acidité n'est pas trop faible sinon la réaction de neutralisation n'est pas quantitative.

A la troisième demi équivalence, pour $x = \frac{5}{2}$, $\text{pH} = \text{pK}_{a3}$.

- $x = 3$; $v_b = v_{b, \text{éq3}}$

$[\text{A}^{3-}] = \frac{c_a v_a}{v_a + v_b}$. et $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a3} + \text{pK}_e + \log \frac{c_a v_a}{v_a + v_b})$. Cette relation n'est exacte que si $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est négligeable devant $[\text{OH}^-]$ et $[\text{HA}^{2-}]$ devant $[\text{A}^{3-}]$. Il faut donc que la troisième acidité soit effectivement neutralisée et donc que la base A^{3-} soit effectivement prépondérante. Ce n'est pas le cas lorsque la troisième acidité est trop faible.



$$x > 3 ; v_b > v_{b, \text{éq}3} ;$$

$$n_{\text{OH}^- \text{ restant}} = n_{\text{OH}^- \text{ versé}} - n_{\text{OH}^- \text{ ayant réagi}} = c_b (v_b - v_{b, \text{éq}3})$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_b (v_b - v_{b, \text{éq}2})}{v_a + v_b} = \frac{c_b v_b - 3c_a v_a}{v_a + v_b} \quad \text{et} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e \frac{v_a + v_b}{c_b v_b - 3c_a v_a}$$

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{c_b v_b - 3c_a v_a}{v_a + v_b} = 14 + \log \frac{c_a v_a}{v_a + v_b} + \log(x - 3)$$

Conditions de dosage

- ✓ On peut séparer totalement 2 acidités si variation de $\text{pK}_a > 4$
- ✓ Si variation de $\text{pK}_a < 2$: les acidités ne peuvent être dosées séparément
- ✓ Si variation de $4 < \text{pK}_a < 2$: on observe bien deux sauts de pH mais il y a interférence entre les 2 dosages autour de la première équivalence.

2- Manipulation :

a) Dosage colorimétrique :

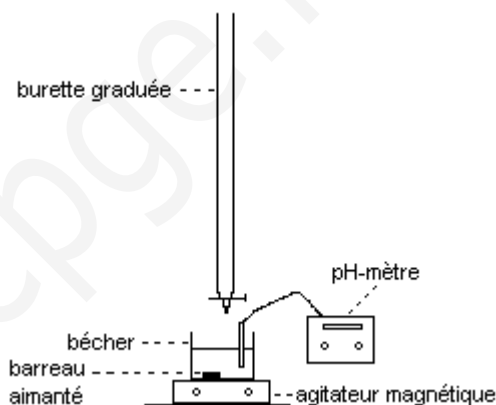
On dispose d'un mélange de H_2SO_4 (de titre environ $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$) et de H_3PO_4 (de titre environ $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$).

- ✓ Combien on aura de point équivalent.
- ✓ Calculer le pH en chaque point équivalent et en déduire les indicateurs colorés qui convient pour le dosage du mélange.
- ✓ Réaliser le dosage de 10mL du mélange et donner les volumes à l'équivalence. En déduire les titres C_1 et C_2 des deux acides dans le mélange.

b) Dosage pH-métrique :

Mode opératoire :

Réaliser le montage suivant :



Verser progressivement la soude et relever les valeurs du pH.

Résultats :

- ✓ Donner les résultats sous forme de tableau et tracer la courbe $\text{pH} = f(V)$
- ✓ Par les méthodes des tangents donner les volumes équivalents et en déduire les titres C_1 et C_2 des deux acides dans le mélange. Comparer avec les résultats donnés par le dosage colorimétrique.
- ✓ La courbe $\text{pH} : f(V)$ combien-t-elle de saut de pH. Et pourquoi ?
- ✓ Pourquoi la dernière acidité de H_3PO_4 n'est dosée ?

! Nettoyer le matériel utilisé et le ranger avant de quitter la salle.