

Dosage d'une solution d'un mélange de I^- et Cl^- par potentiométrie

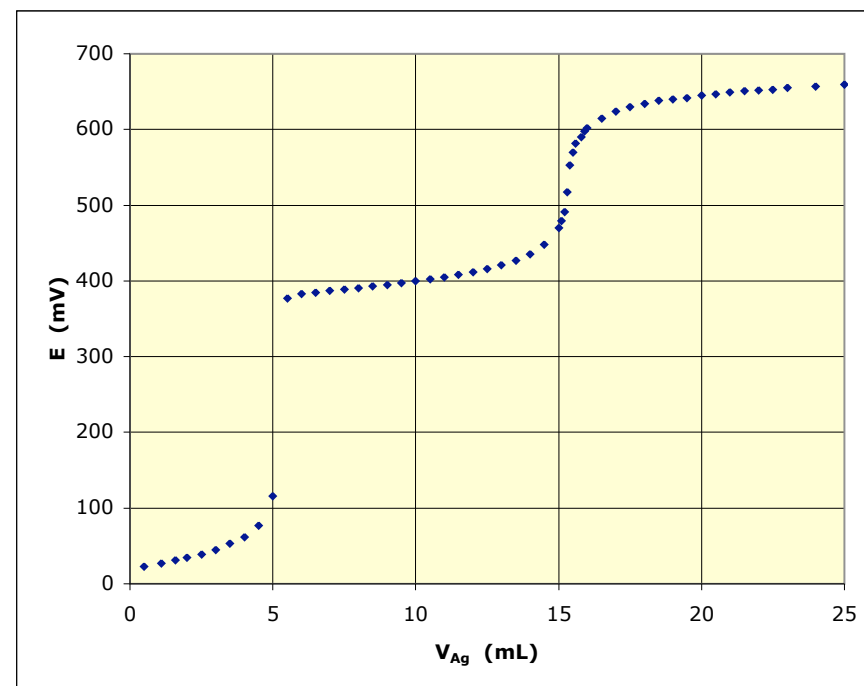
$E_{ref} \text{ (mV)} \pm$
250 3

$C_{Ag} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)} \pm$ 0,0200 0,0002
 $V_I \text{ (mL)} \pm$ 5,00 0,08
 $C_I \text{ (mol.L}^{-1}\text{)} \pm$ 0,0210 0,0008

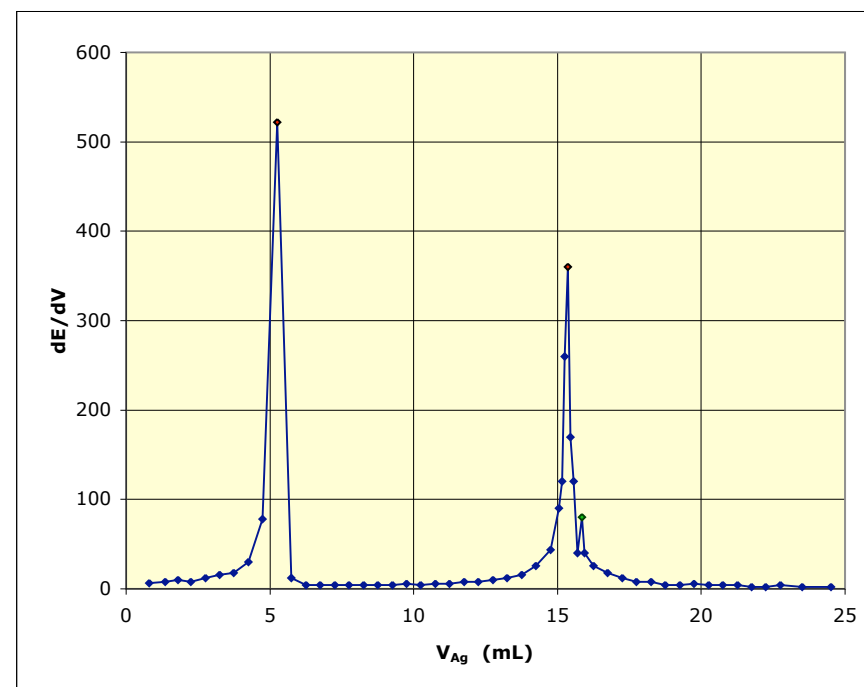
$V_0 \text{ (mL)} \pm$ 20,00 0,15
 $V_{Cl} \text{ (mL)} \pm$ 10,00 0,10
 $C_{Cl} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)} \pm$ 0,0202 0,0008

$V_{Ag} \text{ (mL)} \pm$ $E \text{ (mV)} \pm$ $E \text{ (mV)} \pm$ $V_{Ag} \text{ (mL)} \pm$ $dE/dV \pm$

0,0		-231							
0,5	0,1	-227	3	23	6				
1,1	0,1	-223	3	27	6	0,80	0,05	7	4
1,6	0,1	-219	3	31	6	1,35	0,06	8	5
2,0	0,1	-215	3	35	6	1,80	0,06	10	6
2,5	0,1	-211	3	39	6	2,25	0,06	8	5
3,0	0,1	-205	3	45	6	2,75	0,06	12	5
3,5	0,1	-197	3	53	6	3,25	0,07	16	6
4,0	0,1	-188	3	62	6	3,75	0,07	18	6
4,5	0,1	-173	3	77	6	4,25	0,07	30	7
5,0	0,1	-134	3	116	6	4,75	0,07	78	13
5,5	0,1	127	3	377	6	5,25	0,08	522	61
6,0	0,1	133	3	383	6	5,75	0,08	12	5
6,5	0,1	135	3	385	6	6,25	0,08	4	4
7,0	0,1	137	3	387	6	6,75	0,08	4	4
7,5	0,1	139	3	389	6	7,25	0,09	4	4
8,0	0,1	141	3	391	6	7,75	0,09	4	4
8,5	0,1	143	3	393	6	8,25	0,09	4	4
9,0	0,1	145	3	395	6	8,75	0,09	4	4
9,5	0,1	147	3	397	6	9,25	0,10	4	4
10,0	0,1	150	3	400	6	9,75	0,10	6	5
10,5	0,1	152	3	402	6	10,25	0,10	4	4
11,0	0,1	155	3	405	6	10,75	0,10	6	5
11,5	0,1	158	3	408	6	11,25	0,11	6	5
12,0	0,1	162	3	412	6	11,75	0,11	8	5
12,5	0,1	166	3	416	6	12,25	0,11	8	5



13,0	0,1	171	3	421	6	12,75	0,11	10	5
13,5	0,1	177	3	427	6	13,25	0,12	12	5
14,0	0,1	185	3	435	6	13,75	0,12	16	6
14,5	0,1	198	3	448	6	14,25	0,12	26	7
15,0	0,1	220	3	470	6	14,75	0,12	44	9
15,1	0,1	229	3	479	6	15,05	0,13	90	66
15,2	0,1	241	3	491	6	15,15	0,13	120	81
15,3	0,1	267	3	517	7	15,25	0,13	260	153
15,4	0,1	303	4	553	7	15,35	0,13	360	204
15,5	0,1	320	4	570	7	15,45	0,13	170	107
15,6	0,1	332	4	582	7	15,55	0,13	120	81
15,8	0,1	340	4	590	7	15,70	0,13	40	20
15,9	0,1	348	4	598	7	15,85	0,13	80	61
16,0	0,1	352	4	602	7	15,95	0,13	40	40
16,5	0,1	365	4	615	7	16,25	0,13	26	7
17,0	0,1	374	4	624	7	16,75	0,13	18	6
17,5	0,1	380	4	630	7	17,25	0,14	12	5
18,0	0,1	384	4	634	7	17,75	0,14	8	5
18,5	0,1	388	4	638	7	18,25	0,14	8	5
19,0	0,1	390	4	640	7	18,75	0,14	4	4
19,5	0,1	392	4	642	7	19,25	0,15	4	4
20,0	0,2	395	4	645	7	19,75	0,15	6	5
20,5	0,2	397	4	647	7	20,25	0,15	4	4
21,0	0,2	399	4	649	7	20,75	0,15	4	4
21,5	0,2	401	4	651	7	21,25	0,16	4	4
22,0	0,2	402	4	652	7	21,75	0,16	2	4
22,5	0,2	403	4	653	7	22,25	0,16	2	4
23,0	0,2	405	4	655	7	22,75	0,16	4	4
24,0	0,2	407	4	657	7	23,50	0,17	2	2
25,0	0,2	409	4	659	7	24,50	0,17	2	2

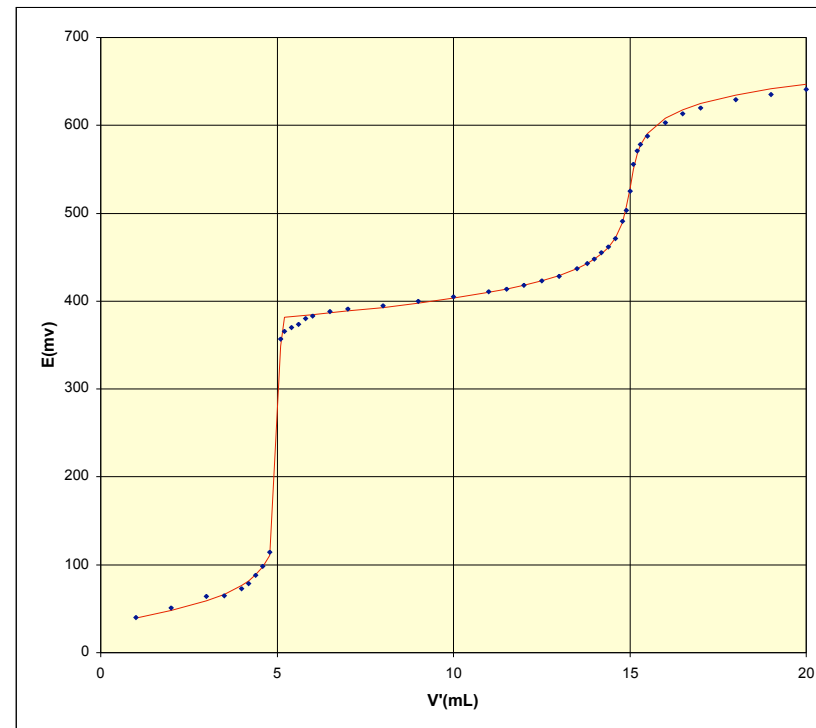


- La courbe de la dérivée suggère la présence d'une petite quantité d'indicateur coloré (ions CrO_4^{2-}).

Dosage d'une solution d'un mélange de I⁻ et Cl⁻ par potentiométrie

		E_{ref} (mV) $\pm$		E^0 (mV) $\pm$		β (mV) $\pm$				
		250 3		800 6		59 1				
V_{Ag} (mL)	$\pm$	E (mV)	$\pm$	E (mV)	$\pm$	$[I^-]$ (mol.L ⁻¹) $\pm$	$[Cl^-]$ (mol.L ⁻¹) $\pm$	$[Ag^+]$ (mol.L ⁻¹) $\pm$	E_{th} (mV) $\pm$	γ^2
0,0		-216								
1,0	0,1	-210	3	40	6	3,90E-03	1,33E-02	1,28E-13	39	0,009
2,0	0,1	-199	3	51	6	2,82E-03	1,18E-02	1,78E-13	48	0,271
3,0	0,1	-186	3	64	6	1,83E-03	1,04E-02	2,74E-13	59	0,689
3,5	0,1	-185	3	65	6	1,36E-03	9,79E-03	3,68E-13	66	0,051
4,0	0,1	-177	3	73	6	9,17E-04	9,17E-03	5,47E-13	77	0,331
4,2	0,1	-171	3	79	6	7,44E-04	8,93E-03	6,74E-13	82	0,223
4,4	0,1	-162	3	88	6	5,74E-04	8,69E-03	8,73E-13	89	0,008
4,6	0,1	-152	3	98	6	4,07E-04	8,46E-03	1,23E-12	97	0,011
4,8	0,1	-136	3	114	6	2,42E-04	8,23E-03	2,07E-12	111	0,317
5,1	0,1	107	3	357	26	5,53E-19	7,89E-03	2,24E-08	349	0,105
5,2	0,1	116	3	366	26	-7,94E-05	7,78E-03	8,11E-08	382	0,367
5,4	0,1	120	3	370	26	-2,36E-04	7,56E-03	8,35E-08	382	0,229
5,6	0,1	124	3	374	26	-3,91E-04	7,34E-03	8,59E-08	383	0,124
5,8	0,1	130	3	380	26	-5,43E-04	7,13E-03	8,85E-08	384	0,022
6,0	0,1	133	3	383	26	-6,92E-04	6,92E-03	9,11E-08	385	0,004
6,5	0,1	138	3	388	6	-1,06E-03	6,42E-03	9,84E-08	387	0,058
7,0	0,1	141	3	391	6	-1,41E-03	5,93E-03	1,06E-07	389	0,161
8,0	0,1	145	3	395	6	-2,07E-03	5,00E-03	1,26E-07	393	0,116
9,0	0,1	150	3	400	6	-2,69E-03	4,14E-03	1,52E-07	398	0,133
10,0	0,1	155	3	405	6	-3,27E-03	3,33E-03	1,89E-07	403	0,075
11,0	0,1	161	3	411	6	-3,81E-03	2,58E-03	2,44E-07	410	0,033
11,5	0,1	164	3	414	6	-4,06E-03	2,22E-03	2,84E-07	414	0,002
12,0	0,1	168	3	418	6	-4,31E-03	1,88E-03	3,37E-07	418	0,000
12,5	0,1	173	3	423	6	-4,55E-03	1,54E-03	4,10E-07	423	0,001
13,0	0,1	178	3	428	6	-4,79E-03	1,21E-03	5,21E-07	429	0,043
13,5	0,1	187	3	437	6	-5,01E-03	8,96E-04	7,05E-07	437	0,000
13,8	0,1	193	3	443	6	-5,15E-03	7,10E-04	8,89E-07	443	0,000
14,0	0,1	198	3	448	6	-5,24E-03	5,88E-04	1,07E-06	448	0,001
14,2	0,1	205	3	455	6	-5,32E-03	4,68E-04	1,35E-06	454	0,045
14,4	0,1	212	3	462	6	-5,41E-03	3,49E-04	1,81E-06	461	0,017
14,6	0,1	221	3	471	6	-5,49E-03	2,31E-04	2,73E-06	472	0,013
14,8	0,1	241	3	491	6	-5,57E-03	1,15E-04	5,49E-06	490	0,045
14,9	0,1	253	3	503	7	-5,62E-03	5,73E-05	1,10E-05	507	0,470
15,0	0,1	275	3	525	7	-5,66E-03	7,93E-19	2,51E-05	529	0,295
15,1	0,1	306	4	556	7	-5,70E-03	-5,70E-05	5,70E-05	550	0,894
15,2	0,1	321	4	571	7	-5,74E-03	-1,14E-04	1,14E-04	567	0,295
15,3	0,1	328	4	578	7	-5,78E-03	-1,70E-04	1,70E-04	578	0,004
15,5	0,1	338	4	588	7	-5,86E-03	-2,82E-04	2,82E-04	591	0,134
16,0	0,1	353	4	603	7	-6,06E-03	-5,56E-04	5,56E-04	608	0,496
16,5	0,1	363	4	613	7	-6,25E-03	-8,22E-04	8,22E-04	618	0,496
17,0	0,1	370	4	620	7	-6,43E-03	-1,08E-03	1,08E-03	625	0,495
18,0	0,1	379	4	629	7	-6,79E-03	-1,58E-03	1,58E-03	635	0,637
19,0	0,1	385	4	635	7	-7,13E-03	-2,05E-03	2,05E-03	641	0,798
20,0	0,2	391	4	641	7	-7,45E-03	-2,50E-03	2,50E-03	646	0,578
										9,10

C _{Ag} (mol.L ⁻¹) ±	V _f (mL) ±	C _f (mol.L ⁻¹) ±	pK _s (AgI) ±
0,0200 0,0002	5,00 0,08	0,0204	15,30
V ₀ (mL) ±	V _{Cl} (mL) ±	C _{Cl} (mol.L ⁻¹) ±	pK _s (AgCl) ±
20,00 0,15	10,00 0,10	0,0198	9,20



- On peut essayer l'ajustement automatique des paramètres (concentrations et pK_s) avec le solveur, mais ce type de courbes comporte des irrégularités qui gênent très souvent le solveur (même si on l'aide en lui préparant des conditions initiales judicieusement prédéterminées).
- Le plus simple est alors souvent d'utiliser des réglages par compteurs et d'effectuer un ajustement "à vue" par approximations successives.

(Général)

(Déclarations)

```
Public Function Ag(V0, CAg, VAg, CI, VI, I, pKsI, CCl, VCl, Cl, pKsCl)

' les formules trop compliquées gagnent à être programmées comme fonctions
Rem (ici on choisit une méthode déduite de la réaction prépondérante)

If (I > 0) Then
    ' première approximation, avant la première équivalence
    AgTemp = 10 ^ (-pKsI) / I
    ' mais celle-ci ne peut dépasser le point équivalent
    Rem (la limitation serait différente si cela dépassait le second palier)
    AgMax = 10 ^ (-pKsI / 2)
    ' donc on raccorde (ici avec un "min" quadratique)
    Ag = AgTemp * AgMax / Sqr(AgTemp ^ 2 + AgMax ^ 2)
ElseIf (Cl > 0) Then
    ' première approximation, après la première équivalence
    ' mais avant la deuxième équivalence
    AgTemp = 10 ^ (-pKsCl) / Cl
    ' mais celle-ci ne peut dépasser le point équivalent
    AgMax = 10 ^ (-pKsCl / 2)
    ' donc on raccorde (ici avec un "min" quadratique)
    Ag = AgTemp * AgMax / Sqr(AgTemp ^ 2 + AgMax ^ 2)
Else
    ' première approximation, après la seconde équivalence
    AgTemp = (CAg * VAg - CI * VI - CCl * VCl) / (V0 + VAg)
    ' mais celle-ci ne peut dépasser le point équivalent
    AgMin = 10 ^ (-pKsCl / 2)
    ' donc on raccorde (ici avec un "max" quadratique)
    Ag = Sqr(AgTemp ^ 2 + AgMin ^ 2)
End If

End Function
```