

DOSAGE pH-MÉTRIQUE D'UN MÉLANGE - corrigé du TP

2. Dosage d'un acide fort par une base forte

• Pour interpréter les mesures, il est possible d'utiliser une comparaison avec une modélisation simple, basée sur la méthode des réactions prépondérantes.

• On note respectivement les quantités introduites : $C'_a = \frac{C_a V_a}{V}$ et $C'_b = \frac{C_b V_b}{V}$ avec $V = V_a + V_b + V_0$.

• Avant l'équivalence, la réaction prépondérante est : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O$. La solution est donc une solution d'acide fort de concentration $C'_a - C'_b$ et $pH = -\log(C'_a - C'_b)$. Toutefois, cette quantité diverge à l'approche de l'équivalence.

• Après l'équivalence, il n'y a plus de réaction ; la solution est une solution de la base forte OH^- à la concentration $C'_b - C'_a$ et $pH = pK_e + \log(C'_b - C'_a)$. Toutefois, cette quantité diverge à l'approche de l'équivalence.

• Plusieurs méthodes peuvent être imaginées pour raccorder les approximations des deux domaines de prépondérance. Il n'est toutefois pas nécessaire pour cela d'étudier en détail les réactions qui sont négligées dans la première approximation ; un raccordement "mathématique" simple est souvent suffisant.

• À l'équivalence, la réaction prépondérante est : $2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$; ainsi $pH = \frac{1}{2}pK_e$. Les divergences obtenues pour $C'_a - C'_b \rightarrow 0$ et $C'_b - C'_a \rightarrow 0$ peuvent être contournées en remplaçant ces quantités par $C''_{ab} = |C'_a - C'_b| + \sqrt{K_e}$ ou bien $C''_{ab} = \sqrt{(C'_a - C'_b)^2 + K_e}$.

• La comparaison du modèle théorique et du saut de pH expérimental montre un bon accord global, mais permet en outre de mettre en évidence une perturbation causée par la présence du polluant CO_2 .

3. Dosage d'un acide faible par une base forte

• On note respectivement A et B l'acide et sa base conjuguée.

• Avant l'équivalence, la réaction prépondérante est : $A + OH^- \rightarrow B + H_2O$. Il reste ainsi $[A] = C'_a - C'_b$ et $[B] = C'_b$; on en déduit : $pH = pK_a + \log\left(\frac{C'_b}{C'_a - C'_b}\right)$. Toutefois, cette quantité diverge au début et à l'approche de l'équivalence.

• Au début, la réaction prépondérante est : $A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$; ainsi $[B] = [H_3O^+] = \sqrt{K_a C'_a}$ et $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log(C'_a))$. La divergence obtenue pour $C'_b \rightarrow 0$ peut être contournée en remplaçant cette quantité par $C''_b = C'_b + \sqrt{K_a C'_a}$.

• Après l'équivalence, il n'y a plus de réaction ; la solution est une solution de la base forte OH^- à la concentration $C'_b - C'_a$ et $pH = pK_e + \log(C'_b - C'_a)$. Toutefois, cette quantité diverge à l'approche de l'équivalence.

• À l'équivalence, la réaction prépondérante est : $B + H_2O \rightleftharpoons A + OH^-$; ainsi $[A] = [OH^-] = \sqrt{\frac{K_e C'_a}{K_a}}$;
 $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_e K_a}{C'_a}}$ et $pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log(C'_a))$. Les divergences pour $C'_a - C'_b \rightarrow 0$ et $C'_b - C'_a \rightarrow 0$
 peuvent être contournées en remplaçant ces quantités par $C''_{ab} = |C'_a - C'_b| + \sqrt{\frac{K_e C'_a}{K_a}}$.

• La comparaison du modèle théorique et du saut de pH expérimental montre un bon accord global, mais permet en outre de mettre en évidence une perturbation causée par la présence du polluant CO_2 .

4. Dosage d'un mélange d'acide fort et d'acide faible

• On note ici pour l'acide faible : $C'_{a'} = \frac{C_{a'} V_{a'}}{V}$ avec maintenant $V = V_a + V_{a'} + V_b + V_0$.

• Avant l'équivalence, la réaction prépondérante est : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O$. La solution est donc une solution d'acide fort de concentration $C'_a - C'_b$ et $pH = -\log(C'_a - C'_b)$. Toutefois, cette quantité diverge à l'approche de l'équivalence.

• À la première équivalence, la réaction prépondérante est : $A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$; on obtient ainsi $[B] = [H_3O^+] = \sqrt{K_a C'_a}$ et $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log(C'_a))$. La divergence obtenue pour $C'_a - C'_b \rightarrow 0$ peut être contournée en remplaçant cette quantité par $C''_{ab} = |C'_a - C'_b| + \sqrt{K_a C'_a}$.

• Entre les deux équivalences, la réaction prépondérante est : $A + OH^- \rightarrow B + H_2O$. Il reste par conséquent $[A] = C'_a + C'_{a'} - C'_b$ et $[B] = C'_b - C'_a$; on en déduit : $pH = pK_a + \log\left(\frac{C'_b - C'_a}{C'_a + C'_{a'} - C'_b}\right)$. Cette quantité diverge à l'approche de chacune des équivalences, mais l'utilisation de C''_{ab} résout la divergence pour la première équivalence.

• À la seconde équivalence, la réaction prépondérante est : $B + H_2O \rightleftharpoons A + OH^-$; on obtient ainsi $[A] = [OH^-] = \sqrt{\frac{K_e C'_{a'}}{K_a}}$; $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_e K_a}{C'_{a'}}$ et $pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log(C'_{a'}))$. Les divergences pour la limite $C'_a + C'_{a'} - C'_b \rightarrow 0$ peut être contournée en remplaçant par $C''_{aa'b} = |C'_a + C'_{a'} - C'_b| + \sqrt{\frac{K_e C'_{a'}}{K_a}}$.

• Après la seconde équivalence, il n'y a plus de réaction ; la solution est une solution de la base forte OH^- à la concentration $C'_b - C'_a - C'_{a'}$ et $pH = pK_e + \log(C'_b - C'_a - C'_{a'})$. Près de la seconde équivalence, la divergence obtenue pour $C'_b - C'_a - C'_{a'} \rightarrow 0$ peut être contournée en remplaçant cette quantité par $C''_{aa'b} = |C'_a + C'_{a'} - C'_b| + \sqrt{\frac{K_e C'_{a'}}{K_a}}$.