

Mise en évidence expérimentale de la linéarité cachée dans les dosages

par J.-C. BÉQUET et Ph. JULIARD
L.T.E.G. H. Brisson
25, avenue H. Brisson - 18103 Vierzon

«On nous cache tout, on nous dit rien» J. Dutronc.

1. BUT DE L'ARTICLE

L'étude expérimentale des dosages, quel que soit le type de réaction mise en jeu (acido-basique, précipitation, oxydoréduction), conduit à relever, en fonction du volume v de solution titrante versée, la variation d'une grandeur logarithmique :

- $\text{pH} = -\log (\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+}) \approx -\log (\text{H}_3\text{O}^+)$ pour un dosage acido-basique,
- $\text{pAg} = -\log [\text{Ag}^+]$ pour un dosage par précipitation faisant intervenir des ions Ag^+ ,
- E potentiel d'électrode (qui varie également logarithmiquement cf. relation de Nernst) pour un dosage par oxydoréduction.

Les courbes que nous faisons alors tracer à nos élèves (pH , pAg ou E en fonction de v) ne mettent pas en évidence, à notre avis, le phénomène essentiel se produisant au cours du dosage :

- avant le point d'équivalence l'espèce titrée disparaît progressivement et en général la quantité de matière restante de l'espèce titrée est une fonction linéaire décroissante de v ,
- au point d'équivalence cette quantité de matière est devenue pratiquement nulle : le dosage proprement dit est terminé,
- après le point d'équivalence la quantité de matière de l'espèce titrée ne varie pour ainsi dire plus ; si malgré tout on poursuit l'apport de solution titrante c'est pour pouvoir repérer le point d'équivalence car la grandeur logarithmique varie en général très rapidement autour de ce point.

Nous proposons de montrer comment à partir des grandeurs habituellement relevées en cours de dosage on peut mettre en évidence la quasi-linéarité de celui-ci et ceci quelque soit le type de dosage étudié. Pour toutes les expériences étudiées les mesures ont été faites manuellement et ont été exploitées avec le logiciel REGRESSI qui a permis :

- de confronter des résultats expérimentaux à des modèles théoriques,
- de faire les calculs nécessaires à la mise en évidence des aspects linéaires des dosages étudiés.

Exemples de dosages acido basiques

1. PREMIER EXEMPLE : DOSAGE D'UNE SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE PAR UNE SOLUTION DE SOUDE

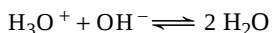
Le dosage étudié est classique : dosage d'un volume $v_0 = 20,0$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration c_0 (environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) par une solution de soude de concentration $c = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

On a ajouté aux 20 mL de la solution d'acide, 20 mL d'eau distillée pour être sûr que l'électrode de mesure du pH trempe correctement.

On relève les valeurs du pH en fonction du volume v de solution de soude versé.

1.1. Étude théorique du dosage

La réaction de dosage :



apour constanted'équilibre $1/K_E \approx 10^{+14}$; elle est donc pratiquement totale et on la considérera comme telle dans la suite.

On pose :

- $n_0 = c_0 v_0$: la quantité de matière en ions H_3O^+ dans le bécher avant toute réaction,
- $n = c v$: la quantité de matière en ions OH^- versée dans le bécher.

Au point d'équivalence : $n = n_0$; ceci permet de définir le volume v_E à verser pour atteindre ce point : $c v_E = c_0 v_0$.

Pour la suite on écrira : $n_0 = c_0 v_0 = c v_E$.

On aura ainsi :

- avant le point d'équivalence : $n < n_0$; c'est donc OH^- qui limite la réaction de dosage,
- après le point d'équivalence : $n > n_0$; c'est donc H_3O^+ qui limite cette fois la réaction.

On peut alors dresser la tableau ci-dessous :

	H_3O^+	OH^-
Avant toute réaction	$n_0 = c v_E$	$n = c v$
Réaction de dosage	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	
Après réaction de dosage et avant le point d'équivalence	$n_0 - n = c (v_E - v)$	0
Après réaction de dosage et après le point d'équivalence	0	$n - n_0 = c (v - v_E)$

Avant le point d'équivalence

La réaction d'autoprotolyse de l'eau amène le système à l'équilibre mais on considère qu'elle ne modifie pratiquement pas la concentration en ions H_3O^+ ;

on a ainsi : $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx c (v_E - v)/V$

(V volume total de la solution dans le bécher : $V = (40 + v)$ en mL).

On peut ainsi exprimer le pH :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \approx \text{pc} - \log [(v_E - v)/V]$$

Après le point d'équivalence

La réaction d'autoprotolyse de l'eau assurant le retour à l'équilibre ne modifie pratiquement pas la concentration en ions OH^- restants ;

on a donc : $[\text{OH}^-] \approx c (v - v_E)/V$

et $\text{pH} = \text{pK}_E - \text{pOH} \approx \text{pK}_E - \text{pc} + \log [(v - v_E)/V]$

1.2. Modélisation des points expérimentaux par une courbe analytique $\text{pH} = f(v)$

Principe d'une modélisation avec REGRESSI

On rentre tout d'abord les valeurs des couples expérimentaux pH et v .

On définit un ou plusieurs intervalles d'étude et, pour chacun d'entre eux, l'expression analytique $\text{pH} = f(v)$ issue d'une étude théorique préalable.

Cette expression fait intervenir des paramètres et éventuellement des constantes :

- les valeurs numériques des constantes sont données par l'utilisateur,
- les valeurs numériques des paramètres sont calculées par le logiciel de telle sorte que la courbe analytique s'ajuste au plus près des points expérimentaux (régression non linéaire).

L'utilisateur doit **initialiser** les paramètres pour que le logiciel puisse démarrer le calcul à l'issue duquel il donne les valeurs optimisées des paramètres ainsi qu'un écart relatif moyen entre les points expérimentaux et les points calculés.

Application au cas étudié

L'expression analytique prend des formes différentes avant et après le point d'équivalence : on pourrait donc travailler sur deux intervalles mais on dispose de la fonction conditionnelle «if» qui permet la modélisation en utilisant un seul intervalle :

$$\text{pH} = \text{if} \left(v < v_E, \text{pc} - \log \left((v_E - v) / (40 + v) \right), \right.$$

$$\left. \text{pK}_E - \text{pc} + \log \left((v - v_E) / (40 + v) \right) \right);$$

si la condition $v < v_E$ est vérifiée, le logiciel utilise l'expression $\left[\text{pc} - \log \left((v_E - v) / (40 + v) \right) \right]$ pour le calcul de pH , sinon il utilise l'autre.

pc et pK_E sont définies comme des constantes ($\text{pc} = 1$ et $\text{pK}_E = 14$) afin que REGRESSI ne cherche pas à les ajuster ; le paramètre v_E est initialisé en observant la courbe expérimentale.

Résultats : $v_E = 20,0 \text{ mL}$; écart relatif moyen inférieur à 1 %.

Remarque : Sur la figure 1, on trouvera :

- les couples de points **expérimentaux**,
- la courbe analytique $\text{pH} = f(v)$.

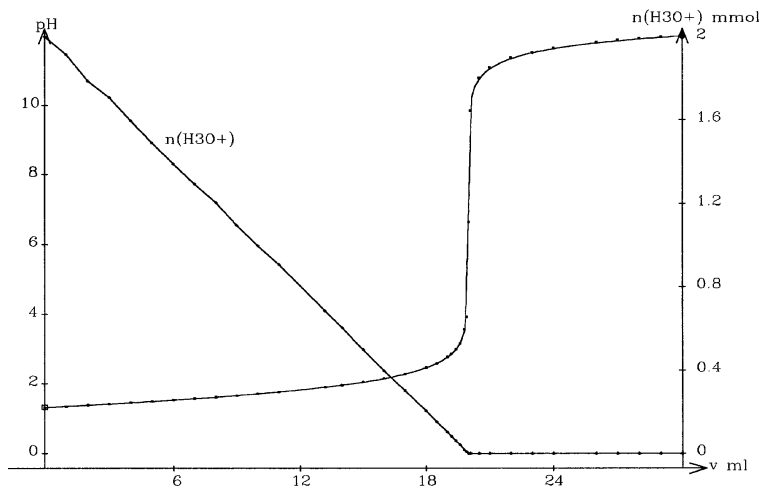


Figure 1

On constate que cette courbe passe effectivement très près des points expérimentaux comme le laissait prévoir le très faible écart relatif moyen.

Exploitation immédiate

La valeur de v_E permet d'obtenir c_0 et n_0 :

$$c_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1} ; \quad n_0 = c_0 v_0 = 2,00 \text{ mmol.}$$

1.3. Mise en évidence expérimentale de la linéarité du dosage : évolution de la quantité de matière en ions H_3O^+

Une façon de mettre en évidence la quasi linéarité du dosage est de faire calculer et représenter par le logiciel la quantité de matière en ions H_3O^+ restants dans le bécher :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = (40 + v) \cdot 10^{-\text{pH}}.$$

Dans cette expression, v et pH sont les valeurs **relevées** au cours du dosage. La figure 1 montre les points expérimentaux $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ en fonction de v reliés entre eux par des segments et met bien en évidence

le caractère quasi-linéaire du dosage : disparition progressive de H_3O^+ jusqu'au point d'équivalence.

Remarque : On pourrait modéliser $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ sous la forme analytique $k \cdot (v_E - v)$ sur l'intervalle où il décroît et retrouver ainsi une valeur de v_E compatible avec celle issue de la première modélisation.

2. DEUXIÈME EXEMPLE : DOSAGE DIRECT D'UNE SOLUTION D'AMMONIAQUE PAR UNE SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE

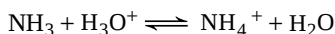
On dose un volume $v_0 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniaque de concentration c_0 (environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) par la solution d'acide chlorhydrique titrée précédemment ($c = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$).

On a ajouté aux $20,0 \text{ mL}$ de la solution d'ammoniaque $20,0 \text{ mL}$ d'eau distillée.

On relève les valeurs du pH en fonction du volume v de solution d'acide chlorhydrique versé.

2.1. Étude théorique du dosage

La réaction de dosage :



a pour constante d'équilibre $1/K_A \approx 10^{+9,2}$; elle est donc pratiquement totale et on la considérera comme telle dans la suite.

On pose :

– $n_0 = c_0 v_0$: la quantité de matière de NH_3 dans le bécher avant toute réaction ;

– $n = c v$: la quantité de matière en ions H_3O^+ versée dans le bécher.

Au point d'équivalence : $n = n_0$; ceci permet de définir le volume v_E à verser pour atteindre ce point : $c v_E = c_0 v_0$.

Pour la suite on écrira : $n_0 = c_0 v_0 = c v_E$.

On aura ainsi :

– avant le point d'équivalence : $n < n_0$; c'est donc H_3O^+ qui limite la réaction de dosage,

– après le point d'équivalence : $n > n_0$; c'est donc NH_3 qui limite cette fois la réaction.

On peut alors dresser le tableau ci-dessous :

	NH_3	H_3O^+	NH_4^+
Avant toute réaction	$n_0 = c v_E$	$n = c v$	0
Réaction de dosage	$\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$		
Après réaction de dosage et avant le point d'équivalence	$n_0 - n = c (v_E - v)$	0	$n = c v$
Après réaction de dosage et après le point d'équivalence	0	$n - n_0 = c (v - v_E)$	$n_0 = c v_E$

Avant le point d'équivalence

La réaction se produisant entre le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et l'eau amène le système à l'équilibre mais on considère qu'elle ne modifie pratiquement pas les concentrations des espèces NH_3 et NH_4^+ ;

on a ainsi : $[\text{NH}_3] \approx c (v_E - v)/V$ et $[\text{NH}_4^+] \approx c v/V$

(V désigne le volume total de la solution dans le bécher : $V = (40 + v)$ en mL).

A l'équilibre le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ doit vérifier :

$$[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{NH}_4^+] = K_A$$

ce qui permet de calculer le pH :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] \approx \text{p}K_A + \log (v_E/v - 1) .$$

Remarque : Cette expression suppose que le dosage a effectivement commencé : $v \neq 0$ mL.

Après le point d'équivalence

Les réactions assurant le retour à l'équilibre modifient peu la concentration en ions H_3O^+ restants ;

on a donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx c (v - v_E)/V$ et $\text{pH} \approx \text{p}c - \log [(v - v_E)/V]$.

2.2. Modélisation des points expérimentaux par une courbe analytique $\text{pH} = f(v)$

Après avoir rentré les valeurs relevées on procède à la modélisation de la courbe $\text{pH} = f(v)$ sous la forme :

$$\text{pH} = \text{if} \left(v < v_E, \text{p}K_A + \log(v_E/v - 1), \text{p}c - \log((v - v_E)/(40 + v)) \right);$$

Le calcul fournit les valeurs de v_E et de $\text{p}K_A$ s'ajustant le mieux aux valeurs expérimentales : $v_E = 19,70 \text{ mL}$; $\text{p}K_A = 9,30$; l'écart relatif moyen entre les valeurs expérimentales et les valeurs du modèle est inférieur à 1 % : on peut donc considérer cette modélisation comme satisfaisante.

On trouvera figure 2 les points expérimentaux et la courbe modélisée superposés.

La connaissance de v_E permet le calcul de c_0 et n_0 :

$$c_0 = c v_E/v_0 = 9,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ; \quad n_0 = c_0 v_0 = 1,97 \text{ mmol.}$$

2.3. Mise en évidence expérimentale de la linéarité du dosage : évolution des fractions molaires de NH_4^+ et de NH_3

Une première façon de mettre en évidence la quasi linéarité du dosage est de faire calculer et représenter les fractions molaires de NH_4^+ et de NH_3 définies par :

$$\alpha \text{NH}_4^+ = [\text{NH}_4^+]/([\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3])$$

et

$$\alpha \text{NH}_3 = 1 - \alpha \text{NH}_4^+.$$

En tenant compte de la condition d'équilibre vérifiée par le couple on peut exprimer ces fractions molaires en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ et K_A : $\alpha \text{NH}_4^+ = h/(h + K_A)$; pH a été mesuré et K_A déterminée par modélisation.

Sur la figure 2 sont reportées :

- la courbe $\text{pH} = f(v)$ modélisée,
- les variations des fractions molaires de NH_4^+ et NH_3 en fonction de v .

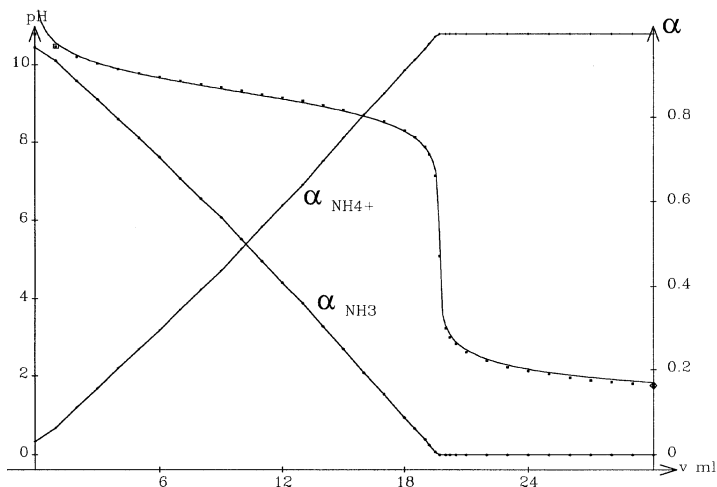


Figure 2

Ces dernières courbes mettent bien en évidence le caractère quasi-linéaire du dosage : disparition progressive de NH_3 jusqu'au point d'équivalence et remplacement par NH_4^+ . L'écart initial à la linéarité ($\alpha_{\text{NH}_3} \neq 1$ pour $v = 0$ mL) est dû à la protolyse partielle de NH_3 par l'eau.

Remarque : Une autre façon de mettre en évidence la quasi-linéarité du dosage serait de calculer les quantités de matière respectives de NH_3 et NH_4^+ dans le bécher et d'en suivre l'évolution en fonction de v :

$$n(\text{NH}_3) = n_0 \cdot \alpha_{\text{NH}_3} \quad \text{et} \quad n(\text{NH}_4^+) = n_0 - n(\text{NH}_3).$$

Les courbes ainsi obtenues sont évidemment identiques aux précédentes.

3. TROISIÈME EXEMPLE : DOSAGE EN RETOUR D'UNE SOLUTION D'AMMONIAQUE

Dans le bécher on mélange initialement :

- $v_1 = 10,0$ mL d'une solution d'ammoniaque environ $c_1 \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$,
- $v_2 = 20,0$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique $c_2 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$,
- $10,0$ mL d'eau.

Avant toute réaction on a donc dans le bécher :

- $n_1 = c_1 v_1 \approx 1$ millimole de NH_3 ,
- $n_2 = c_2 v_2 = 2,00$ millimoles de H_3O^+ .

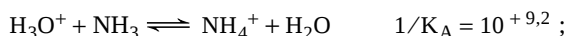
On dose par une solution de soude de concentration

$$c = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}.$$

3.1. Étude théorique du dosage

Réaction initiale

La solution d'acide chlorhydrique réagit avec la solution d'ammoniaque suivant :



cette réaction étant quantitative et H_3O^+ étant en excès, on obtient un mélange constitué par :

- $(n_2 - n_1) \approx 1$ millimole de l'acide fort H_3O^+ ,
- $n_1 \approx 1$ millimole de l'acide faible NH_4^+ .

Réactions de dosage

Les deux acides seront dosés successivement selon les réactions :

- $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} \quad 1/K_E = 10^{+14},$
- $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad 1/K_B = 10^{+4,8}.$

Comme précédemment ces réactions seront considérées comme totales.

Relations d'équivalence

Premier point d'équivalence : $n = n_2 - n_1$ soit $cv_{E1} = n_2 - n_1$. On a dosé H_3O^+ .

Second point d'équivalence : $n = (n_2 - n_1) + n_1 = n_2$ soit $cv_{E2} = n_2$. On a dosé H_3O^+ et NH_4^+ .

On peut alors dresser le tableau ci-dessous :

	H_3O^+	NH_4^+	OH^-	NH_3
Après réaction initiale	$n_2 - n_1 = c \cdot v_{E1}$	$n_1 = c (v_{E2} - v_{E1})$	$n = cv$	0
Réaction de dosage jusqu'à v_{E1} $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$				
Après réaction de dosage jusqu'à v_{E1}	$n_2 - n_1 - n = c \cdot (v_{E1} - v)$	$n_1 = c (v_{E2} - v_{E1})$	0	0
Réaction de dosage après v_{E1} $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$ puis $\text{OH}^- + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$				
Après réactions de dosage et avant v_{E2}	0	$n_1 - [n - (n_2 - n_1)] = n_2 - n = c (v_{E2} - v)$	0	$n - (n_2 - n_1) = c (v - v_{E1})$
Après réactions de dosage et après v_{E2}	0	0	$n - (n_2 - n_1) - n_1 = n - n_2 = c (v - v_{E2})$	n_1

- si $v < v_{E1}$: $\text{pH} \approx \text{pc} - \log \left((v_{E1} - v)/(40 + v) \right)$,
- si $v_{E1} < v < v_{E2}$: $\text{pH} \approx \text{pK}_A + \log \left((v - v_{E1})/(v_{E2} - v) \right)$,
- si $v > v_{E2}$: $\text{pH} \approx \text{pK}_E - \text{pc} + \log \left((v - v_{E2})/(40 + v) \right)$.

3.2. Modélisation des points expérimentaux par une courbe analytique $\text{pH} = f(v)$

En utilisant des «if» imbriqués on peut effectuer la modélisation sur un intervalle unique entre le premier et le dernier point.

$$\begin{aligned} \text{pH} = & \text{if} \left(v < v_{E1}, \text{pc} - \log \left((v_{E1} - v)/(40 + v) \right), \right. \\ & \text{if} \left(v < v_{E2}, \text{pK}_A + \log \left((v - v_{E1})/(v_{E2} - v) \right), \right. \\ & \left. \left. \text{pK}_E - \text{pc} + \log \left((v - v_{E2})/(40 + v) \right) \right) \right) \end{aligned}$$

On obtient ainsi : $v_{E1} = 9,95 \text{ mL}$; $\text{pK}_A = 9,20$; $v_{E2} = 20,05 \text{ mL}$.

Toutes ces valeurs sont en accord avec les valeurs attendues.

Les relations d'équivalence permettent de calculer c_1 , n_1 , c_2 et n_2 :

- au premier point d'équivalence : $n_{E1} = c v_{E1} = n_2 - n_1$,
- au second point d'équivalence : $n_{E2} = c v_{E2} = (n_2 - n_1) + n_1 = n_2$.

On en déduit :

- $n_2 = c v_{E2} = 2,01$ millimole et $c_2 = n_2/v_2 = 1,00.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- $n_1 = c (v_{E2} - v_{E1}) = 1,01$ millimole et
- $c_1 = n_1/v_1 = 1,01.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.3. Mise en évidence expérimentale de la linéarité du dosage : évolution des quantités de matière

Les calculs sont identiques à ceux des cas précédents.

Les courbes de la figure 3 mettent en évidence ce qui se passe au cours d'un tel dosage pour le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$:

- $\text{pH} = \text{pH}(v)$,
- $n(\text{H}_3\text{O}^+)$, $n(\text{NH}_3)$ et $n(\text{NH}_4^+)$ en fonction de v .

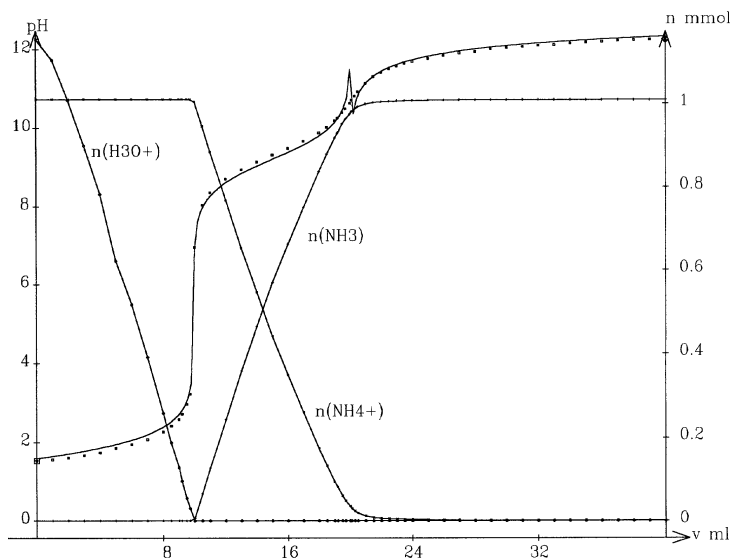


Figure 3

Remarque : Au voisinage du second point d'équivalence, les expressions analytiques se raccordent mal, ce qui se traduit par un «accident» sur la courbe (voir figure 3).

Exemples de dosages par précipitation

1. PREMIER EXEMPLE : DOSAGE D'UNE SOLUTION DE NaCl PAR AgNO_3

On dose un volume $v_0 = 20,0$ mL d'une solution de NaCl de concentration $c_0 \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de AgNO_3 de concentration $c = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On a ajouté aux 20,0 mL de la solution de NaCl, 30,0 mL d'eau distillée pour que l'électrode trempe correctement.

Le suivi du dosage consiste à déterminer la concentration de Ag^+ dans la solution en fonction du volume v versé par une méthode potentiométrique.

Dispositif expérimental

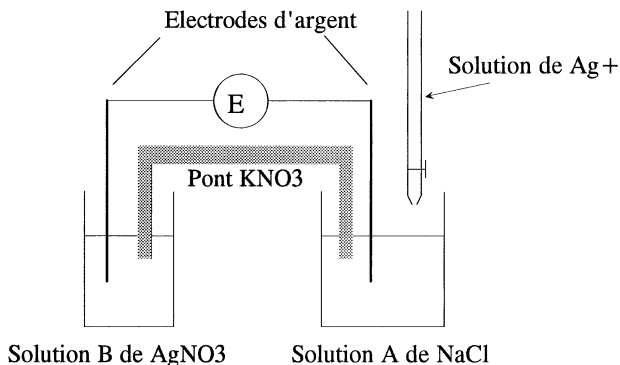


Figure 4

L'électrode de référence est une électrode d'argent trempant dans la même solution que celle qui sert au dosage (concentration c).

On mesure :

$$E = E_A - E_B = 0,059 \log [\text{Ag}^+] - 0,059 \log c$$

On en déduit :

$$\text{pAg} = -\log [\text{Ag}^+] = -\frac{E}{0,059} - \log (0,02)$$

1.1. Modélisation de la courbe expérimentale $pAg = f(v)$

Aspect théorique

La réaction de dosage : $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{(s)}$ a pour constante d'équilibre $K = 1/K_s \approx 10^{10}$ et on la considère comme totale dans la suite des calculs.

Notations

- $n_0 = c_0 v_0$ = quantité de matière en ions Cl^- dans le bécher avant toute réaction.
- $V = 50 + v$ = volume total compte tenu de l'ajout d'eau.
- $n = c \cdot v$ = quantité de matière en ions Ag^+ versée dans le bécher.
- A l'équivalence, $n = n_0$ soit $c \cdot v_E = c_0 v_0$.
- Avant l'équivalence, $n < n_0$ et Ag^+ limite la réaction de dosage.
- Après l'équivalence, $n > n_0$ et Cl^- limite la réaction de dosage.

Tableau

	Cl^-	Ag^+
Avant toute réaction	$n_0 = c v_E$	$n = c v$
Réaction de dosage $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{(s)}$		
Après réaction de dosage et avant le point d'équivalence	$n_0 - n = c (v_E - v)$	0
Après réaction de dosage et après le point d'équivalence	0	$n - n_0 = c (v - v_E)$

Avant le point d'équivalence, le retour à l'équilibre ne modifie pratiquement pas la concentration de Cl^- : $[Cl^-] = \frac{c \cdot (v_E - v)}{50 + v}$ et

$$pAg = pK_s + \log \frac{c \cdot (v_E - v)}{50 + v}.$$

Après le point d'équivalence, le retour à l'équilibre ne modifie pratiquement pas la concentration de Ag^+ : $[\text{Ag}^+] = \frac{c \cdot (v - v_E)}{50 + v}$ et

$$\text{pAg} = -\log \frac{c \cdot (c - v_E)}{50 + v}.$$

Au point d'équivalence, $\text{pAg} = \text{pCl} = \frac{1}{2}\text{pK}_s$.

Modélisation proprement dite

Après avoir relevé la courbe expérimentale $E = E(v)$, on définit une nouvelle variable pAg que l'on modélise sous la forme suivante, après avoir défini c ($= 2.10^{-2}$) comme une constante afin que REGRESSI ne cherche pas à l'ajuster :

$$\text{pAg} = \text{if} \left(v < v_E, \text{pK}_s + \log \left(c (v_E - v) / (50 + v) \right), \right. \\ \left. - \log \left(c (v - v_E) / (50 + v) \right) \right)$$

Le programme ajuste alors les paramètres pK_s et v_E .

Résultats : $v_E = 20,81$ mL et $\text{pK}_s = 9,67$ avec un écart moyen de 0,8 % environ.

Ces valeurs sont tout à fait satisfaisantes.

On peut alors en déduire

$$c_0 = 2,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad n_0 = c_0 v_0 = 416 \text{ mmol.}$$

1.2. Mise en évidence de la linéarité du dosage : évolution de la quantité de matière en ions Cl^-

Les valeurs de c_0 d'une part et de pK_s d'autre part permettent d'affirmer que la précipitation de Cl^- a lieu dès que la première goutte de Ag^+ est versée. La condition d'équilibre $\text{K}_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ est donc vérifiée tout au long du dosage et permet de calculer pCl en utilisant pour pK_s la valeur obtenue précédemment. On peut ensuite définir la variable $n(\text{Cl}^-)$ égale à la quantité de matière en ions Cl^- en solution.

Définition des variables

$$pCl = pK_s - pAg = 9,67 - pAg \quad \text{et} \quad n(Cl^-) = (50 + v) \cdot 10^{-pCl}.$$

Les courbes de la figure 5 représentent $pAg = f(v)$ modélisée et $n(Cl^-)$ pour chaque valeur de v . On constate bien la disparition linéaire de $n(Cl^-)$ jusqu'au point d'équivalence.

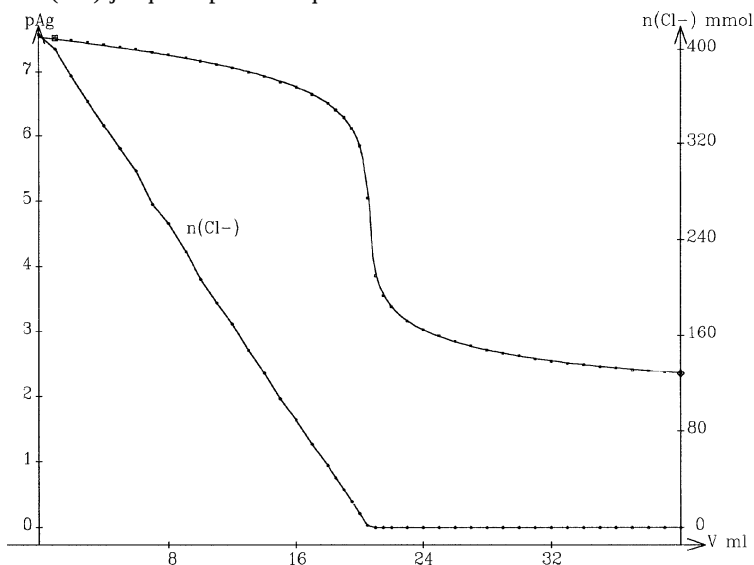


Figure 5

On peut d'ailleurs modéliser $n(Cl^-)$ sous une forme $k \cdot (v_E - v)$ sur l'intervalle où il décroît et on retrouve une valeur de v_E compatible avec celle issue de la première modélisation.

2. DEUXIÈME EXEMPLE : DOSAGE D'UN MÉLANGE D'HALOGÉNURES Cl^- ET I^- PAR Ag^+

On dose un volume $v_0 = 20,0$ mL d'un mélange de I^- ($c_1 \approx 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) et de Cl^- ($c_2 \approx 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) par Ag^+ de concentration $c = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le dispositif expérimental est le même que pour le dosage précédent et la relation entre pAg et E également.

2.1. Modélisation de la courbe expérimentale $\text{pH} = f(v)$

Aspect théorique

Les réactions de dosage :



sont considérées comme totales dans la suite des calculs.

Par ailleurs, les concentrations en I^- et en Cl^- étant du même ordre de grandeur, l'écart énorme des constantes K_1 et K_2 permet de prévoir que I^- précipite en premier et que les réactions de dosage sont séparées.

En effet, quand Cl^- commence à précipiter, on peut écrire $[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = K_{S1}$ et $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{S2}$, c'est-à-dire $\frac{[\text{I}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_{S1}}{K_{S2}} \approx 10^{-6}$.

Notations

- $n_1 = c_1 v_0$ = quantité de matière en ions I^- dans le bécher avant toute réaction.
- $n_2 = c_2 v_0$ = quantité de matière en ions Cl^- dans le bécher avant toute réaction.
- $V = 50 + v$ = volume total compte tenu de l'ajout d'eau.
- $n = c \cdot v$ = quantité de matière en ions Ag^+ versée dans le bécher.

Relations d'équivalence

Premier point d'équivalence : $n = n_1$ soit $c \cdot v_{E1} = n_1$. On a dosé I^- .

Second point d'équivalence : $n = n_1 + n_2$ soit $c \cdot v_{E2} = n_1 + n_2$. On a dosé I^- et Cl^- .

Tableau

	Ag^+	I^-	Cl^-
Après réaction initiale	$n = c \cdot v$	$n_1 = c_1 v_0 = c \cdot v_{E1}$	$n_2 = c_2 v_0$ $= c \cdot (v_{E2} - v_{E1})$
Réaction de dosage jusqu'à v_{E1} $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI(s)}$			
Après réaction de dosage jusqu'à v_{E1}	≈ 0	$n_1 - n = c \cdot (v_{E1} - v)$	n_2
Réaction de dosage après v_{E1} $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI(s)}$ puis $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl(s)}$			
Après réactions de dosage et avant v_{E2}	≈ 0	≈ 0	$n_2 - c \cdot (v - v_{E1})$ $= c \cdot (v_{E2} - v)$
Après réactions de dosage et après v_{E2}	$c \cdot (v - v_{E2})$	≈ 0	≈ 0

Avant v_{E1} , $[\text{Ag}^+]$ est imposé par $[\text{I}^-]$ et K_{S1} puisque Cl^- n'a pas commencé à précipiter : $[\text{Ag}^+] = \frac{K_{S1}}{[\text{I}^-]} = \left(\frac{c \cdot (v_{E1} - v)}{50 + v} \right)^{-1} \cdot K_{S1}$ en négligeant la modification de $[\text{I}^-]$ par le retour à l'équilibre.

$$p\text{Ag} = pK_{S1} + \log \left(\frac{c \cdot (v_{E1} - v)}{50 + v} \right)$$

Entre v_{E1} et v_{E2} , $[\text{Ag}^+]$ est imposé par $[\text{Cl}^-]$ et K_{S2} :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{S2}}{[\text{Cl}^-]} = \left(\frac{c \cdot (v_{E2} - v)}{50 + v} \right)^{-1} \cdot K_{S2}$$

et

$$p\text{Ag} = pK_{S2} + \log \left(\frac{c \cdot (v_{E2} - v)}{50 + v} \right)$$

Après v_{E2} , Ag^+ est en excès :

$$[Ag^+] = \left(\frac{c \cdot (v - v_{E2})}{50 + v} \right)$$

et

$$pAg = -\log \left(\frac{c \cdot (v - v_{E2})}{50 + v} \right)$$

Modélisation proprement dite

On a modélisé en utilisant deux «if» imbriqués après avoir introduit $c (= 2 \cdot 10^{-2})$ comme constante afin que REGRESSI ne cherche pas à l'ajuster.

$$pAg = \text{if} \left(v < v_{E1}, pK_{S1} + \log \left(c \cdot (v_{E1} - v) / (50 + v) \right), \right. \\ \left. \text{if} \left(v < v_{E2}, pK_{S2} + \log \left(c \cdot (v_{E2} - v) / (50 + v) \right) \right), \right. \\ \left. - \log \left(c \cdot (v - v_{E2}) / (50 + v) \right) \right)$$

Résultats :

– $pK_{S1} = 15,98$; $v_{E1} = 10,19$ mL ; $c_1 = 10,2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et $n_1 = 203,9$ mmol.

– $pK_{S2} = 9,71$; $v_{E2} = 20,33$ mL ; $c_2 = 10,1 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et $n_2 = 202,7$ mmol.

2.2. Mise en évidence de la linéarité du dosage : évolution des quantités de matière de I^- et Cl^-

On cherche comme dans le premier dosage à faire apparaître les nombres de moles $n(I^-)$ et $n(Cl^-)$ en cours de dosage.

Définition des variables

- Quantité de matière en ions I^- :
 - elle se calcule comme dans l'exemple précédent puisque la précipitation de I^- est immédiate,
 - on définit $pI = pK_{S1} - pAg = 15,98 - pAg$ puis $n(I^-) = (50 + v) \cdot 10^{-pI}$.

• Quantité de matière en ions Cl^- :

C'est un peu plus délicat car cette quantité reste constante ($= n_2$) tant que la précipitation n'a pas commencé puis varie ensuite. La fonction «if» est encore une fois bien utile.

$$\text{Condition de précipitation : } \frac{n_2}{(50 + v)} \cdot [\text{Ag}^+] \geq K_{\text{S2}} .$$

Si c'est le cas, $n(\text{Cl}^-) = [\text{Cl}^-] (50 + v) = \frac{K_{\text{S2}}}{[\text{Ag}^+]} \cdot (50 + v)$, sinon,
 $n(\text{Cl}^-) = n_2$.

Expression de $n(\text{Cl}^-)$ (après avoir défini n_2 comme constante) :

$$n(\text{Cl}^-) = \text{if} \left(\text{pAg} + \log (50 + v) / (n_2) < 9,71 , \right. \\ \left. (50 + v) \cdot 10^{(-9,71 + \text{pAg})} , n_2 \right)$$

Les courbes de la figure 6 résument les résultats précédents : on constate la disparition quasi-linéaire de $n(\text{I}^-)$ et de $n(\text{Cl}^-)$ dans leurs phases de dosages respectifs ainsi que la séparation des deux dosages.

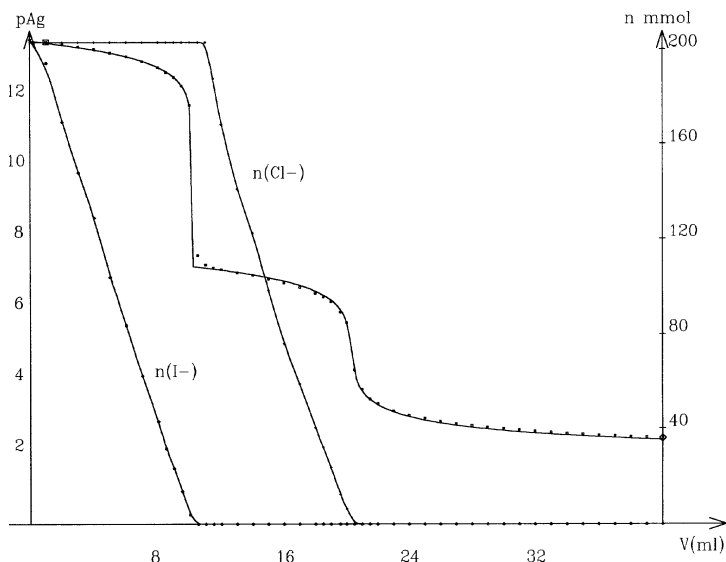


Figure 6

Remarque : La décroissance de $n(\text{Cl}^-)$ semble commencer avec un certain retard après la première équivalence. Il est probable que ce soit une conséquence de la variation rapide de $p\text{Ag}$ au voisinage de V_{E1} conduisant à des imprécisions sur les valeurs de $n(\text{Cl}^-)$.

CONCLUSION GÉNÉRALE

On aurait pu envisager d'autres exemples conduisant à des conclusions comparables : en première approximation, c'est-à-dire en négligeant les retours à l'équilibre, un dosage fait intervenir des comportements linéaires.

Il nous semble **pédagogiquement** intéressant de mettre en évidence expérimentalement ces comportements quand ils sont justifiés. Cela permet ensuite d'étudier et d'interpréter sur des bases plus solides les écarts à la linéarité quand ils existent : début de la courbe de dosage d'un acide (ou d'une base) «pas trop» faible, voisinage du point d'équivalence pour un acide (ou une base) «trop» faible...

L'utilisation d'un logiciel de modélisation performant, (REGRESSI dans notre cas) permet donc d'exploiter de manière approfondie des résultats expérimentaux, ce qui apparaît comme un complément utile aux moyens d'investigation habituels. La nécessité d'avoir à proposer au logiciel des valeurs initiales suppose un dégrossissage préalable du phénomène étudié. Il va de soi que ces méthodes modernes d'exploitation de travaux pratiques sont utilisables dans bien d'autre domaines des sciences expérimentales : électricité, optique, thermodynamique, biologie etc. De nombreux articles du bulletin de l'Union des Physiciens y ont déjà fait référence.

BIBLIOGRAPHIE

- Michèle VERGNES et André GILLES : «*Dosages pH-métriques*», B.U.P. n° 704.
- R. ROSSET, D. BAUER et J. DESBARRES : «*Chimie analytique des solutions et micro-informatique*», Masson.
- C. BAILLET et M. HANAUER : «*Travaux pratiques de chimie et de physique assistés par ordinateur*», Publication de l'U.d.P.
- M. ROCHE, J. DESBARRES, D. BAUER, C. COLIN et A. JARDY : *Chimie des solutions*, TEC et DOC LAVOISIER.
- Logiciel REGRESSI édité par MICRELEC.