

DM2 - CORRECTION

Partie théorique du TP « Dosage par colorimétrie, pH-métrie et conductimétrie d'un acide fort et faible par une base forte »

III. Prévision théorique des courbes de dosage

On utilisera les données suivantes : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ $pK_A = 4,8$; produit ionique de l'eau $pK_e = 14$

Les valeurs numériques sont prises des courbes simulées de dosage.

Questions sur le protocole expérimental

a) Quel est l'intérêt de l'agitation ?

L'agitation favorise le mélange des différents constituants et permet d'obtenir une **solution homogène** : les paramètres intensifs de la solution (concentrations, température...) seront donc les mêmes en tout point de la solution (uniformes).

b) Expliquer le choix de l'indicateur coloré pour le dosage colorimétrique des deux acides.

Lors d'un dosage colorimétrique acido-basique, le **pH à l'équivalence doit appartenir à la zone de virage de l'indicateur coloré.**

Or $pH_{eq} \sim 7$ pour le dosage de l'acide chlorhydrique par la soude et $pH_{eq} \sim 8,5$ pour le dosage de l'acide acétique par la soude.

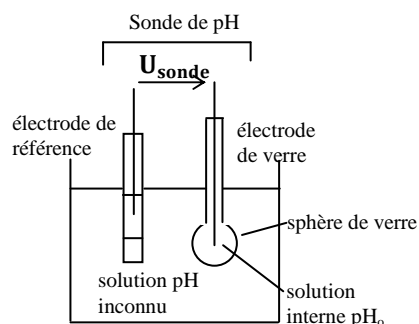
(Voir document indicateurs colorés)

indicateur coloré	couleur de HIn	zone de virage	couleur de In ⁻
bleu de bromothymol	jaune	6,0 - 7,6	bleu
phénolphtaléine	incoloré	8,0 - 9,9	rose

Les indicateurs colorés choisis (BBT pour l'acide chlorhydrique et $\phi\phi$ pour l'acide acétique) sont donc adaptés aux dosages.

Remarque : le rouge de phénol (jaune : 6,4 - 8,0 : rouge) était également adapté au dosage de l'acide chlorhydrique par la soude.

c) Pourquoi étalonner un pH-mètre ?



La différence de potentiel entre l'électrode de verre (potentiel E) et l'électrode de référence (potentiel E_{ref}) constitue la f.e.m. de la pile et se met sous la forme : $U_{sonde} = E - E_{ref} = B + a \cdot pH - E_{ref}$

Soit $U_{sonde} = E_0 + a \cdot pH$

E_0 et a sont des constantes qui ne dépendent que de la température et de la nature des électrodes.

Il est donc nécessaire avant toute mesure d'étalonner le pH-mètre.

L'étalonnage s'effectue avec des solutions étalons de pH déterminé (solution tampon). En général deux solutions sont nécessaires (2 constantes E_0 et a à ajuster).

d) Faut-il comme en pH-métrie étalonner systématiquement un conductimètre (justifier) ?

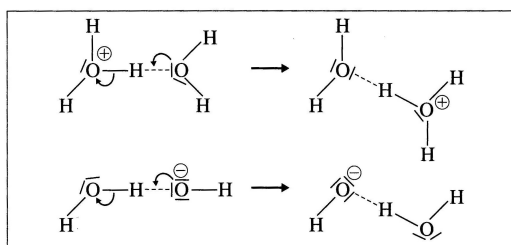
Le conductimètre qui est un ohmmètre ne mesure pas directement la conductivité de la solution, mais la résistance d'un volume de la solution étudiée. La conductance, inverse de la résistance, est proportionnelle à la conductivité d'après la relation $G = \frac{\sigma}{K_{\text{cell}}}$. La constante K_{cell} dépend des dimensions de la cellule conductimétrique et varie avec le vieillissement de la cellule.

Si l'on souhaite effectuer des mesures de conductivité, il faut étalonner le conductimètre.

Cependant, si l'on ne s'intéresse qu'aux variations de la conductivité de la solution, ce qui est le cas lors de la détermination du point équivalent, il n'est pas nécessaire de faire un étalonnage.

Remarque : Le pH-mètre ne mesure pas directement le pH mais une différence de potentiel $U_{\text{sonde}} = E_0 + a \cdot \text{pH}$ qui est une fonction affine du pH de la solution. E_0 et a sont des constantes qui ne dépendent que de la température et de la nature des électrodes. Cette relation n'étant pas linéaire (pH non proportionnel à U_{sonde}) il est donc nécessaire avant toute mesure d'étalonner le pH-mètre.

e) Expliquer la conductivité particulièrement élevée des ions H_3O^+ et OH^-



Doc. 2. La conductivité, particulièrement élevée des ions hydronium et hydroxyde, est due à la superposition au mouvement propre des ions, d'un phénomène de transfert de charge, par l'intermédiaire d'un proton, sans pratiquement transfert de matière. Les liaisons hydrogène (...) devenant des liaisons covalentes (—) et réciproquement.

1) Dosage d'un acide fort par une base forte

A $v=0$ mL, il y a un volume v_a d'acide dans le bécher à la concentration c_a (concentration après dilution). Dans la burette, la base est à la concentration c_b .

a) En effectuant un bilan réactionnel (méthode de la réaction prépondérante), déterminer en fonction de v , c_a , c_b et v_a les quantités de matière, puis les concentrations c_i des différentes espèces majoritaires, à l'équilibre, dans la solution pour un volume v de base versé.

On examinera les 4 cas suivants : $v = 0$ mL, $0 < v < v_e$, $v = v_e$ et $v > v_e$ où v_e est le volume de base versé à l'équivalence.

$V = 0$ mL

• Dans le bécher il n'y a que de l'acide chlorhydrique (HCl) à la concentration c_a .

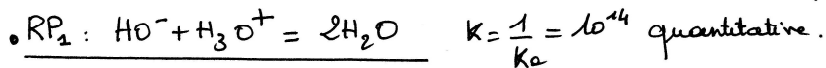
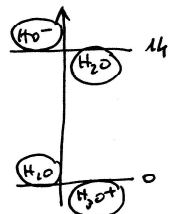
HCl étant un acide fort, il est complètement dissocié dans l'eau d'après la réaction totale :



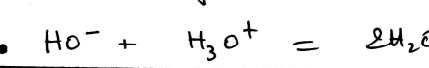
• Les ions Cl^- étant indifférents la réaction qui impose la composition du système à l'équilibre est $H_3O^+ + H_2O = H_3O^+ + H_2O$ $K=1$ non quantitative et ne modifiant pas le bilan précédent (on néglige l'autoprotolyse de l'eau)

D'où $[H_3O^+]_{v=0} = [Cl^-]_{v=0} = c_a$ et $[HO^-]_{v=0} = [Na^+]_{v=0} = 0$ dans le bécher à l'équilibre
 $n(H_3O^+)_{v=0} = n(Cl^-)_{v=0} = c_a v_a$ $n(HO^-)_{v=0} = n(Na^+)_{v=0} = 0$

$0 < v < v_e$ On a versé un volume V de soude dans le bécher. \circ espèces initialement introduites dans le bécher pour $0 < v < v_e$



C'est la réaction de dosage écrite en prenant en compte le fait que HCl est un acide fort. Il est cohérent que cette réaction soit totale.



A l'instant initial	$c_b V$	$c_a v_a$	excès
A l'instant final	$c_b V - \xi_f$	$c_a v_a - \xi_f$	excès

(quantité de matière)

• Ici $c_a v_a > c_b V$ car on se situe avant l'équivalence ($c_a v_a = c_b v_e$) et OH^- est donc le réactif limitant. Ainsi : $\xi_f = \xi_{max} = c_b V$ d'où

$n(HO^-)_f = 0$ et $n(H_3O^+)_f = c_a v_a - c_b V$.

• Les ions Cl^- et Na^+ étant indifférents la réaction non quantitative qui impose la composition du système à l'équilibre est $RP_2: H_3O^+ + H_2O = H_3O^+ + H_2O$ (identique à celle déterminée dans le cas $V=0$ mL)

Ainsi le bilan n'est pas modifié :

$$n(Na^+)_{0 < v < v_e} = c_b V ; [Na^+]_{0 < v < v_e} = \frac{c_b V}{V + v_a}$$

$$n(HO^-)_{0 < v < v_e} = 0 ; [OH^-]_{0 < v < v_e} = 0$$

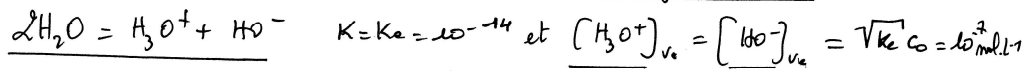
$$n(H_3O^+)_{0 < v < v_e} = c_a v_a - c_b V ; [H_3O^+]_{0 < v < v_e} = \frac{c_a v_a - c_b V}{V + v_a}$$

$$n(Cl^-)_{0 < v < v_e} = c_a v_a ; [Cl^-]_{0 < v < v_e} = \frac{c_a v_a}{V + v_a}$$

$V = V_e$. même RP_1 mais cette fois-ci $\xi_{max} = CaVa = CbVe$ d'où :

$n(OH^-)_{V_e} = n(H_3O^+)_{V_e} = 0$ (les réactifs sont mélangés dans les proportions stoechiométriques de la réaction de dosage).

• La RP_2 correspond maintenant à l'autoprotolyse de l'eau :



sont des espèces mineures.

Ainsi :	$n(OH^-)_{V_e} \approx 0$; $[OH^-]_{V_e} \approx 0$	$n(Cl^-)_{V_e} = CaVa$; $[Cl^-]_{V_e} = \frac{CaVa}{V+Va}$
	$n(H_3O^+)_{V_e} \approx 0$; $[H_3O^+]_{V_e} \approx 0$	$n(Na^+)_{V_e} = CbVe$; $[Na^+]_{V_e} = \frac{CbVe}{V_e + Va}$

$V > V_e$. L'acide H_3O^+ a été totalement consommé. C'est le réactif limitant de

la RP_1 soit $\xi_{max} = CaVa$ et $n(H_3O^+)_{V > V_e} = 0$; $n(HO^-)_{V > V_e} = CbV - CaVa$

• La RP_2 qui impose la composition du système à l'équilibre est : $HO^- + H_2O = HO + H_2O$

$K = 1$ non quantitative et ne modifiant pas le bilan précédent.

Ainsi :	$n(OH^-)_{V > V_e} = CbV - CaVa$; $[OH^-]_{V > V_e} = \frac{CbV - CaVa}{V + Va}$
	$n(Cl^-)_{V > V_e} = CaVa$; $[Cl^-]_{V > V_e} = \frac{CaVa}{V_a + V}$
	$n(Na^+)_{V > V_e} = CbV$; $[Na^+]_{V > V_e} = \frac{CbV}{V + Va}$
	$n(H_3O^+)_{V > V_e} = 0$; $[H_3O^+]_{V > V_e} = 0$

b) L'avancement de la réaction de dosage est caractérisé par $x = \frac{C_b \cdot V}{C_a \cdot V_a} = \frac{V}{V_e}$ et on note $c = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V}$.

Exprimer les concentrations c_i en fonction de c et x dans les 4 cas considérés.

Quell que soit V : $[Cl^-] = \frac{CaVa}{V+Va} = c$; $[Na^+] = \frac{CbV}{V+Va} = \frac{CaVa}{V_e} \times \frac{V}{V+Va}$

soit $[Na^+] = \frac{V}{V_e} \times \frac{CaVa}{V+Va}$ d'où $[Na^+] = cx$

$V = 0 \text{ mL}$: $(x=0)$ $[H_3O^+] = c_a = c$
 $[OH^-] = 0$

$V = V_e$ ($x=1$)
 $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \approx 0$

$0 < V < V_e$ ($0 < x < 1$)
 $[H_3O^+] = \frac{CaVa - CbV}{V+Va}$ soit $[H_3O^+] = c - cx$ soit $[H_3O^+] = c(1-x)$
 $[OH^-] = 0$

$V > V_e$ ($x > 1$)
 $[H_3O^+] = 0$
 $[OH^-] = \frac{CbV - CaVa}{V+Va}$ soit $[OH^-] = c(x-1)$

DOSAGE pH-METRIQUE

On suit l'évolution du pH de la solution en fonction de v (ou de x).

c) Donner l'expression de pH en fonction de x et c pour $x=0$, $0 < x < 1$, $x=1$ et $x > 1$.

$$x=0 \quad \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log Ca = p_{Ca} = p_c$$

$$0 < x < 1 \quad \text{pH} = -\log c(1-x) = p_c - \log(1-x)$$

$$x=1 \quad \text{pH} = -\log(\sqrt{K_e}) = \frac{p_{K_e}}{2} = 7$$

$$x > 1 \quad \text{pH} = -\log\left(\frac{K_e}{[\text{OH}^-]}\right) = p_{K_e} + \log([\text{OH}^-]) = 14 + \log c(x-1) = 14 - p_c + \log(x-1)$$

d) Connaissant la concentration de l'acide (tenir compte de l'eau ajoutée) et de la base comparer les valeurs du pH calculées (à l'aide des expressions trouvées à la question précédente) et mesurées en TP pour : $v=0$ mL; $v=v_e$; $v=2v_e$.

Pour $C_{a0} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ($C_0 = 1,2 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$) il vient

$$\begin{aligned} \text{pH}(x=0) &= 1,5 \\ \text{pH}(x=1) &= 7 \\ \text{pH}(x=2) &= 12,3 \end{aligned}$$

e) Montrer que pour $0 < v < v_e$ on a la relation : $c_b \cdot (v_e - v) = (v_a + v) \cdot 10^{-\text{pH}}$.

En déduire une méthode pour déterminer v_e (Méthode de Gran). Quel est l'intérêt de cette méthode et quelle est sa limite ?

Pour $0 < v < v_e$ on a déterminé $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_a v_a - C_b v}{v + v_a}$ avec $\begin{cases} C_a v_a = C_b v_e \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \end{cases}$

il vient $10^{-\text{pH}} = \frac{C_b(v_e - v)}{v + v_a}$ soit $\boxed{(v + v_a) 10^{-\text{pH}} = C_b(v_e - v)}$

La représentation graphique $10^{-\text{pH}}(v_a + v) = f(v)$ nous permettra de déterminer v_e .

On effectue une régression linéaire, si la calculatrice ou à l'aide d'un ordinateur du type $y = ax + b$ avec $\begin{cases} y = 10^{-\text{pH}}(v_a + v) \text{ et } x = v \\ a = -C_b \\ b = C_b v_e \end{cases} \Rightarrow \boxed{-\frac{b}{a} = v_e}$ avec un coefficient de corrélation proche de 1

• Cette méthode n'est valable que si $v < v_{eq}$ car proche de l'équivalence on ne peut plus négliger l'auto-protolyse de l'eau.

• Son intérêt est que l'on a pas besoin de mesurer les mesures autour du point équivalent.

f) A l'aide des courbes simulées de dosage à différentes concentrations, commenter l'influence de la dilution (on expliquera les valeurs du pH avant et après l'équivalence). Parmi les quatre concentrations proposées, laquelle préférera-t-on utiliser pour effectuer un dosage (expliquer) ?

• On constate que lorsque les concentrations d'acide et de base diminuent alors le saut de pH est moins important.

• Quantitativement lorsque C_a et C_b diminuent d'un facteur 10 soit $C_a' = \frac{C_a}{10}$ alors le pH augmente d'une unité avant l'équivalence et diminue d'une unité après l'équivalence.

Explication : $0 < V < V_e$: $pH = p_c - \log(x-1)$ avec $c = \frac{C_a V_e}{V + V_e}$

d'où pour $\boxed{C' = \frac{c}{10}}$ il vient $pH' = p_c + \log 10 - \log(x-1)$

soit $\underline{pH' = p_c - \log(x-1) + 1 = pH + 1}$

$V > V_e$: $pH = 14 - p_c + \log(x-1)$

$pH' = 14 - p_c' - \log 10 + \log(x-1)$ soit $\underline{pH' = pH - 1}$

• Afin d'augmenter la précision dans la détermination du point équivalent dans le cas des dosages pH-métrique et colorimétrique (l'utilisation d'un indicateur coloré est d'autant meilleure que la variation du pH est importante au voisinage du point équivalent), on préfère utiliser des solutions concentrées soit $C_e = C_b = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

DOSAGE CONDUCTIMÉTRIQUE

On suit l'évolution de la conductivité σ de la solution en fonction de v .

a) Donner l'expression littérale de σ en fonction de v , des données (C_a , C_b , V_a) et des conductivités molaires $\lambda(B_i)$ des ions présents dans la solution.

* pour $0 \leq v \leq V_e$ * pour $v \geq V_e$

On se sert des expressions des concentrations des différents ions en solution déterminées précédemment. On prendra $C_a = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ($C_0 = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$).

• Par définition, $\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda_i c_i$.

• $\boxed{0 < V < V_e}$ $\sigma = \lambda(Na^+)[Na^+] + \lambda(Cl^-)[Cl^-] + \lambda(H_3O^+)[H_3O^+]$

soit $\boxed{\sigma = \lambda(Na^+) \times \frac{C_b V}{V + V_a} + \lambda(Cl^-) \times \frac{C_a V_a}{V + V_a} + \lambda(H_3O^+) \times \frac{C_a V_a - C_b V}{V + V_a}}$

• $\boxed{V > V_e}$ $\sigma = \lambda(Na^+)[Na^+] + \lambda(Cl^-)[Cl^-] + \lambda(OH^-)[OH^-]$

soit $\boxed{\sigma = \lambda(Na^+) \times \frac{C_b V}{V + V_a} + \lambda(Cl^-) \times \frac{C_a V_a}{V + V_a} + \lambda(OH^-) \times \frac{C_b V - C_a V_a}{V + V_a}}$

b) Montrer que $\sigma' = \sigma(v + v_e)$ est une fonction affine de v dans chacun des deux domaines définis précédemment pour $v < v_e$ $y = m_1 \cdot v + b_1$ et pour $v > v_e$ $y = m_2 \cdot v + b_2$.

On assimilera les conductivités molaires $\lambda(B_i)$ à leurs valeurs limites $\lambda^0(B_i)$ données et on déterminera les valeurs théoriques (m et b). **Attention aux unités.**

$$\boxed{0 < v < v_e} \quad \sigma' = \sigma_x(v + v_e) = \lambda^0(\text{Na}^+) C_b v + \lambda(\text{Cl}^-) C_a v_a + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) (C_a v_a - C_b v)$$

$$\text{soit } \boxed{\sigma' = [\lambda(\text{Na}^+) - \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)] C_b v + [\lambda(\text{Cl}^-) + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)] C_a v_a}$$

$$\text{de la forme } \underline{y = m_1 v + b_1} \text{ avec } \begin{cases} y = \sigma' \text{ en } \text{S.m}^{-2} \text{ et } v \text{ en } \text{m}^3 (= 10^{-6} \text{ mL}) \\ m_1 = [\lambda(\text{Na}^+) - \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)] C_b = -3,0 \text{ S.m}^{-1} \\ b_1 = [\lambda(\text{Cl}^-) + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)] C_a v_a = 5,1 \times 10^{-5} \text{ S.m}^{-2} \end{cases}$$

$$\boxed{v > v_e} \quad \sigma' = [\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-)] C_b v + [\lambda(\text{Cl}^-) - \lambda(\text{OH}^-)] C_a v_a$$

$$\text{de la forme } \underline{y = m_2 v + b_2} \text{ avec } \begin{cases} y = \sigma' \text{ en } \text{S.m}^{-2} \text{ et } v \text{ en } \text{m}^3 \\ m_2 = [\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-)] C_b = 2,5 \text{ S.m}^{-1} \\ b_2 = [\lambda(\text{Cl}^-) - \lambda(\text{OH}^-)] C_a v_a = -1,5 \times 10^{-5} \text{ S.m}^{-2} \end{cases}$$

$m_1 < 0$: la conductivité diminue au cours du dosage avant l'équivalence.

$m_2 > 0$: la conductivité augmente au cours du dosage après l'équivalence.

c) En déduire une méthode expérimentale de détermination du point équivalent.

A l'intersection des deux droites, on détermine le volume équivalent : $y_1(V_e) = y_2(V_e)$ soit $V_e = \frac{b_1 - b_2}{m_2 - m_1}$

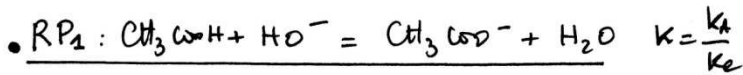
Application numérique : $V_e = 12 \text{ mL}$

2) Dosage d'un acide faible par une base forte

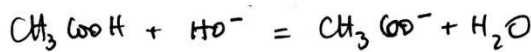
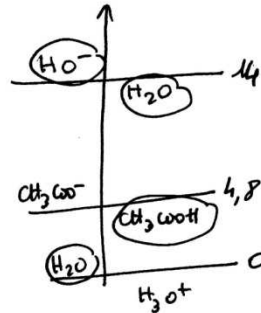
a) En effectuant un bilan réactionnel (méthode de la réaction prépondérante), déterminer en fonction de v , c_a , c_b et v_a les quantités de matière, puis les concentrations c_i des différentes espèces majoritaires, à l'équilibre, dans la solution pour un volume v de base versé.

On examinera les 2 cas suivants : $0 < v < v_e$ et $v > v_e$

$0 < V < V_e$ ○ espèces introduites dans le bécher à l'instant initial



soit $K = 10^{9,2}$ quantitative, cohérent avec le fait que la RP₁ correspond à la réaction de dosage.

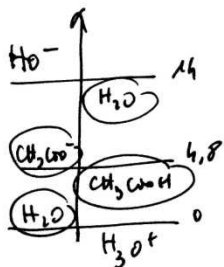


Etat initial	$C_a V_a$	$C_b V$	0	excès
Etat final	$C_a V_a - \xi_f$	$C_b V - \xi_f$	ξ_f	excès

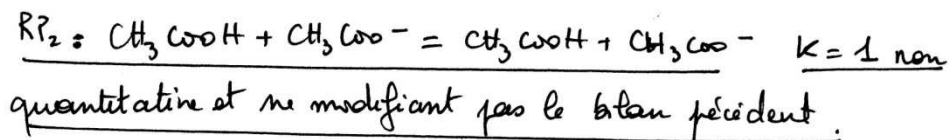
• Comme dans le cas du dosage de l'acide fort pour $V < V_e$, HO^- est le réactif limitant

d'où $\xi_f = \xi_{\max} = C_b V$ d'où

$$\begin{cases} m(\text{CH}_3\text{COOH})_f = C_a V_a - C_b V \\ m(\text{CH}_3\text{COO}^-)_f = C_b V \\ m(\text{HO}^-)_f = 0 \end{cases}$$



○ espèces présentes à l'état final de la RP₁ :



(on néglige les réactions avec l'eau de constantes négligeables devant K_{R1})

Ainsi

$$\begin{aligned} m(\text{CH}_3\text{COOH})_{0 < v < v_e} &= C_a V_a - C_b V & ; & \quad [\text{CH}_3\text{COOH}]_{0 < v < v_e} = \frac{C_a V_a - C_b V}{V + V_a} \\ m(\text{CH}_3\text{COO}^-)_{0 < v < v_e} &= C_b V & ; & \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{0 < v < v_e} = \frac{C_b V}{V + V_a} \\ m(\text{OH}^-)_{0 < v < v_e} &= 0 & ; & \quad [\text{OH}^-]_{0 < v < v_e} = 0 \\ m(\text{Na}^+)_{0 < v < v_e} &= C_b V & ; & \quad [\text{Na}^+]_{0 < v < v_e} = \frac{C_b V}{V + V_a} \end{aligned}$$

$V > V_e$ • Le reactif limitant de la R.P. précédente a changé: il s'agit maintenant de l'acide soit $S_{max} = C_a V_a$ d'où

$$\begin{cases} n(OH^-)_f = C_b V - C_a V_a \\ n(CH_3COOH)_f = 0 \\ n(CH_3COO^-)_f = C_a V_a \end{cases}$$

• la réaction qui assure le composition du système à l'équilibre est connue dans le cas de l'acide fort: $H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_2O$ $K = 1$.

Ainsi

$$\begin{aligned} n(OH^-)_{V,V_e} &= C_b V - C_a V_a & ; & \quad [OH^-]_{V,V_e} = \frac{C_b V - C_a V_a}{V + V_a} \\ n(CH_3COOH)_{V,V_e} &= 0 & ; & \quad [CH_3COOH]_{V,V_e} = 0 \\ n(CH_3COO^-)_{V,V_e} &= C_a V_a & ; & \quad [CH_3COO^-]_{V,V_e} = \frac{C_a V_a}{V + V_a} \\ n(Na^+)_{V,V_e} &= C_b V & ; & \quad [Na^+]_{V,V_e} = \frac{C_b V}{V + V_a} \end{aligned}$$

b) L'avancement de la réaction de dosage est caractérisé par $x = \frac{C_b \cdot V}{C_a \cdot V_a} = \frac{V}{V_e}$ et on note $c = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V}$.

Exprimer les concentrations c_i en fonction de c et x dans les 2 cas considérés.

quel que soit V : $[Na^+] = \frac{C_b V}{V + V_a} = c x$

$0 < V < V_e$
 $(0 < x < 1)$

$$\begin{cases} [CH_3COOH] = c(1-x) \\ [CH_3COO^-] = c x \\ [OH^-] = 0 \end{cases}$$

$V < V_e$
 $(x > 1)$

$$\begin{cases} [CH_3COOH] = 0 \\ [CH_3COO^-] = c \\ [OH^-] = c(x-1) \end{cases}$$

DOSAGE pH-METRIQUE

c) Donner l'expression de pH en fonction de x et c pour $0 < x < 1$ et $x > 1$. Montrer qu'à la demi-équivalence ($x = \frac{1}{2}$) $pH = pK_A$. Il s'agit d'une méthode simple et rapide de détermination du pK_A de l'acide faible.

$0 < x < 1$: $pH = pK_A + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = pK_A + \log \frac{c x}{c(1-x)} = pK_A + \log \left(\frac{x}{1-x} \right)$

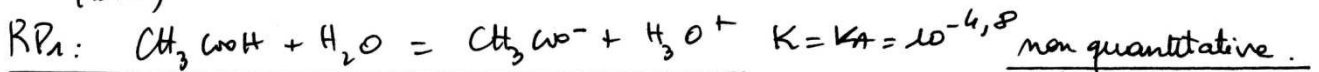
$x > 1$: $pH = -\log(H_3O^+) = -\log \frac{K_e}{[OH^-]} = pK_e + \log c(x-1) = 14 - p_c + \log(x-1)$
(idem acide fort)

Pour $x = \frac{1}{2}$ ($V = \frac{V_e}{2}$): $pH = pK_A + \log \left(\frac{1/2}{1-1/2} \right)$ soit $pH = pK_A$

Remarque: Le virage de $x = \frac{1}{2}$ correspond à une zone de faible variation de pH (domaine tampon) indépendante de c donc de C_a . Ce domaine s'appelle le domaine d'Henderson.

d) Quelle réaction impose le pH pour $x = 0$. Justifier son expression $pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_A - \log(c_a))$

$V = 0 \text{ mL}$
($x = 0$) Acide faible (CH_3COOH) en solution.



Etat initial	C_a	excès	0	0
Etat final	$C_a - \xi_f$	excès	ξ_f	ξ_f

} concentrations

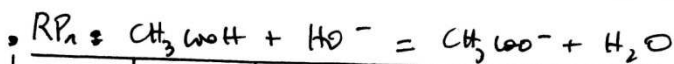
• Réaction quasi-nulle ($K < 10^{-4}$) d'où $C_a \gg \xi_f$ et $C_a - \xi_f \sim C_a$

Ainsi: $K_A = \frac{\xi_f^2}{C_a}$ soit $\xi_f = \sqrt{K_A C_a}$ Vérification avec: $C_a = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 $\xi_f = 6,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \ll C_a$

Ainsi $pH = -\log(\text{H}_3\text{O}^+) = -\log \sqrt{K_A C_a} = \frac{1}{2} (pK_A - \log(C_a))$

e) Justifier, pour $x = 1$, l'expression $pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_e + pK_A + \log(c))$

$V = V_e$
($x = 1$)



Réaction de dosage

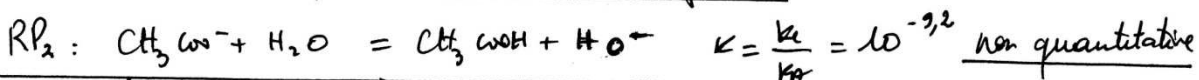
Etat initial	$\frac{C_a V_a}{V_a + V_e}$	$\frac{C_b V_e}{V_a + V_e}$	0	excès
Etat final	0	0	ξ_f	excès

} concentrations

les réactifs sont mélangés dans les proportions stoechiométriques soit

$\xi_{\text{max}} = C_a V_a = C_b V_e$

• Le pH est imposé par une solution de base faible:



Etat initial	$\frac{C_a V_a}{V_a + V_e}$	excès	0	0
Etat final	$\frac{C_a V_a}{V_a + V_e} - \xi_f$	excès	ξ_f	ξ_f

} concentrations

• Réaction quasi-nulle d'où $\frac{C_a V_a}{V_a + V_e} - \xi_f \sim \frac{C_a V_a}{V_a + V_e}$ soit $K = \frac{\xi_f^2}{\frac{C_a V_a}{V_a + V_e}} \Rightarrow \xi_f = \sqrt{\frac{C_a V_a K_e}{(V_a + V_e) K_A}}$

Vérification $\xi_f = 4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ($C_a = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Ainsi: $pH = -\log(\text{H}_3\text{O}^+) = -\log \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = pK_e + \log([\text{OH}^-]) = pK_e + \log \left[\frac{C_a V_a}{V_a + V_e} \frac{K_e}{K_A} \right]$

soit $pH = pK_e + \frac{1}{2} (-pK_e + pK_A + \log(c))$ d'où $pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_A + \log(c))$

f) Connaissant la concentration de l'acide (tenir compte de l'eau ajoutée) et de la base comparer les valeurs du pH calculées (à l'aide des expressions trouvées aux questions précédentes) et mesurées en TP pour : $v = 0 \text{ mL}$; $v = v_e/2$; $v = v_e$; $v = 2v_e$. En déduire la valeur du pK_A .

Pour $C_a = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ il vient

$$\begin{aligned} \text{pH}(x=0) &= 3,2 \\ \text{pH}(x=1/2) &= \text{pH} = 4,8 \text{ (indépendant de } C_a) \\ \text{pH}(x=1) &= 8,6 \\ \text{pH}(x=2) &= 12,3 \text{ (idem acide fort)} \end{aligned}$$

g) Commenter le diagramme de distribution superposé à la courbe simulée de dosage.

• On constate que les courbes sont des segments de droite ce qui est en accord avec la quantitativité de la réaction de dosage.

• A chaque instant, la concentration totale en acide est : $C = \frac{C_a V_a}{V_a + V} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$$0 < V < V_e : [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_a V_a - C_b V}{V_a + V} \text{ soit } \alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{C} = 1 - \frac{C_b V}{C_a V_a} = 1 - \frac{V}{V_e}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_b V}{V_a + V} \text{ soit } \alpha_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C} = \frac{V}{V_e}$$

Ainsi $\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \alpha_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 50\%$ pour $V = \frac{V_e}{2}$. On retrouve bien le fait que $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ et $\text{pH} = \text{p}K_A$.

$$\underline{V > V_e} : [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0 \text{ soit } \alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0\%$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_a V_e}{V_a + V} \text{ soit } \alpha_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 100\%$$

• Le fait que pour $V=0$, $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} \neq 100\% (\approx 97,5\%) \\ \alpha_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \neq 0\% (\approx 2,5\%) \end{array} \right.$ est dû à la faible dissociation de CH_3COOH dans l'eau.

DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE

a) Donner l'expression littérale de σ en fonction de v , des données (c_a , c_b , v_a) et des conductivités molaires $\lambda(B_i)$ des ions présents dans la solution.

* pour $0 \leq v \leq v_e$ * pour $v \geq v_e$

$$\boxed{0 < v < v_e} \quad \sigma = \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda(\text{Na}^+) [\text{Na}^+]$$

$$\text{soit } \boxed{\sigma = \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) \times \frac{c_b v}{v + v_a} + \lambda(\text{Na}^+) \times \frac{c_b v}{v + v_a}}$$

$$\boxed{v > v_e} \quad \sigma = \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda(\text{OH}^-) [\text{OH}^-] + \lambda(\text{Na}^+) [\text{Na}^+]$$

$$\text{soit } \boxed{\sigma = \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) \times \frac{c_a v_a}{v + v_a} + \lambda(\text{OH}^-) \frac{c_b v - c_a v_a}{v + v_a} + \lambda(\text{Na}^+) \times \frac{c_b v}{v + v_a}}$$

b) Montrer que $\sigma' = \sigma / (v + v_a)$ est une fonction affine de v dans chacun des deux domaines définis précédemment pour $v < v_e$ $y = m_1 \cdot v + b_1$ et pour $v > v_e$ $y = m_2 \cdot v + b_2$.

On assimilera les conductivités molaires $\lambda(B_i)$ à leurs valeurs limites $\lambda^0(B_i)$ données et on déterminera les valeurs théoriques (m et b). **Attention aux unités.**

$$\boxed{0 < v < v_e} \quad \sigma' = \sigma / (v + v_a) \quad \text{soit } \boxed{\sigma' = [\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda(\text{Na}^+)] \times c_b v}$$

$$y = m_1 v + b_1 \quad \begin{cases} m_1 = [\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda(\text{Na}^+)] c_b = 0,91 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\ b_1 = 0 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \end{cases}$$

$$\boxed{v > v_e} \quad \boxed{\sigma' = [\lambda(\text{OH}^-) + \lambda(\text{Na}^+)] c_b v + [\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) - \lambda(\text{OH}^-)] c_a v_a}$$

$$y = m_2 v + b_2 \quad \begin{cases} m_2 = [\lambda(\text{OH}^-) + \lambda(\text{Na}^+)] c_b = 2,5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\ b_2 = [\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) - \lambda(\text{OH}^-)] c_a v_a = -1,9 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \end{cases}$$

$m_1 > 0$: la conductivité augmente au cours du dosage avant l'équivalence.

$m_2 > m_1$: la conductivité, après l'équivalence, augmente plus fortement qu'avant l'équivalence.

c) En déduire une méthode expérimentale de détermination du point équivalent.

VOIR III. 1)

Application numérique :: $\boxed{V_e = 12 \text{ mL}}$

d) En fait, au voisinage de $x = 0$ ($0 \leq x \leq 0,1$) la courbe expérimentale ne passe pas par 0, décroît puis croît et rejoint la partie de segment linéaire déterminé précédemment. Justifier qualitativement ce comportement.

On constate qu'au tout début du dosage, la conductivité diminue. Ceci s'explique par la disparition des ions H_3O^+ résultant de la faible dissociation de l'acide en solution (on se retrouve dans le cas de l'acide fort).

Voir le dosage précédent (acide chlorhydrique par la soude) pour l'étude de cette dissociation.