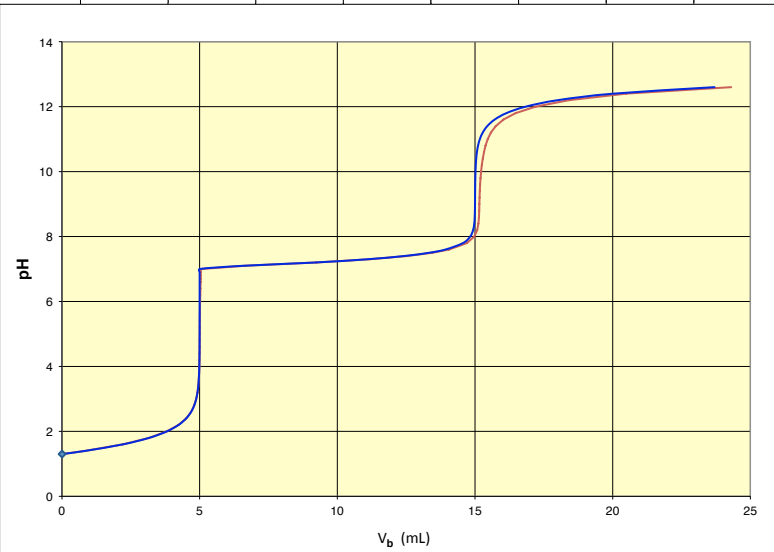


**Dosage d'un mélange d'acide fort et de zinc par un hydroxyde**

( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{NaOH}$ )

(pollution par  $\text{CO}_2$  en négligeant les complexes)

$V_a$ (mL)	pH	$V_b$ (mL)	$V_{bc}$ (mL)
10,0	1,30	0,00	0,00
	1,40	0,85	0,85
$C_a$ (mol.L <sup>-1</sup> )	1,60	2,21	2,21
0,10	1,80	3,16	3,16
	2,00	3,81	3,81
$V_z$ (mL)	2,20	4,24	4,24
10,0	2,40	4,51	4,51
	2,60	4,69	4,69
$C_z$ (mol.L <sup>-1</sup> )	2,80	4,80	4,80
0,10	3,00	4,88	4,88
	3,20	4,92	4,92
$pK_a$	3,40	4,95	4,95
15,3	3,60	4,97	4,97
	3,80	4,98	4,98
$C_b$ (mol.L <sup>-1</sup> )	4,00	4,99	4,99
0,20	4,20	4,99	4,99
	4,40	5,00	5,00
$C_c$ (mol.L <sup>-1</sup> )	4,60	5,00	5,00
0,0020	4,80	5,00	5,00
	5,00	5,00	5,00
$pK_{c1}$	5,20	5,00	5,00
6,3	5,40	5,00	5,01
	5,60	5,00	5,01
$pK_{c2}$	5,80	5,00	5,01
10,3	6,00	5,00	5,02
	6,20	5,00	5,02
$pK_{ac}$	6,40	5,00	5,03
10,0	6,60	5,00	5,03
	6,70	5,00	5,04
	6,80	5,00	5,04
	6,90	5,00	5,04
	7,00	5,00	5,04
	7,10	6,59	6,63
	7,20	9,18	9,25
	7,30	11,09	11,18
	7,40	12,42	12,53
	7,50	13,33	13,45
	7,60	13,93	14,06
	7,80	14,56	14,71
	8,00	14,83	14,97
	8,20	14,93	15,08
	8,40	14,97	15,12
	8,60	14,99	15,14
	8,80	15,00	15,15
	9,00	15,00	15,16
	9,20	15,00	15,16
	9,40	15,00	15,17
	9,60	15,01	15,18
	9,80	15,01	15,20
	10,00	15,02	15,22
	10,20	15,03	15,25
	10,40	15,04	15,28
	10,60	15,07	15,33
	10,80	15,11	15,38
	11,00	15,18	15,46
	11,20	15,28	15,58
	11,40	15,45	15,75
	11,60	15,71	16,03
	11,80	16,14	16,48
	12,00	16,84	17,20
	12,20	18,01	18,41
	12,40	20,03	20,49
	12,60	23,70	24,30



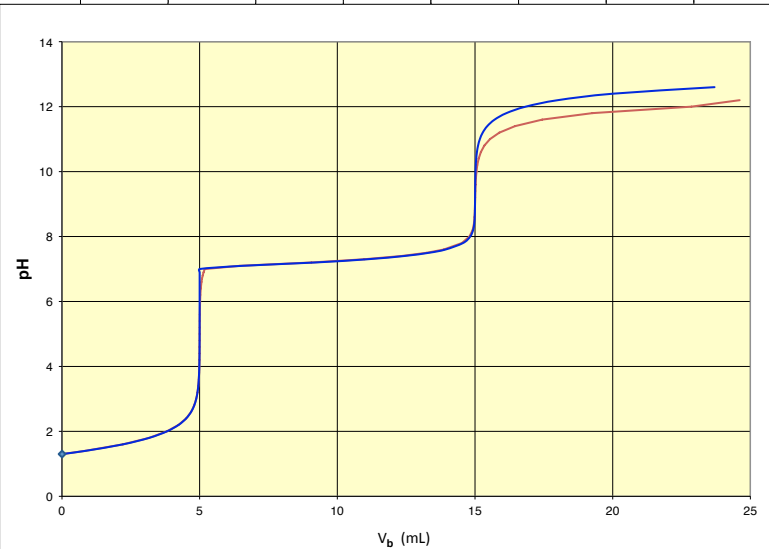
- On étudie l'effet de la pollution par  $\text{CO}_2$ , en négligeant les complexes du zinc.
- On vérifie qu'il n'y a pas de précipité de  $\text{ZnCO}_3$ . Il n'y a pas assez de  $\text{CO}_3^{2-}$  en milieu acide ; il n'y a plus assez de  $\text{Zn}^{2+}$  en milieu basique.
- On constate que l'effet de l'acide  $\text{CO}_2$  est quasi indétectable sur la première équivalence, mais que la seconde équivalence est décalée de la quantité équivalente de  $\text{CO}_2$ .
- Sur les courbes expérimentales, on constate plutôt un décalage en sens inverse, qui pourrait être causé par la formation d'une faible proportion de précipité mixte  $\text{ZnC}(\text{OH})$  (le zinc est ainsi totalement consommé en réaction avec une moindre quantité de  $\text{OH}^-$ ) ; étant donné que la pollution par  $\text{CO}_2$  n'est sûrement pas nulle, il y a probablement une combinaison des deux effets, telle que le premier est prépondérant.

**Dosage d'un mélange d'acide fort et de zinc par un hydroxyde**

( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{NaOH}$ )

(effet des complexes en négligeant la pollution par  $\text{CO}_2$ )

$V_a$ (mL)	pH	$V_b$ (mL)	$V_{bc}$ (mL)
10,0	1,30	0,00	0,00
	1,40	0,85	0,85
$C_a$ (mol.L <sup>-1</sup> )	1,60	2,21	2,21
0,10	1,80	3,16	3,16
	2,00	3,81	3,81
$V_z$ (mL)	2,20	4,24	4,24
10,0	2,40	4,51	4,51
	2,60	4,69	4,69
$C_z$ (mol.L <sup>-1</sup> )	2,80	4,80	4,80
0,10	3,00	4,88	4,88
	3,20	4,92	4,92
$pK_6$	3,40	4,95	4,95
15,3	3,60	4,97	4,97
	3,80	4,98	4,98
$C_b$ (mol.L <sup>-1</sup> )	4,00	4,99	4,99
0,20	4,20	4,99	4,99
	4,40	5,00	5,00
$pK_{d1}$	4,60	5,00	5,00
5,50	4,80	5,00	5,00
	5,00	5,00	5,00
$pK_{d2}$	5,20	5,00	5,00
6,0	5,40	5,00	5,00
	5,60	5,00	5,01
$pK_{d3}$	5,80	5,00	5,01
4,1	6,00	5,00	5,02
	6,20	5,00	5,03
$pK_{d4}$	6,40	5,00	5,04
1,25	6,60	5,00	5,07
	6,70	5,00	5,09
	6,80	5,00	5,11
	6,90	5,00	5,14
	7,00	5,00	5,18
	7,10	6,59	6,46
	7,20	9,18	9,06
	7,30	11,09	10,98
	7,40	12,42	12,33
	7,50	13,33	13,25
	7,60	13,93	13,86
	7,80	14,56	14,52
	8,00	14,83	14,80
	8,20	14,93	14,91
	8,40	14,97	14,96
	8,60	14,99	14,98
	8,80	15,00	14,99
	9,00	15,00	15,00
	9,20	15,00	15,01
	9,40	15,00	15,01
	9,60	15,01	15,02
	9,80	15,01	15,03
	10,00	15,02	15,05
	10,20	15,03	15,08
	10,40	15,04	15,13
	10,60	15,07	15,21
	10,80	15,11	15,34
	11,00	15,18	15,54
	11,20	15,28	15,88
	11,40	15,45	16,45
	11,60	15,71	17,44
	11,80	16,14	19,26
	12,00	16,84	22,86
	12,20	18,01	24,61
	12,40	20,03	
	12,60	23,70	



- On étudie l'effet des complexes du zinc, en négligeant la pollution par  $\text{CO}_2$ .
- On constate un effet des deux premiers complexes sur la première équivalence (arrondi de l'angle), mais seulement en supposant  $pK_{d1} = 5,5$  (la valeur usuellement reconnue est 4,15) ou  $pK_{d2} = 8,5$  (la valeur usuellement reconnue est 6,0). L'effet observé expérimentalement est plus probablement causé par le premier complexe.
- On constate que les complexes ont aussi pour effet de limiter le pH vers la fin de la courbe (les complexes consomment une quantité supplémentaire de  $\text{OH}^-$ ) ; cette limitation est effectivement observée sur les courbes expérimentales (bien que les électrodes de verre ordinaire soient moins précises pour  $pH = 12$ ).

Public Function volFortZinc(Ca, mVa, Cz, mVz, pKs, Cb, pH)

' [Z] = Cpz (sans précipité)

' Ke = [H] . [OH]

' [Cl] = Cpa + 2 . Cpz

' [Na] = Cpb

' [Na] + [H] + 2 . [Z] = [OH] + [Cl]

' Cpb + [H] = Ke / [H] + Cpa (sans précipité)

Ke = 10 ^ (-14)

Ks = 10 ^ (-pKs)

Va = mVa / 1000 ' en L

Vz = mVz / 1000 ' en L

H = 10 ^ (-pH)

ZZ = Ke / H - H

VV = ((Va + Vz) \* ZZ + Ca \* Va) / (Cb - ZZ)

If (Cz \* Vz / (Va + Vz + VV)) \* (Ke / H) ^ 2 > Ks Then

' Ks = [Z] . [OH]^2 (avec précipité)

' Cpb + [H] + 2 . Ks . [H]^2 / Ke^2 = Ke / [H] + Cpa + 2 . Cpz (avec précipité)

ZZ = Ke / H - H - 2 \* (Ks \* H ^ 2) / (Ke ^ 2)

VV = ((Va + Vz) \* ZZ + Ca \* Va + 2 \* Cz \* Vz) / (Cb - ZZ)

End If

volFortZinc = 1000 \* VV ' en mL

End Function

Public Function volFortZincCO2(Ca, mVa, Cz, mVz, pKs, Cc, pK1, pK2, pKsc, Cb, pH)

' [Z] = Cpz (sans précipité)

' Ke = [H] . [OH]

' K1 = [HCO3] . [H] / [CO2]

' K2 = [CO3] . [H] / [HCO3]

' [Cl] = Cpa + 2 . Cpz

' Cpc = [CO2] + [HCO3] + [CO3]

' [Na] = Cpb

' [Na] + [H] + 2 . [Z] = [OH] + [Cl] + [HCO3] + 2 . [CO3]

' Cpb + [H] = Ke / [H] + Cpa + Cpc . K1 . ([H] + 2 . K2) / ([H]^2 + K1 . [H] + K1 . K2) (sans précipité)

Ke = 10 ^ (-14)

Ks = 10 ^ (-pKs)

K1 = 10 ^ (-pK1)

K2 = 10 ^ (-pK2)

Ksc = 10 ^ (-pKsc)

Va = mVa / 1000 ' en L

Vz = mVz / 1000 ' en L

H = 10 ^ (-pH)

ZZ = Ke / H - H

Cbc = Cb - Cc \* K1 \* (H + 2 \* K2) / (H ^ 2 + K1 \* H + K1 \* K2)

VV = ((Va + Vz) \* ZZ + Ca \* Va) / (Cbc - ZZ)

If (Cz \* Vz / (Va + Vz + VV)) \* (Ke / H) ^ 2 > Ks Then

' Ks = [Z] . [OH]^2 (avec précipité)

' Cpb + [H] + 2 . Ks . [H]^2 / Ke^2 = Ke / [H] + Cpa + 2 . Cpz (avec précipité)

ZZ = Ke / H - H - 2 \* (Ks \* H ^ 2) / (Ke ^ 2)

Cbc = Cb - Cc \* K1 \* (H + 2 \* K2) / (H ^ 2 + K1 \* H + K1 \* K2)

VV = ((Va + Vz) \* ZZ + Ca \* Va + 2 \* Cz \* Vz) / (Cbc - ZZ)

End If

If (Cz \* Vz / (Va + Vz + VV)) \* ((Cc \* Vb / (Va + Vz + VV)) \* K1 \* K2 / (H ^ 2 + K1 \* H + K1 \* K2)) > Ksc Then

```
' Ksc = [Z] . [CO3] (avec second précipité)
VV = 0.01 'bidon, pour vérifier qu'on n'y passe pas
End If
```

```
volFortZincCO2 = 1000 * VV ' en mL
```

```
End Function
```

```
Public Function volFortZincComp(Ca, mVa, Cz, mVz, pKs, pK1, pK2, pK3, pK4, Cb, pH)
```

```
' Cpz = [Z] + [ZOH] + [ZO2H2] + [ZO3H3] + [ZO4H4] (sans précipité)
' [Z] = Cpz
```

```
' Ke = [H] . [OH]
' [Cl] = Cpa + 2 . Cpz
' [Na] = Cpb
' [Na] + [H] + 2 . [Z] = [OH] + [Cl]
' Cpz = Cpz . (B1 . H^3 + 2 . B2 . H^2 + 3 . B3 . H + 4 . B4) / (H^4 + B1 . H^3 + B2 . H^2 + B3 . H + B4)
' Cpb + [H] = Ke / [H] + Cpa + Cpz (sans précipité)
```

```
Ke = 10 ^ (-14)
Ks = 10 ^ (-pKs)
B1 = 10 ^ (pK1 - 14)
B2 = 10 ^ (pK2 + pK1 - 28)
B3 = 10 ^ (pK3 + pK2 + pK1 - 42)
B4 = 10 ^ (pK4 + pK3 + pK2 + pK1 - 56)
Va = mVa / 1000 ' en L
Vz = mVz / 1000 ' en L
H = 10 ^ (-pH)
ZZ = Ke / H - H
Czc = Cz * (B1 * H ^ 3 + 2 * B2 * H ^ 2 + 3 * B3 * H + 4 * B4) / (H ^ 4 + B1 * H ^ 3 + B2 * H ^ 2 + B3 * H + B4)
VV = ((Va + Vz) * ZZ + Ca * Va + Czc * Vz) / (Cb - ZZ)
```

```
If (Cz * Vz / (Va + Vz + VV)) * ((H ^ 4) / (H ^ 4 + B1 * H ^ 3 + B2 * H ^ 2 + B3 * H + B4)) * (Ke / H) ^ 2 > Ks Then
' Ks = [Z] . [OH]^2 (avec précipité)
' Cpb + [H] + (Ks / (Ke^2 . [H]^2)) . (2 . H^4 + B1 . H^3) = Ke / [H] + Cpa + 2 . Cpz + (Ks / (Ke^2 . [H]^2)) . (B3 . H -
ZZ = Ke / H - H - (Ks / (Ke ^ 2 * H ^ 2)) * (2 * H ^ 4 + B1 * H ^ 3 - B3 * H - 2 * B4)
VV = ((Va + Vz) * ZZ + Ca * Va + 2 * Cz * Vz) / (Cb - ZZ)
End If
```

```
volFortZincComp = 1000 * VV ' en mL
```

```
End Function
```