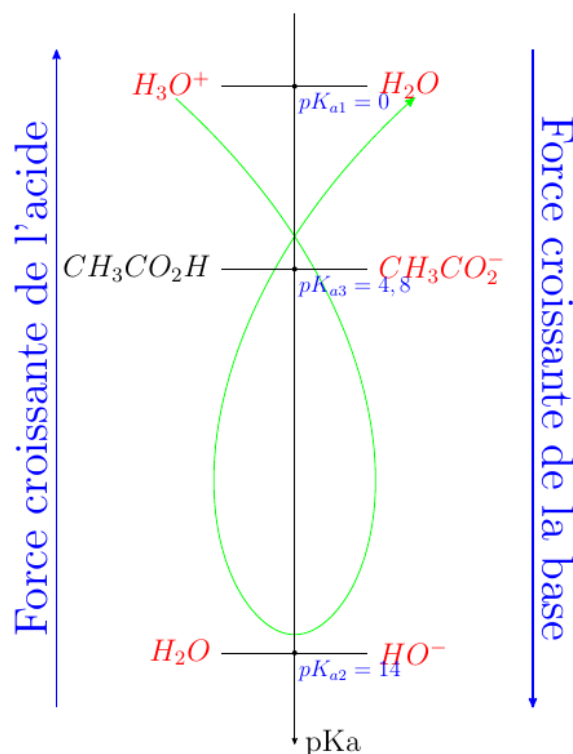


DOSAGES ACIDE-BASE

Cette étude concerne les dosages acide-base par conductimétrie et par pH-métrie. Elle s'appuie sur les connaissances acquises en classes de première et terminale de l'enseignement général secondaire. Les solutions sont toutes supposées être à la température de 25°C. Nous allons traiter l'exemple suivant : soit une solution aqueuse de volume $V_o = 25\text{mL}$ contenant de l'acide chlorhydrique à la concentration C_1 inconnue et de l'acide éthanoïque à la concentration C_2 également inconnue. Nous disposons par ailleurs d'une solution d'hydroxyde de sodium (soude) à la concentration connue : $C_b = 0,100\text{mol/L}$. La méthode consiste à ajouter goutte à goutte un volume V_b de solution de soude et à étudier les variations en fonction de V_b d'une caractéristique du mélange obtenu : sa conductivité γ ou son pH.

Étape n° 1 : recherche des réactions prépondérantes.

La méthode générale consiste à classer les couples acide/base susceptibles d'intervenir en fonction de leur pKa. On obtient le résultat correspondant au tableau ci-dessous :



On parle de réaction prépondérante, lorsque les propriétés de la solution peuvent s'interpréter en bonne approximation comme si cette réaction était la seule à exister, ce qui revient à dire que les autres réactions envisageables ont toutes des taux d'avancement totalement négligeables devant le taux d'avancement de cette réaction prépondérante. Deux conditions sont nécessaires à l'existence d'une telle réaction :

1° : la constante d'équilibre de cette réaction doit être nettement supérieure aux constantes de réactions des autres réactions envisageables. En pratique, on considère qu'une réaction est prépondérante si sa constante d'équilibre est au moins 10^4 fois plus grande que les autres constantes d'équilibre.

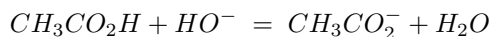
2° : **cette condition nécessaire n'est évidemment pas suffisante!** Sinon la réaction prépondérante serait toujours celle entre les ions oxonium H_3O^+ et les ions hydroxyde HO^- puisque la constante de cette réaction (10^{14}) est la plus grande envisageable! Une seconde condition est nécessaire : la réaction prépondérante doit utiliser comme réactifs des molécules ou des ions initialement présents en quantités non négligeables.

Pratiquement, le tableau tracé ci-dessus permet d'obtenir facilement cette réaction prépondérante. On commence par entourer ou écrire d'une façon différente (ici en rouge) les espèces introduites en quantités non négligeables : l'eau bien sûr, les ions oxonium apportés par l'acide chlorhydrique, les ions hydroxyde fournis par la soude et l'acide éthanoïque. La réaction de plus grande constante d'équilibre est celle se produisant entre l'acide le plus fort et la base la plus forte. À l'évidence ici, il s'agit de la réaction entre les ions oxonium et les ions hydroxyde :



On peut remarquer que, si la constante d'équilibre est supérieure à l'unité, le sens de la réaction respecte la "règle du gamma" rencontrée en théorie de l'oxydoréduction.

Une seconde réaction respectant la règle du gamma peut être envisagée :



La constante de cet équilibre est égal au quotient de cette réaction à l'équilibre :

$$K_2 = \frac{[CH_3CO_2^-]_e}{[CH_3CO_2OH]_e [HO^-]_e} = \frac{[CH_3CO_2^-]_e}{[CH_3CO_2OH]_e} \cdot \frac{[H_3O^+]_e}{[H_3O^+]_e} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 10^{9,2}$$

Deux choses importantes doivent être remarquées :

$K_1 \gg K_2$; plus précisément : $K_1 \approx 63000 \cdot K_2$; Dans ces conditions, la réaction n° 1 est bien prépondérante; on pourra négliger l'existence de la réaction n° 2 tant que la réaction n° 1 ne sera pas achevée. Cette réaction n° 1 ayant une constante d'équilibre très supérieure à l'unité pourra être considérée comme totale.

$K_2 \gg 1$: dès que la réaction n° 1 sera achevée, c'est à dire dès que tout l'acide chlorhydrique initialement présent sera neutralisé, la réaction n° 2 deviendra à son tour prépondérante et pourra elle aussi être considérée comme totale.

Conclusion : on peut considérer le dosage comme une succession de deux dosages successifs et indépendants :

* le dosage de l'acide chlorhydrique conformément à la réaction totale n° 1;

* le dosage de l'acide éthanóique conformément à la réaction totale n° 2.

Remarque importante : Les cinétiques des réactions acides-bases étudiées ici sont extrêmement rapides : le mélange de deux solutions conduit de façon quasi instantanée à un état d'équilibre. Dans ces conditions, **nous considérerons toujours l'équilibre chimique atteint**. Dans ces conditions, pour alléger l'écriture, l'indice "e" ne sera pas systématiquement écrit pour les concentrations. Ainsi, par exemple, nous écrirons pour simplifier :

$$K_2 = \frac{[CH_3CO_2^-]_e}{[CH_3CO_2OH]_e [HO^-]_e} = \frac{[CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2OH] [HO^-]}$$

Étape n° 2 : tableaux d'avancement.

Avant de commencer le dosage, on ajoute au volume $V_0 = 25\text{mL}$ de solution acide de l'eau distillée de façon à diluer la solution de sorte que son volume devienne $V_a = 400\text{mL}$. Cette dilution ne modifie pas les quantités d'acide à doser. Outre l'avantage pratique d'une plus grande facilité d'immersion des électrodes de mesure, cette dilution présente deux intérêts :

* les lois sur la conductimétrie et la pH-métrie enseignées usuellement jusqu'au niveau (bac+2) et utilisées ici sont d'autant plus proches de la réalité que les solutions sont diluées;

* les calculs sont facilités par le fait que le volume de solution de soude ajouté V_b reste négligeable devant le volume initial V_a de solution acide.

Tableau d'avancement correspondant au dosage de l'acide chlorhydrique.

constituants	H_3O^+	Cl^-	Na^+	HO^-	CH_3CO_2H	$CH_3CO_2^-$
quantités introduites	C_1V_0	C_1V_0	C_bV_b	C_bV_b	C_2V_0	0
quantités présentes	$C_1V_0 - C_bV_b$	C_1V_0	C_bV_b	≈ 0	C_2V_0	0

Ce tableau est valide tant que la quantité de soude versée reste inférieure à la quantité initiale d'acide chlorhydrique, c'est à dire tant que : $C_1V_0 > C_bV_b$.

Le cas particulier de l'égalité des deux quantité est appelé : **première équivalence**. Il correspond à un volume de solution de soude ajouté : $V_{E1} = \frac{C_1V_0}{C_b}$. Ce cas particulier sera étudié plus en détail ultérieurement.

Tableau d'avancement correspondant au dosage de l'acide éthanóique.

constituants	H_3O^+	Cl^-	Na^+	HO^-	CH_3CO_2H	$CH_3CO_2^-$
quantités introduites	C_1V_0	C_1V_0	C_bV_b	C_bV_b	C_2V_0	0
quantités présentes	≈ 0	C_1V_0	C_bV_b	≈ 0	$C_2V_0 - C_b(V_b - V_{E1})$	$C_b(V_b - V_{E1})$

Attention ! La quantité de soude servant au dosage de l'acide éthanóique est celle introduite **après la première équivalence**. Le volume de soude servant à ce dosage est donc $(V_b - V_{E1})$ et non V_b ! Ce tableau est valide tant que la quantité de soude versée après la première équivalence reste inférieure à la quantité initiale d'acide éthanóique, c'est à dire tant que : $C_2V_0 > C_b(V_b - V_{E1})$.

Le cas particulier de l'égalité de ces deux quantités est appelé **seconde équivalence**. Il correspond à une solution de soude ajoutée : $V_{E2} = V_{E1} + \frac{C_2V_0}{C_b}$. Ce cas particulier sera étudié ultérieurement.

Tableau d'avancement au-delà de la seconde équivalence.

Il s'agit en fait d'un tableau récapitulatif des quantités présentes dans le mélange car toute réaction est terminée : la soude ajoutée au delà de la seconde équivalence reste en solution sans réagir.

constituants	H_3O^+	Cl^-	Na^+	HO^-	CH_3CO_2H	$CH_3CO_2^-$
quantités introduites	C_1V_0	C_1V_0	C_bV_b	C_bV_b	C_2V_0	0
quantités présentes	≈ 0	C_1V_0	C_bV_b	$C_b(V_b - V_{E2})$	≈ 0	$C_b(V_{E2} - V_{E1})$

Étape n° 3 : dosage conductimétrique.

La conductivité de la solution s'exprime par la relation suivante (voir le cours) :

$$\gamma = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-] + \lambda_{Na^+} [Na^+] + \lambda_{HO^-} [HO^-] + \lambda_{CH_3CO_2^-} [CH_3CO_2^-]$$

Les valeurs des conductivités molaires équivalentes sont précisées dans le tableau ci-dessous :

ions	H_3O^+	Cl^-	Na^+	HO^-	$CH_3CO_2^-$
$\lambda(mS.m^2.mol^{-1})$	35,0	7,63	5,01	19,9	4,09

Le volume de la solution en cours de dosage est $(V_a + V_b)$. Les tableaux d'avancement permettent d'obtenir les expressions théoriques de la conductivité dans les trois cas.

Cas n° 1 : $V_b < V_{E1}$:

$$\gamma = \lambda_{Na^+} \frac{C_bV_b}{V_a + V_b} + \lambda_{Cl^-} \frac{C_1V_0}{V_a + V_b} + \lambda_{H_3O^+} \frac{C_1V_0 - C_bV_b}{V_a + v_b}$$

$$\gamma = -(\lambda_{H_3O^+} - \lambda_{Na^+}) \frac{C_bV_b}{V_a + V_b} + (\lambda_{Cl^-} + \lambda_{H_3O^+}) \frac{C_1V_0}{V_a + V_b}$$

Puisque : $\lambda_{H_3O^+} > \lambda_{Na^+}$, la conductivité est une fonction décroissante de V_b .

Cas n° 2 : $V_{E1} < V_b < V_{E2}$:

$$\gamma = \lambda_{Na^+} \frac{C_bV_b}{V_a + V_b} + \lambda_{Cl^-} \frac{C_1V_0}{V_a + V_b} + \lambda_{CH_3CO_2^-} \frac{C_b(V_b - V_{E1})}{V_a + v_b}$$

$$\gamma = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{CH_3CO_2^-}) \frac{C_bV_b}{V_a + V_b} + \lambda_{Cl^-} \frac{C_1V_0}{V_a + V_b} - \lambda_{CH_3CO_2^-} \frac{C_bV_{E1}}{V_a + v_b}$$

On constate que la conductivité est une fonction croissante du volume V_b . Le cas limite de la première équivalence correspond donc au minimum de la courbe représentant les variations de γ en fonction de V_b .

Cas n° 3 : $V_b > V_{E2}$:

$$\gamma = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) \frac{C_bV_b}{V_a + V_b} + \lambda_{Cl^-} \frac{C_1V_0}{V_a + V_b} + \lambda_{CH_3CO_2^-} \frac{C_b(V_{E2} - V_{E1})}{V_a + v_b} - \lambda_{HO^-} \frac{C_bV_{E2}}{V_a + V_b}$$

Le coefficient du terme faisant intervenir V_b passe de la valeur $(\lambda_{Na^+}) \cdot \left(\frac{C_b}{V_a + V_b}\right)$ juste avant la seconde équivalence à la valeur $(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) \left(\frac{C_b}{V_a + V_b}\right)$ juste après la seconde équivalence. **La seconde équivalence se détecte donc par une brutale augmentation du coefficient directeur de la tangente à la courbe représentant les variations de γ en fonction de V_b .**

Dans le cas général, la courbe apparaît comme une succession de trois branches d'hyperboles dans la mesure où, dans les trois cas, l'expression de la conductivité peut s'écrire sous la forme :

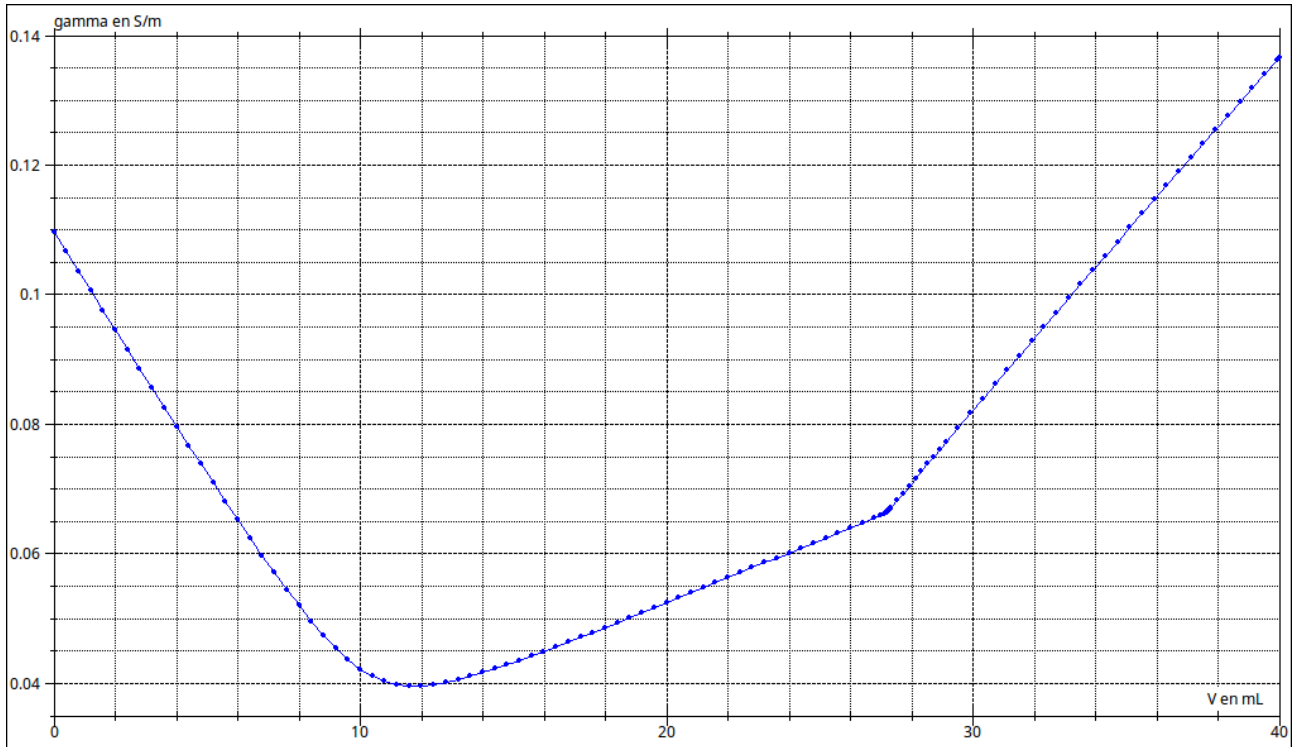
$$\gamma = A \cdot \frac{V_b}{V_a + V_b} + B$$

où A et B sont des constantes différentes dans les trois cas.

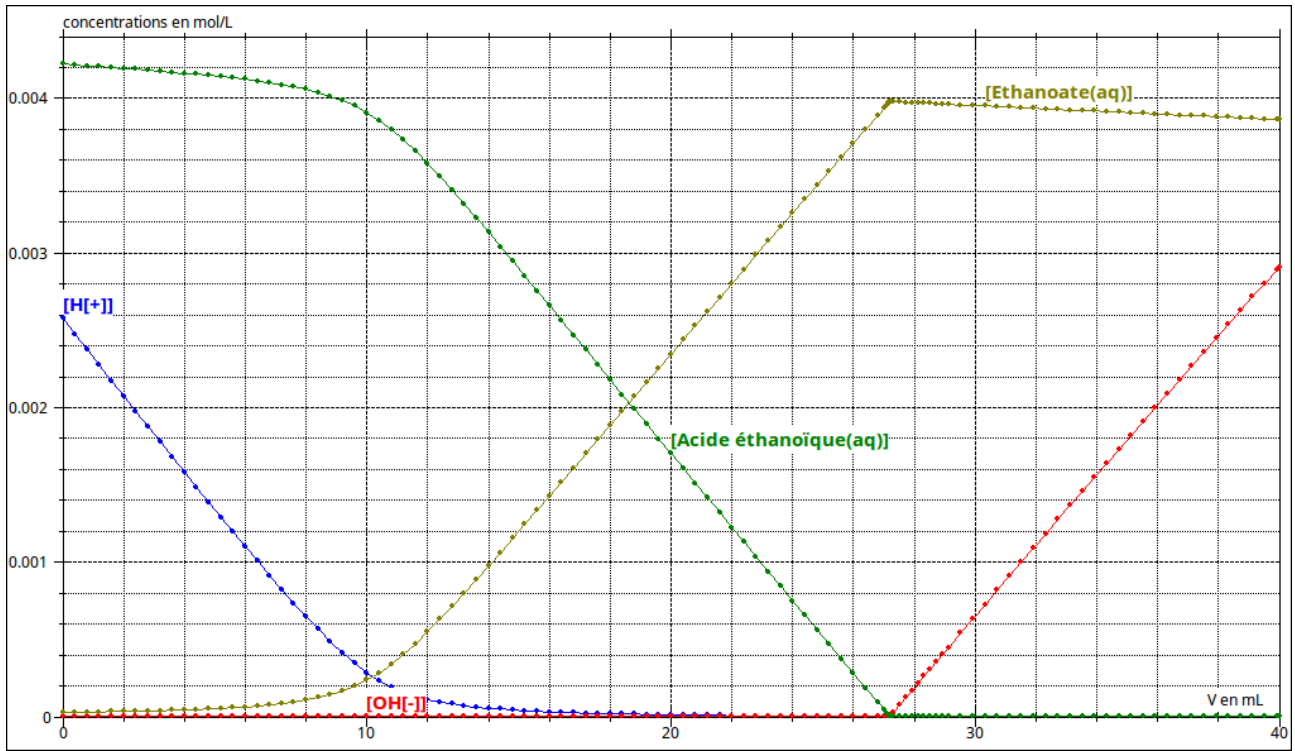
C'est là qu'apparaît un autre intérêt de la forte dilution évoquée déjà : si on choisit : $V_a \gg V_{E2}$, on peut négliger la variation de volume lors de l'ajout de la solution de soude en posant : $V_a + V_b \approx V_a$. Dans ces conditions, les expressions de la conductivité se simplifient ; dans les trois cas on peut écrire :

$$\gamma \approx A \cdot \frac{V_b}{V_a} + B$$

Dans les trois cas, on peut assimiler la branche d'hyperbole à un segment de droite, ce qui rends beaucoup plus précise la détermination graphique des volumes équivalents. Dans l'exemple choisi avec $V_a = 400\text{ml}$, on obtient la courbe suivante :



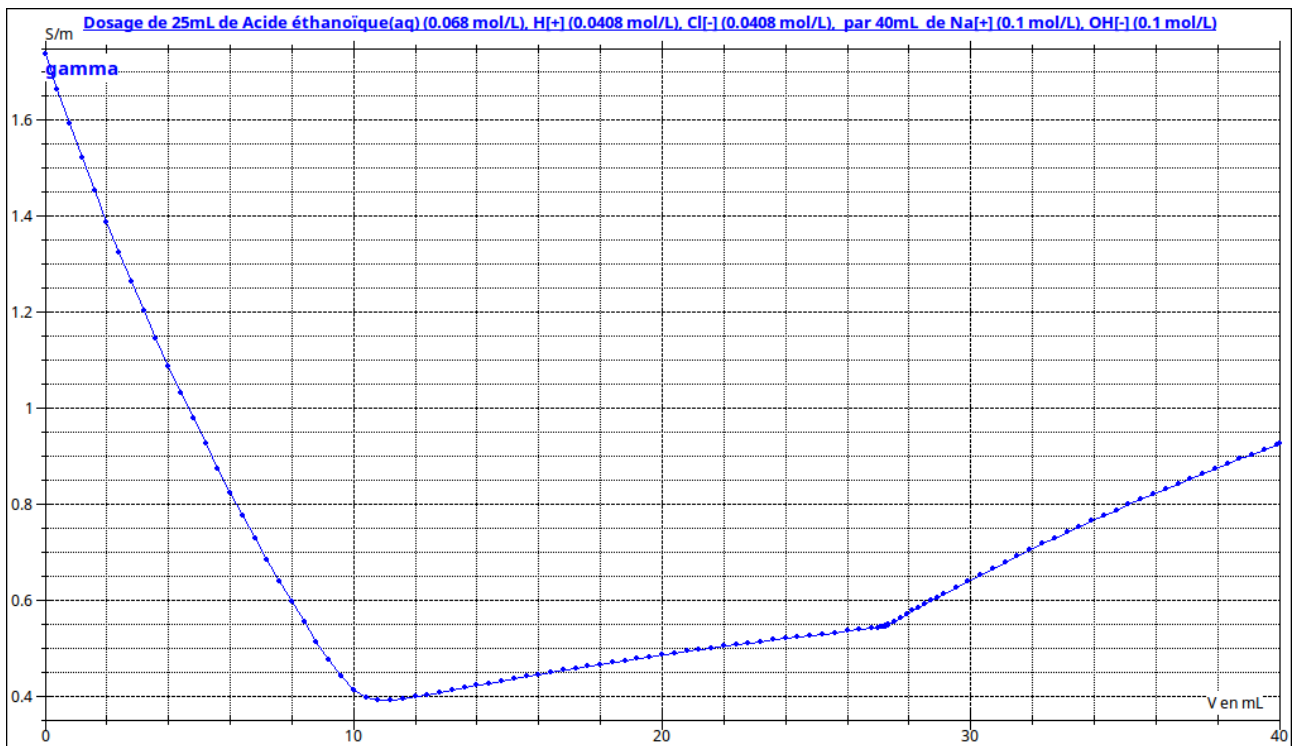
On obtient bien comme prévu un ensemble de trois segments de droite sauf au voisinage immédiat de la première équivalence. Cela s'explique par le fait que les deux réactions de titrage ne sont pas tout à fait successives : la réaction n°2 commence un peu avant que ne soit terminée la réaction n°1. Cela apparaît clairement sur la courbe ci-dessous où sont représentées les variations en fonction de V_b des différentes concentrations. On voit bien que la concentration en ions éthanoate commence à croître avant que la concentration en ions oxonium ne soit devenue totalement négligeable. On voit bien en revanche que la concentration en ions hydroxyde ne commence à croître qu'après la seconde équivalence. La faible diminution de la concentration en ions éthanoate après la seconde équivalence s'explique par la faible augmentation de volume due à l'ajout de la solution de soude.



Pour déterminer V_{E1} on trace la droite correspondant à la courbe pour $V_b < 8\text{ mL}$ ainsi que la droite correspondant à la courbe entre 12 mL et 26 mL ; l'abscisse de l'intersection nous donne V_{E1} . On obtient : $V_{E1} \approx 10,2\text{ mL}$, ce qui conduit à : $C_1 \approx 4,08 \cdot 10^{-2}\text{ mol/L}$.

La détermination de V_{E2} est plus simple. On obtient : $V_{E2} \approx 27,2\text{ mL}$, ce qui conduit à : $C_2 \approx 6,80 \cdot 10^{-2}\text{ mol/L}$.

Pour illustrer l'intérêt d'une forte dilution sur la détermination graphique des volumes équivalents, voici la courbe obtenue dans le cas : $V_a = V_O = 25\text{ mL}$, c'est à dire le cas sans ajout d'eau distillée. La détermination des volumes équivalent serait beaucoup plus difficile, voire impossible si le nombre de mesures est faible, puisque la courbe n'est pas assimilable à une succession de segments de droites.



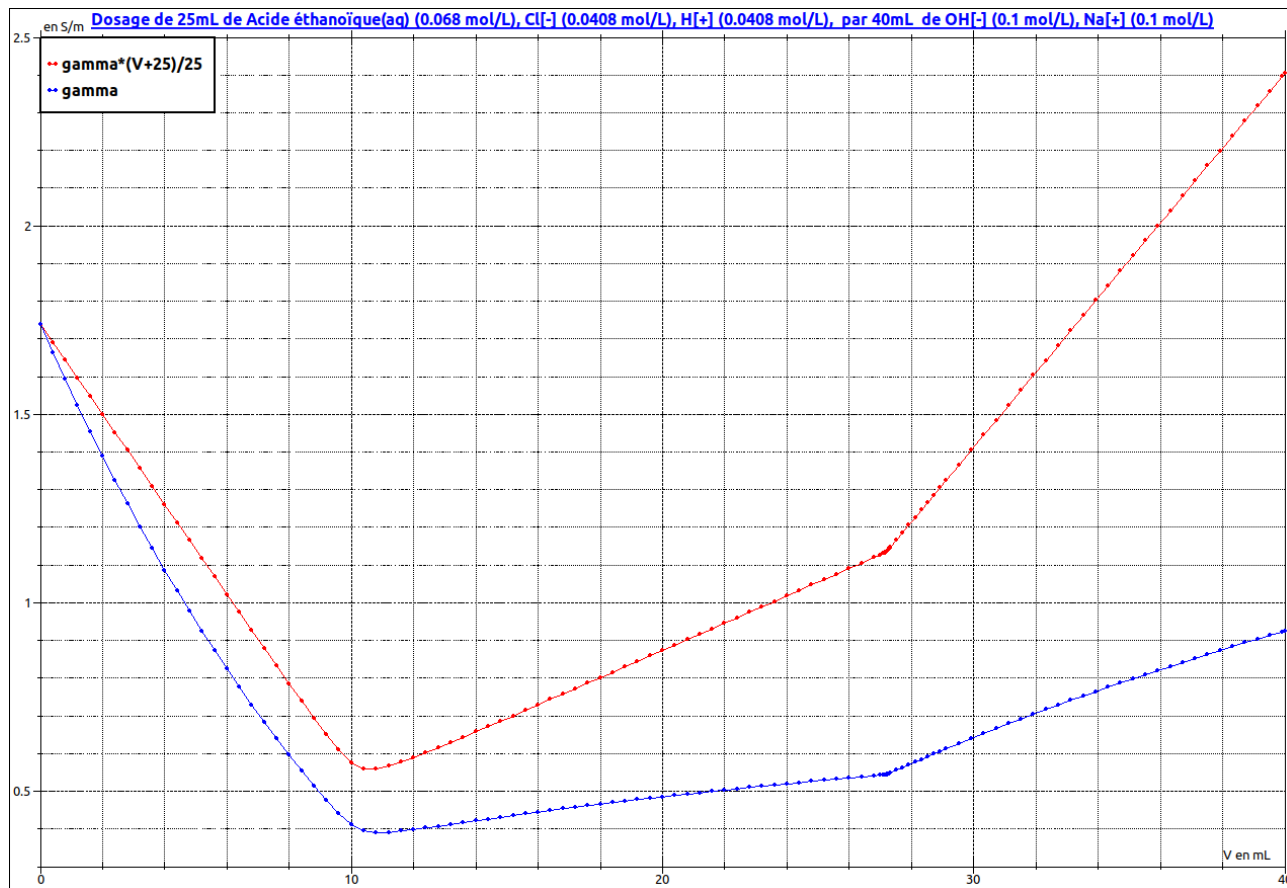
Une astuce est cependant possible pour éliminer cet inconvénient lié à la faible dilution, surtout lorsqu'on dispose d'un nombre faible de points de mesure. On définit alors une conductivité apparente :

$$\gamma' = \gamma \cdot \frac{V_a + V_b}{V_a}$$

En reprenant les différentes expressions précédentes de la conductivité, on remarque que, dans tous les cas, cette conductivité apparente a pour expression :

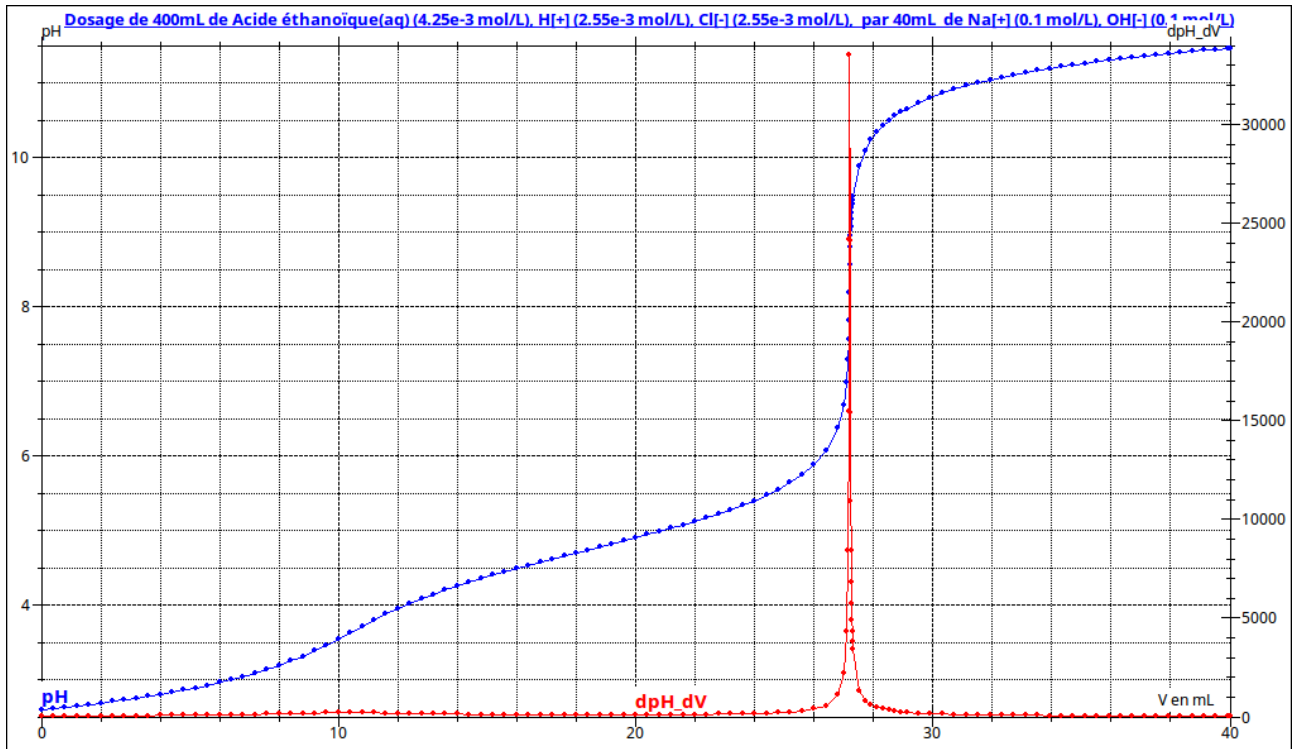
$$\gamma' = A \cdot \frac{V_b}{V_a} + B$$

Chaque portion de courbe est ainsi assimilable rigoureusement à un segment de droite, ce qui rend très précise la détermination des volumes équivalents. Pour illustrer cet intérêt, voici ci-dessous la courbe précédente (en bleu) ainsi que la courbe $\gamma' = f(V_b)$ (en rouge).

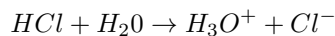


Étape n° 4 : dosage pH-métrique.

On s'intéresse maintenant aux variations du pH de la solution en fonction du volume de solution de soude ajoutée. On obtient la courbe ci-dessous. On trace également la courbe dérivée, représentant les variations de $\frac{d(pH)}{dV_b}$ en fonction de V_b .



Nous avons souligné en conductimétrie les avantages d'une forte dilution préalable de la solution acide. En pH-métrie, cette très forte dilution présente un inconvénient : le saut de pH correspondant à la première équivalence est très faible. Le maximum de la courbe dérivée correspondant est très "flou", rendant la détermination de V_{E1} très imprécise. Cela peut se comprendre aisément. Intéressons nous au pH de la solution acide avant tout ajout de soude ($V_b = 0$). Le pH de la solution est imposé par l'acide le plus fort : l'acide chlorhydrique qui est un acide fort résultant de la réaction totale du chlorure d'hydrogène sur l'eau :



La concentration en acide chlorhydrique dans la solution diluée est :

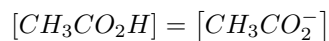
$$C_a = \frac{C_1 V_0}{V_a}$$

Les C_a moles par litre de HCl introduites produisent autant d'ions oxonium ; cela conduit à :

$$[H_3O^+] = C_a$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (C_a) = pC_a$$

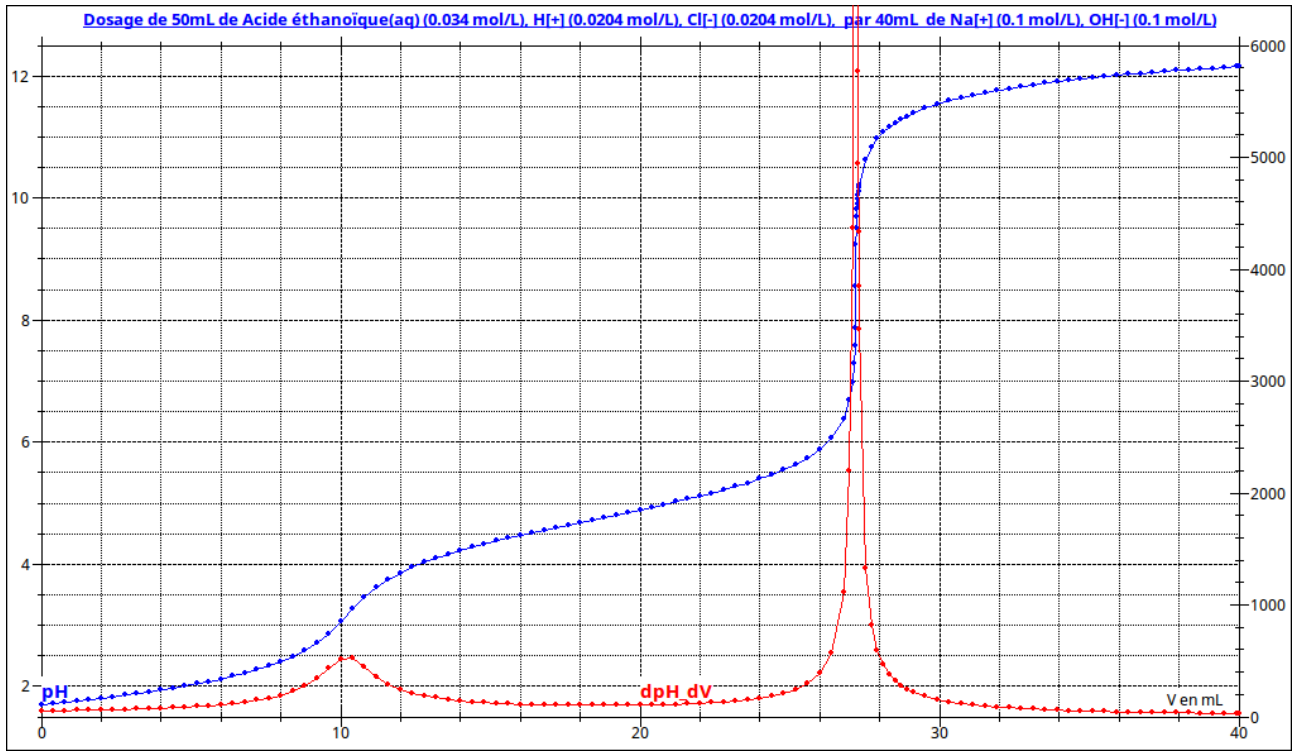
Nous le justifierons par un tableau d'avancement par la suite, à la seconde demie équivalence :



$$pH = pKa + \log \left(\frac{[CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} \right) = pKa$$

Le saut de pH à la première équivalence sera d'autant plus important que la différence ($pKa - pC_a$) sera grande. **Il ne faut donc pas trop diluer la solution acide avant le dosage.**

Pour la suite, nous allons donc nous contenter d'une dilution d'un facteur deux en choisissant $V_a = 2V_0 = 50mL$. Voici ci-dessous la courbe obtenue ainsi que la courbe dérivée.



Le premier saut de pH est maintenant nettement plus marqué, permettant une détermination graphique de V_{E1} . Le second saut de pH est beaucoup plus marqué. Il correspond à $V_b = V_{E2}$. Nous allons maintenant étudier cette courbe.

Situation n° 1 : $V_b = 0$. Cette situation vient d'être étudié. Elle conduit à :

$$pH = -\log(C_a) = -\log\left(\frac{C_1 V_0}{V_a}\right) = -\log\left(\frac{0,0408}{2}\right) \approx 1,7$$

Situation n° 2 : $0 < V_b < V_{E1}$. La quantité d'ions oxonium est donnée par le tableau d'évolution correspondant au dosage de l'acide chlorhydrique déjà étudié.

$$[H_3O^+] = \frac{C_1 V_0 - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

$$pH = -\log\left(\frac{C_1 V_0 - C_b V_b}{V_a + V_b}\right)$$

Situation n° 3 : $V_b = V_{E1} = 10,2 mL$. Il s'agit de la première équivalence. La réaction n° 1 est achevée. La solution est équivalente à une solution de chlorure de sodium et d'acide éthanoïque. Les ions chlorure et sodium étant sans influence sur le pH, celui-ci est le pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration :

$$C'_2 = \frac{C_2 V_0}{V_a + V_{E1}} = \frac{0,0680 \cdot 25}{50 + 10,2} \approx 0,0282 mol/L$$

La réaction prépondérante imposant le pH est la suivante :

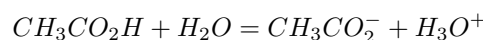


Tableau d'évolution en raisonnant directement sur les concentrations :

constituants	CH_3CO_2H	H_3O^+	$CH_3CO_2^-$
concentrations à l'équilibre	$C'_2 - h$	h	h

Le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre :

$$Q_r = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} = \frac{h^2}{C'_2 - h} = Ka = 10^{-4,8}$$

Puisque : $Ka \ll 1$, la réaction a un taux d'avancement très faible : $C'_2 - h \approx C'_2$
Soit :

$$h^2 \approx Ka \cdot C'_2$$

Passage aux logarithmes :

$$pH \approx \frac{1}{2} (pKa + pC'_2) \approx \frac{1}{2} (4,8 - \log(0,0282)) \approx 3,2$$

Remarque : la valeur du pH obtenue est inférieure à (pKa - 1). Avoir négligé la quantité d'ions éthanoate devant la quantité d'acide éthanoïque était bien correct.

Situation n° 4 : $V_{E1} < V_b < V_{E2}$. Les quantités ont été étudiées dans le tableau d'avancement correspondant au dosage de l'acide éthanoïque.

$$pH = pKa + \log \left(\frac{[CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} \right)$$

Pour une solution de volume donné, le rapport des concentrations est égal au rapport des quantités :

$$pH = pKa + \log \left(\frac{C_b (V_b - V_{E1})}{C_2 V_0 - C_b (V_b - V_{E1})} \right)$$

On peut s'intéresser au cas de la demie équivalence soit : $V_b = \frac{V_{E1} + V_{E2}}{2} = \frac{10,2 + 27,2}{2} = 18,7 mL$. Dans ce cas, d'après le tableau d'avancement, les quantités d'acide éthanoïque et d'ions éthanoate sont égales ; on obtient donc dans ce cas particulier : $pH = pKa$. La courbe permet donc une détermination du pKa ce que ne permet pas un dosage conductimétrique.

Situation n° 5 : $V_b = V_{E2} = 27,2 mL$. Il s'agit de la seconde équivalence. La solution est un mélange de chlorure de sodium et d'éthanoate de sodium. Les ions chlorure et sodium n'influençant pas le pH, celui-ci est celui d'une solution d'éthanoate de sodium de concentration :

$$C''_2 = \frac{C_2 V_0}{V_a + V_b} = \frac{0,0680 \cdot 25}{50 + 27,2} \approx 0,022 mol/L$$

Le pH est imposée par la réaction suivante :

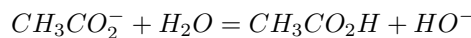


Tableau d'évolution en raisonnant directement sur les concentrations :

constituants	$CH_3CO_2^-$	HO^-	CH_3CO_2H
concentrations à l'équilibre	$C''_2 - oh$	oh	oh

Le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre :

$$Q_r = \frac{[HO^-][CH_3CO_2H]}{[CH_3CO_2^-]} = \frac{oh^2}{C''_2 - oh} = \frac{[HO^-][CH_3CO_2H][H_3O^+]}{[CH_3CO_2^-][H_3O^+]} = \frac{Ke}{Ka} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,8}} = 10^{-9,2}$$

Cette constante étant très inférieure à l'unité. On peut poser : $C''_2 - oh \approx C''_2$

$$oh^2 \approx C''_2 \frac{Ke}{Ka}$$

Passage aux logarithmes :

$$pOH = -\log [HO^-] \approx \frac{1}{2} (pKe - pKa + pC''_2)$$

$$pH = pKe - pOH$$

$$pH \approx \frac{1}{2} (pKe + pKa - pC''_2) = \frac{1}{2} [14 + 4,8 + \log(0,022)] \approx 8,6$$

Remarque : le pH obtenu est très supérieur au pKa ; avoir négligé la concentration en acide éthanoïque devant celle en ions éthanoate était donc justifié.

Situation n° 6 : $V_b > V_{E2}$. Le pH est imposée par la présence de la soude versée après la seconde équivalence. Le tableau d'avancement déjà étudié nous indique la quantité d'ion hydroxyde. On en déduit la concentration :

$$[HO^-] = \frac{C_b (V_b - V_{E2})}{V_a + V_b}$$

$$pH = pKe - pOH = 14 + \log \left[\frac{C_b (V_b - V_{E2})}{V_a + V_b} \right]$$

Étape n° 5 : méthode de GRAN.

La détermination des volumes équivalents à partir de la courbe $pH = f(V_b)$ nécessite le tracé de la courbe dérivée qui, pour être précise, nécessite un nombre de points de mesure important autour des volumes équivalents. La méthode de Gran exploite les mesures faites avant l'équivalence.

Remarque : la méthode dite "des tangentes", autrefois enseignée par quelques professeurs, est dans presque tous les cas, fautive sur le plan théorique et conduit, de toutes façons, à une détermination moins précise que le simple coup d'œil sur le changement de concavité de la courbe. Elle est donc à proscrire.

Détermination de V_{E1} par la méthode de Gran.

Il s'agit d'exploiter le tableau d'avancement correspondant au dosage de l'acide chlorhydrique pour les valeurs de V_b où il est le plus précis, c'est à dire pour : $0 < V_b < 0,9V_{E1}$. Nous avons en effet expliqué que, trop près de l'équivalence, la réaction de l'acide éthanoïque sur la soude n'était pas tout à fait d'influence négligeable. On peut alors écrire :

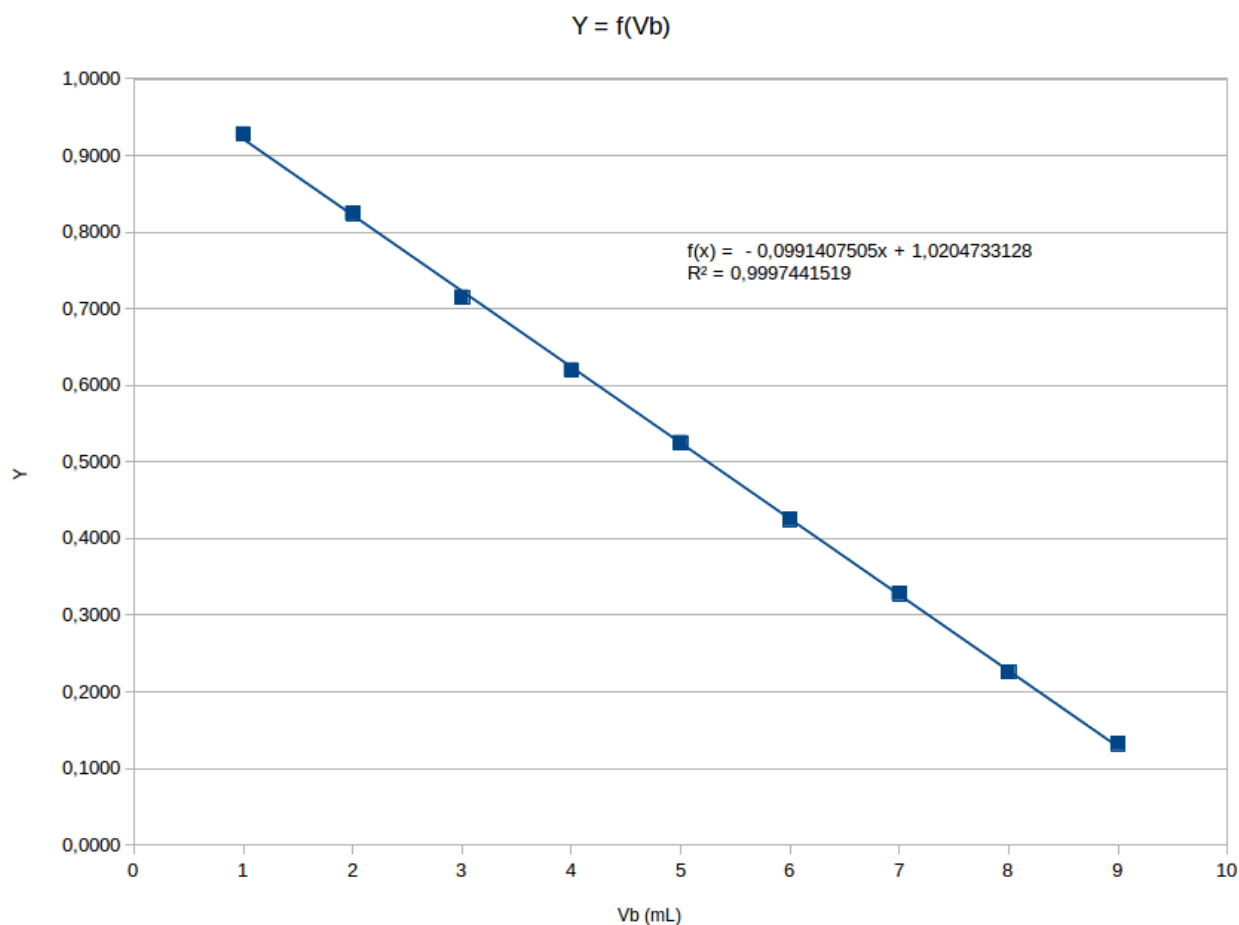
$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = \frac{C_1V_0 - C_bV_b}{V_a + V_b}$$

Soit :

$$Y = (V_a + V_b) 10^{-pH} = -C_bV_b + C_1V_0$$

Il s'agit donc de représenter graphiquement les variations de Y en fonction de V_b . On obtient une droite qui coupe l'axe des abscisses pour $V_b = \frac{C_1V_0}{C_b}$ soit pour $V_b = V_{E1}$. La méthode est rapide si on dispose d'un tableau.

V_b (mL)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	1,74	1,80	1,87	1,94	2,02	2,12	2,24	2,41	2,65
Y	0,9280	0,8241	0,7150	0,6200	0,5252	0,4248	0,3280	0,2256	0,1321



Les points expérimentaux sont correctement alignés comme le prouve la valeur très proche de l'unité du carré du coefficient de corrélation. On retrouve bien (à 0,9% près) la valeur C_b comme coefficient directeur. L'équation de la droite de tendance permet d'obtenir une valeur de V_{E1} :

$$V_{E1} = \frac{1,020473}{0,099744} \approx 10,23mL$$

Cette valeur est cohérente avec celle obtenue par conductimétrie.

Déterminations de V_{E2} et du pK_a par la méthode de Gran.

Il s'agit d'exploiter le tableau d'avancement correspondant au dosage de l'acide éthanoïque pour les valeurs de V_b où il est le plus précis, c'est à dire pour : $1,1V_{E1} < V_b < 0,9V_{E2}$.

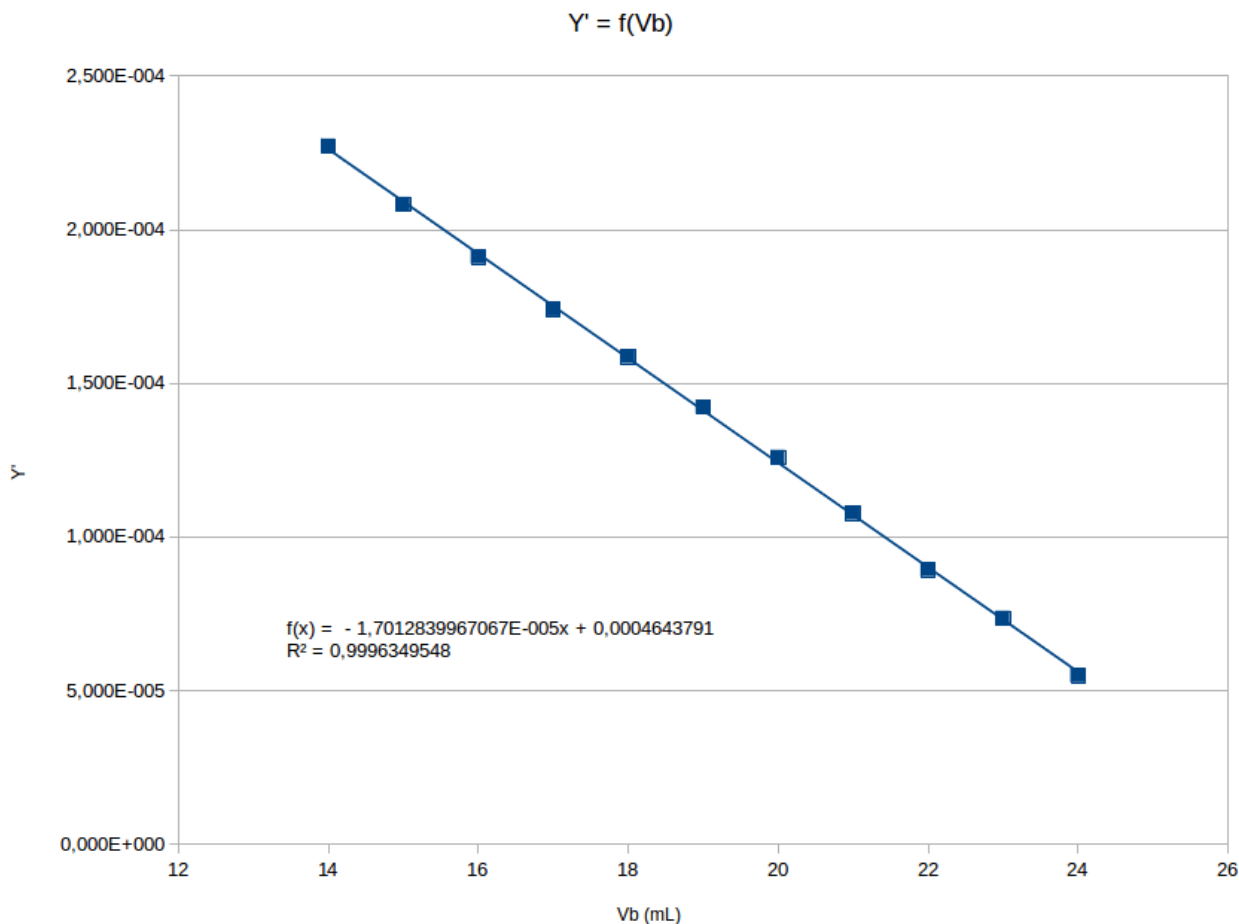
Dans ce domaine de valeurs :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} = 10^{-pH} \cdot \frac{C_b(V_b - V_{E1})}{C_2V_0 - C_b(V_b - V_{E1})}$$

$$Y' = (V_b - V_{E1}) 10^{-pH} = \frac{K_a}{C_b} [C_2V_0 - C_b(V_b - V_{E1})] = -K_a \cdot V_b + \frac{K_a}{C_b} (C_2V_0 + C_bV_{E1})$$

Il s'agit donc de représenter en fonction de V_b les variations de Y' . Nous allons obtenir une droite de coefficient directeur K_a qui va couper l'axe des abscisses en $V_b = V_{E1} + \frac{C_2V_0}{C_b} = V_{E2}$.

$V_b(mL)$	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
pH	4,22	4,36	4,48	4,59	4,69	4,79	4,89	5,00	5,12	5,24	5,40
Y' ($\times 10^{-4}$)	2,272	2,082	1,911	1,740	1,586	1,422	1,259	1,077	0,8928	0,7348	0,5482



Les points expérimentaux sont bien alignés comme le montre la valeur très proche de l'unité du carré du coefficient de corrélation. Le coefficient directeur permet d'obtenir le pK_a :

$$pK_a = -\log(1,701284 \cdot 10^{-5}) \approx 4,77$$

Le volume de soude versé à la seconde équivalence est :

$$V_{E2} = \frac{4,643791 \cdot 10^{-4}}{1,701284 \cdot 10^{-5}} \approx 27,30mL$$

Là encore, les résultats sont cohérents avec ceux obtenus précédemment.

[retour à la page principale](#)