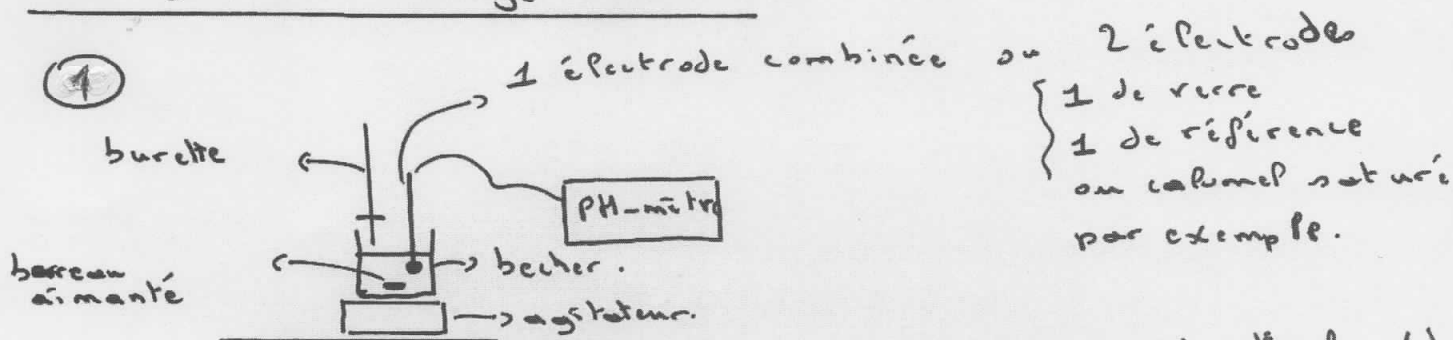


Dosage d'un mélange d'acides.



② on mesure avant tout une différence de potentiel U
 $U = a \text{ pH} + b.$

L'étalonnage permet de régler a et b afin de lire la bonne valeur de pH.

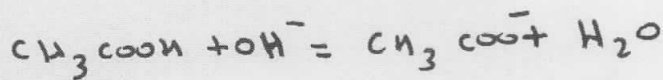
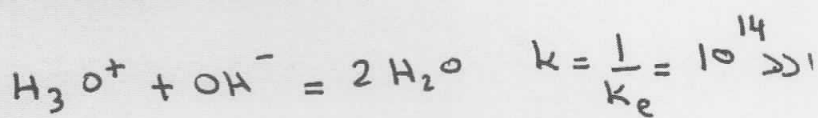
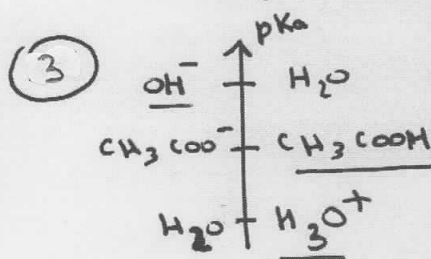
on règle d'abord b (ordonnée à l'origine) avec la

Solution tampon $\text{pH} = 7.$

puis on règle a (la pente) avec une solution

tampon $\text{pH} = 4$ ou 10 en fonction du dosage.

HCl est recensé sous la forme H_3O^+



$$K = \frac{K_a}{K_e} = 10^{9,2} \gg 1$$

④ 1^{re} équivalence: $n_{\text{OH}^-} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$

$$C_B V_{E_1} = C_1 V_0$$

2^{ème} équivalence $n_{\text{OH}^-} = n_{\text{H}_3\text{O}^+} + n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$

$$C_B V_{E_2} = (C_1 + C_2) V_0$$

$$C_1 = \frac{C_B V_{E_1}}{V_0} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$C_2 = \frac{C_B V_{E_2}}{V_0} - C_1 = 7,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

⑤ $\text{pH} = \text{pKa}$ à la 2^{ème} $\frac{1}{2}$ équivalence $= \frac{C_B}{V_0} (V_{E_2} - V_{E_1})$

pour $V = \frac{27,6 + 10}{2} = 18,8 \text{ mL}$, on lit $\text{pH} = \text{pKa} = 4,8$

⑥
$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$$

$t=0$
$$\frac{C_1 V_0}{2V_0 + V} \quad \frac{C_B V}{2V_0 + V}$$

t
$$\frac{C_1 V_0 - C_B V}{2V_0 + V} \quad \varepsilon$$

} En mol.L⁻¹
avant équivalence,
il y a excès de H₃O⁺

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_1 V_0 - C_B V}{2V_0 + V} = 10^{-\text{pH}}$$

⑦
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad , \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$\Rightarrow -(2V_0 + V) \cdot 10^{-\text{pH}} = C_1 V_0 - C_B V$$

$$= C_B V_{E1} - C_B V$$

$$= \frac{C_B (V_{E1} - V)}{}$$

La droite coupe bien l'axe des abscisses pour $V = V_{E1}$
La pente représente la concentration de la sonde ($-C_B$)

⑧ on trouve $V_{E1} = 10,3 \text{ mL}$ $C_1 = 4,1 \text{ mol.L}^{-1}$

⑨
$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$$

$t=0$
$$\frac{C_2 V_0}{2V_0 + V} \quad \frac{C_B V - C_1 V_0}{2V_0 + V}$$

t
$$\frac{C_2 V_0 - C_B (V - V_{E1})}{2V_0 + V} \quad \varepsilon' \quad \frac{C_B (V - V_{E1})}{2V_0 + V}$$

} mol.L⁻¹

or
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_2 V_0 - C_B (V - V_{E1})}{C_B (V - V_{E1})}$$

⑩
$$10^{-\text{pH}} V' = \frac{K_a}{C_B} (C_2 V_0 - C_B V')$$

$$10^{-\text{pH}} \cdot V' = K_a [(V_{E2} - V_{E1}) - V']$$

La droite coupe l'axe des abscisses
pour $V' = V_{E2} - V_{E1}$

⑪ on trouve $V' = V_{E2} - V_{E1} = 17,6 \text{ mL}$

$$\Rightarrow C_2 = \underline{7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

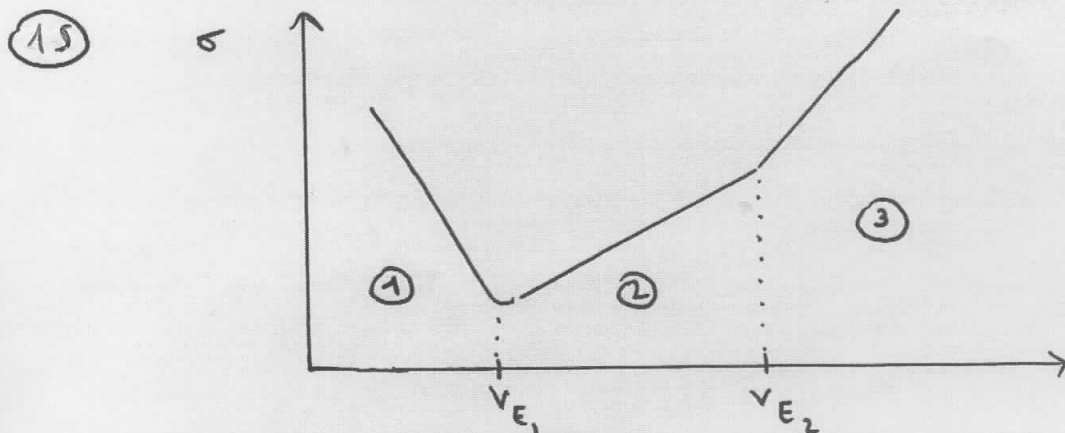
(12) La 1^{re} équivalence est plus précise (saut de pH très faible).
Il n'y a pas non plus besoin de multiplier les points autour
de l'équivalence.

(13) La pente de la droite est $p = -K_a$

$$p = \frac{-2 \cdot 10^{-4}}{17,6 - 7} = -2,6 \cdot 10^{-5} \quad \underline{pK_a = 4,6.}$$

(14) on détermine les intersections des portions de courbes

$$\begin{cases} V_{E_1} = 10 \text{ mL} \\ V_{E_2} = 27,7 \text{ mL} \end{cases} \quad \begin{cases} C_1 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ C_2 = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

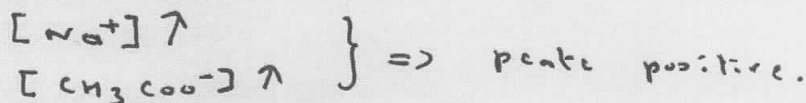


(1) $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$ avant équivalence.

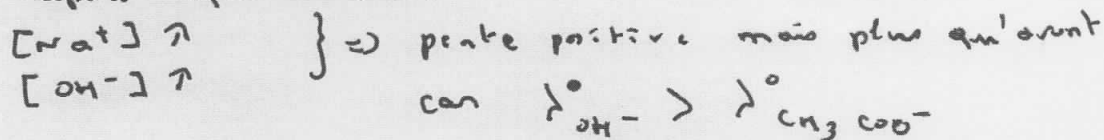


$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ > \lambda_{\text{Na}^+}^\circ \Rightarrow$ pente négative.

(2) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ avant équivalence.



(3) idem après équivalence.



(16) avec V_0 important, on évite l'effet dilution,
on peut suivre σ directement et non pas $\sigma \cdot V_{\text{total}}$

(17) La méthode est plus précise quand les sauts de pH
sont peu importants.

Il n'y a pas non plus obligation de multiplier les
mesures autour de l'équivalence.