

Dérive temporelle du pH dans des solutions étalons

Introduction

I. Préparation des solutions étalons

- A. L'expérience
- B. Pourquoi ces solutions ?
- C. Solutions tampon et pseudo-tampon : définition et pouvoir tampon de la solution de phosphates

II. Mesures et calculs théoriques

- A. Protocole expérimental
- B. Calcul des pH théoriques
- C. Incertitudes sur les concentrations initiales et sur les mesures

III. Les facteurs d'influence : résultats et interprétation

- A. La température
 - i. Loi empirique
 - ii. Comparaison avec l'étude
- B. L'influence du CO₂
 - i. Théorie
 - ii. Comparaison expérimentale
- C. Influence du contenant, aspect industriel

Conclusion

Introduction

- Le pH défini par $\text{pH} = -\log(a(\text{H}^+))$ est la grandeur physique la plus mesurée dans les laboratoires d'analyse chimique après la masse. Elle intervient en effet dans de nombreux domaines dans lesquels des contrôles rigoureux de pH sont cruciaux quant aux phénomènes mis en jeu.
- Il apparaît donc nécessaire de codifier cette rigueur dans la mesure du pH et en particulier d'établir des normes pour les solutions étalons servant à étalonner les appareils de mesure que sont les pH-mètres.
- Ainsi, en lien avec le thème « mobilité et mouvement », nous avons choisi d'étudier la dérive temporelle du pH dans les solutions étalons en fonction de la température. En effet, une élévation de la température entraîne au sein de la solution une augmentation de l'agitation thermique, ce qui entraîne donc une modification des vitesses et des interactions des particules entre elles qui amène une modification de leurs activités et donc une modification du pH.
- Notre objectif a donc été d'évaluer expérimentalement la dérive du pH dans les solutions étalons au cours du temps en fonction de la température et d'autres paramètres tels que la contamination par le dioxyde de carbone et le contenant de la solution.

I. Préparation des solutions

A. L'expérience

- Préparation de la solution d'hydrogénophthalate de potassium (0,05 mol/L) :
 - Pesée d'une masse de $51,0550 \pm 10^{-4}$ g d'hydrogénophthalate de potassium solide.
 - Dissolution dans une fiole jaugée de classe A de $5L \pm 1,2$ mL
 - $pH_{\text{théorique}} (298\text{ K})=4,005$
- Préparation de la solution de phosphates (deux fois 0,025 mol/L) :
 - Pesée d'une masse de $17,0100 \pm 10^{-4}$ g de KH_2PO_4
 - Pesée d'une masse de $17,7450 \pm 10^{-4}$ g de Na_2HPO_4
 - Dissolution dans une fiole jaugée de classe A de $5L \pm 1,2$ mL
 - $pH_{\text{théorique}} (298\text{ K})=6,865$

B. Pourquoi ces solutions ?

- ❖ Il s'agit de solutions relativement faciles à préparer, les solides étant très hygroscopiques, leur dissolution est facilitée. De plus, les produits manipulés ne sont ni toxiques ni dangereux et relativement peu onéreux.
- ❖ Il s'agit également de solutions représentatives des solutions étalons les plus utilisées par les laboratoires.
- ❖ Comme on le vérifiera plus tard, la contamination par le dioxyde de carbone atmosphérique est également très faible pour ces solutions ce qui est intéressant parce que l'on veut que leur pH reste constant au cours du temps et de leurs utilisations.

C. Solutions tampon et pseudo-tampon : définition et pouvoir tampon de la solution de phosphates

- Définitions :
 - Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par dilution et par ajout de base ou d'acide. Un pseudo-tampon, telle que la solution d'ampholyte (hydrogénophthalate), ne vérifie qu'une des deux conditions précédentes (le pH d'une solution d'ampholyte varie significativement par ajout d'une base ou d'un acide et peu par dilution).
 - Le pouvoir tampon d'une solution est défini par : $\beta = \frac{\partial C_b}{\partial pH}$ où C_b représente la concentration équivalente en base forte ajoutée dans la solution (fictivement pour le calcul ou effectivement pour une vérification expérimentale). Le calcul du pouvoir tampon consiste donc à calculer l'inverse de la pente de la tangente à la courbe de dosage par une base forte représentant $pH=f(C_b)$.

➤ Pouvoir tampon de la solution de phosphates :

○ Calcul

On envisage le dosage fictif d'un volume d'un litre (V_0) solution de 0,05 mol/L (C_0) de H_3PO_4 par de la soude à la concentration 1 mol/L (C_B).

	H_3PO_4	+	HO^-	\longrightarrow	$H_2PO_4^-$	+	H_2O
$V=0$	C_0V_0		0		0		/
$V < V_{\text{éq}}$	$C_B*(V_{\text{éq1}}-V)$		$\varepsilon \approx 0$		C_B*V		/

$$K_1=10^{11,88}$$

On a un premier volume équivalent $V_{\text{éq1}}$ tel que : $V_{\text{éq1}} = \frac{C_0V_0}{C_B}$

Ainsi pour $V < V_{\text{éq1}}$ on a : $pH = 2,12 + \log\left(\frac{C_B V}{C_0 V_0 - C_B V}\right)$

Soit avec $x = \frac{C_B V}{C_0 V_0}$ $pH = 2,12 + \log\left(\frac{x}{1-x}\right)$, $0 < x < 1$

On a ensuite une deuxième réaction également quantitative :

	$H_2PO_4^-$	+	HO^-	\longrightarrow	HPO_4^{2-}	+	H_2O
$V=0$	C_0V_0		0		0		/
$V < V_{\text{éq2}}$	$C_0V_0 - C_B*(V - V_{\text{éq1}})$		$\varepsilon \approx 0$		$C_B*(V - V_{\text{éq1}})$		/

$$K_2=10^{6,79}$$

Le deuxième volume équivalent est tel que : $V_{\text{éq2}} = 2*V_{\text{éq1}}$

Ainsi pour $V < V_{\text{éq2}}$ on a : $pH = 7,21 + \log\left(\frac{x-1}{2-x}\right)$, $1 < x < 2$

D'autre part la concentration ajoutée C_b ajoutée vaut :

$$C_b = \frac{C_B V_B}{V_0 V_B} = \frac{C_0 C_B}{C_B + C_0 * x} * x$$

Avec l'expression du pH pour x compris entre 2 et 3 on obtient :

$$\beta = \frac{C_0 C_B^2}{(C_B + C_0 * x)^2} * (x-1) * (x-2) * \ln(10)$$

On trouve pour $x=1.5$, soit avec une concentration égale en $H_2PO_4^-$ et en HPO_4^{2-} comme dans le tampon :

$$\beta = 0,0249 \text{ mol/L}$$

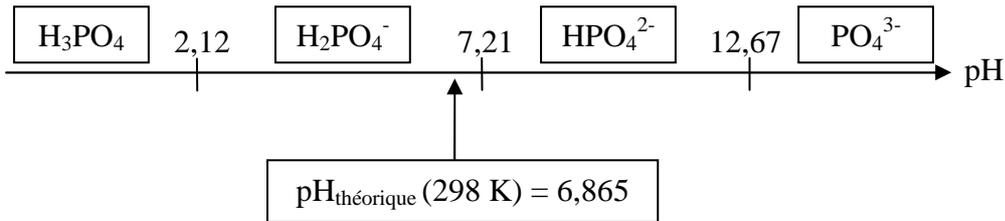
o Comparaison avec la valeur théorique

La valeur donnée par la littérature⁷ est 0,029 mol/L, légèrement supérieure à la valeur donnée par le calcul précédent.

En effet, ce calcul néglige deux effets :

- On assimile ici concentration et activité lors du calcul du pH, or les coefficients d'activité dépendant de la force ionique, ils dépendent donc de x puis de C_b et interviennent donc dans le pouvoir tampon.

- On néglige également la présence éventuelle dans le tampon des espèces H_3PO_4 et PO_4^{3-} , mais le diagramme de prédominance en fonction du pH montre que cette hypothèse est raisonnable :



II. Préparation des solutions

A. Protocole expérimental

- ❖ Séparation de chaque solution en dix échantillons de 100 mL afin d'étudier l'influence de la température, de la contamination par le dioxyde de carbone et du contenant sur la dérive :
 - Quatre échantillons placés à 6°C :
 - Deux échantillons ouverts (un dans un flacon en plastique et un dans un flacon en verre)
 - Deux échantillons fermés (un dans un flacon en plastique et un dans un flacon en verre)
 - Quatre échantillons placés à 21°C : conditions identiques à 6°C
 - Deux échantillons placés à 50°C (fermés, un en verre et un en plastique)

Remarque : Les variations de température ont été enregistrées et montrent que l'on peut considérer que la température est restée constante, égale respectivement à 6°C et 21°C (l'étuve à 50°C ayant une température quasiment fixe). En effet, comme nous le verrons le pH de ces solutions est donné en fonction de la température par une relation empirique⁶ et les écarts de température n'ayant pas dépassé $\pm 1^\circ\text{C}$, les variations de pH associées sont indétectables (de l'ordre de 10^{-4})

❖ Mesure régulière du pH des échantillons :

- Mesure sur une durée totale de 65 jours, 8 fois pour les solutions à 21°C, 7 fois pour les solutions à 6°C et 50°C
- pH-mètre précis à 10^{-3} unités pH

B. Calcul des pH théoriques

- Calcul sans les coefficients d'activité et négligeant les réactions secondaires
 - Calcul pour la solution de phosphates

À concentration d'acide et de base conjuguée égale, la formule habituelle donne :

$$\mathbf{pH = pKa = 7,21}$$

Cette valeur est nettement supérieure (de 0,345 à 25°C) à la valeur théorique, nous verrons que l'on se rapproche de celle-ci en considérant les coefficients d'activités.

- Calcul pour la solution d'hydrogénophthalate

La formule pour un ampholyte donne :

$$pH = \frac{1}{2} (pKa_1 + pKa_2) = \frac{1}{2} (2,89 + 5,51) = 4,2$$

On a encore ici une valeur supérieure (de 0,195 à 25°C) à la valeur théorique ce qui sera en partie corrigé par la prise en compte des coefficients d'activités.

o Calcul avec les coefficients d'activités et en négligeant les réactions secondaires

(La formule utilisée pour calculer les coefficients d'activités est indiquée en annexe 4)

▪ Calcul pour la solution de phosphates

En considérant à (valeur à 25°C) : $K_a = 10^{-7,21} = \frac{h * \gamma_{H^+} * [HPO_4^{2-}]_{\text{éq}} * \gamma_{HPO_4^{2-}}}{[H_2PO_4^-]_{\text{éq}} * \gamma_{H_2PO_4^-}}$

On obtient :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{\gamma_{H^+} * \gamma_{HPO_4^{2-}}}{\gamma_{H_2PO_4^-}} \right)$$

Ceci donne donc : (calculs du pKa en fonction de T fait en annexe 4)

<ul style="list-style-type: none"> - pH (25°C) = 6,777 ≠ 6,865 - pH (5°C) = 6,800 ≠ 6,950 - pH (50°C) = 6,712 ≠ 6,833 	}	Valeurs théoriques
--	---	--------------------

▪ Calcul pour la solution d'hydrogénophthalate

On obtient :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2} + \log(\gamma_{H^+}^2 * \gamma_{A^{2-}}))$$

Ceci donne donc :

pH (25°C) = 3,936

On améliore le calcul (de 60%), mais on voit que l'on ne peut pas obtenir la valeur théorique par le calcul en négligeant les réactions secondaires.

o Calcul avec les coefficients d'activités et sans négliger les réactions secondaires

Ces calculs (présentés en annexe 1) permettent d'obtenir les valeurs effectives des pH à 298K.

C. Incertitudes sur les concentrations initiales et sur les mesures

○ Incertitudes sur les concentrations initiales

▪ Solution d'hydrogénophthalate

L'incertitude sur la concentration initiale de la solution d'hydrogénophthalate est donnée par :

$$s = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{M \cdot V}\right)^2 + \left(\frac{m \cdot \Delta M}{M^2 \cdot V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{M \cdot V^2}\right)^2}$$

Ainsi avec :

$$\Delta m = 10^{-4} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{12}}\right)$$

précision

lecture

$$\Delta M = \frac{0,2}{\sqrt{3}}$$

Pureté
(99%)

$$\Delta V = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{3}}$$

On obtient : **$s = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$**

▪ Solution de phosphates

Les incertitudes sur les concentrations initiales en HPO_4^{2-} et H_2PO_4^- s'obtiennent de manière analogue :

$$\underline{s([\text{HPO}_4^{2-}]) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

$$\underline{s([\text{H}_2\text{PO}_4^-]) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

○ Incertitudes sur les mesures de pH

L'incertitude sur chaque mesure du pH est donné par :

$$s = \sqrt{s_{\Delta T}^2 + \left(\frac{10^{-3}}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

Où $s_{\Delta T}$ représente l'incertitude due à la variation de température et l'autre terme représente l'incertitude due à la précision du pH-mètre.

Afin de calculer l'incertitude due à la température on utilise la relation empirique pour chaque solution :

$$pH = \frac{A}{T} + B + C \cdot T + D \cdot T^2$$

A, B, C et D étant donnés par la littérature⁶ pour chaque solution. Ce qui donne :

$$|s_{\Delta T}| = \left| \left(-\frac{A}{T^2} + C + 2 \cdot D \cdot T \right) \cdot \Delta T \right|$$

Ainsi, les écarts relatifs à la moyenne des températures de mesure n'excédant pas 0,6 %, on trouve s compris entre $3 \cdot 10^{-3}$ et $9 \cdot 10^{-3}$ (données exactes en annexe 2).

III. Les facteurs d'influence : résultats et interprétations

A. La température

i. Loi empirique

La loi empirique du pH des deux solutions étalons en fonction de la température donnée par Radiometer Analytical S.A. peut être interprétée comme un développement asymptotique justifié par le fait qu'un tel développement peut être effectué pour les pKa correspondants.

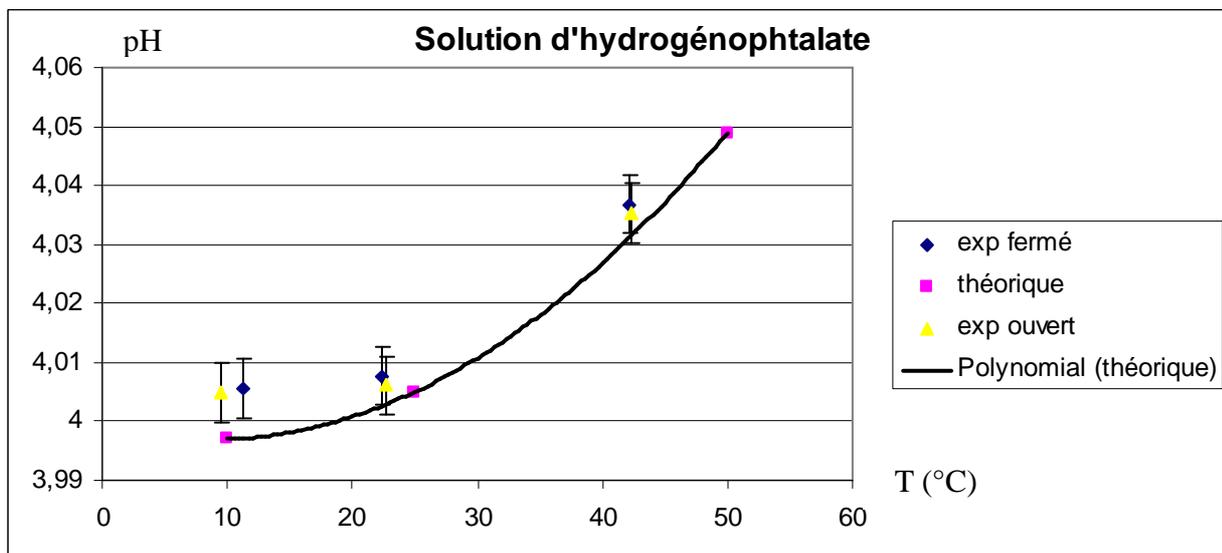
En effet, en thermodynamique, il est d'usage de rechercher les capacités thermiques molaires sous la forme de développements des puissances de la température.

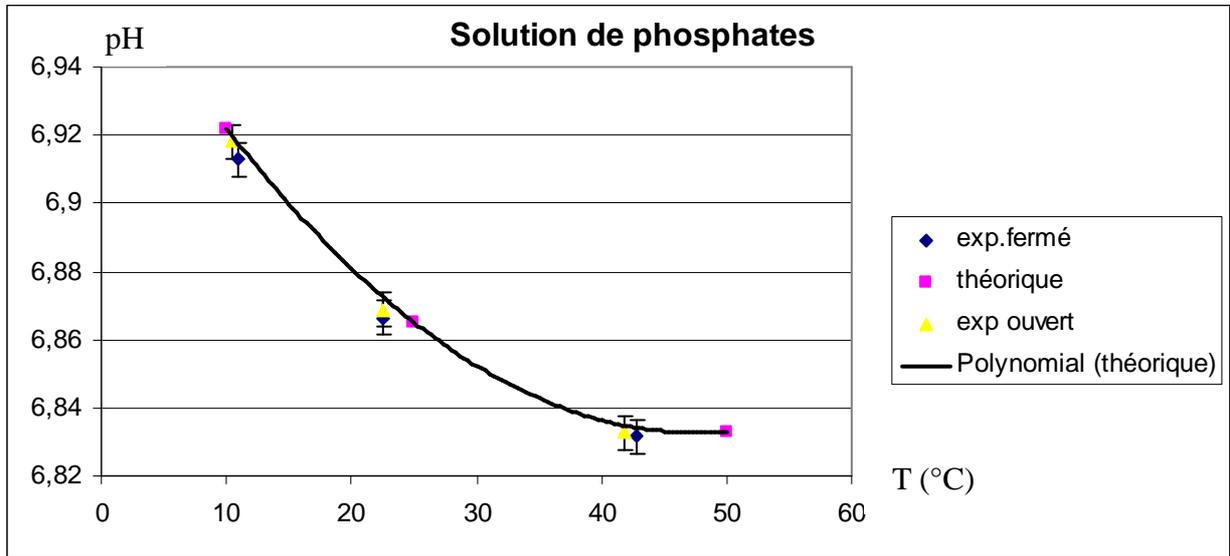
Ainsi, les enthalpies standards de réactions prennent une forme similaire ce qui donne bien au pKa une telle forme en vertu de la loi de Van't Hoff que l'on peut écrire pour la réaction d'un acide sur l'eau :

$$\frac{d(pK_A)}{dT} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{(\ln 10) \cdot R \cdot T^2}$$

ii. Comparaison avec l'étude

- A priori, la température n'influe pas sur les éventuelles variations du pH au cours du temps. Notre étude révèle en effet que les variations de pH dans le temps des solutions étalons sont similaires pour les solutions placées à 6°C, 21°C et 50°C (écarts maximums relatifs donnés en annexe 3)
- De plus, on vérifie bien en moyenne sur toutes les solutions (fermés et ouvertes) les différences de pH en fonction de la température. Ceci est confirmé par les graphes suivants, où l'on a placé la fonction théorique et les points expérimentaux pour chacune des solutions.

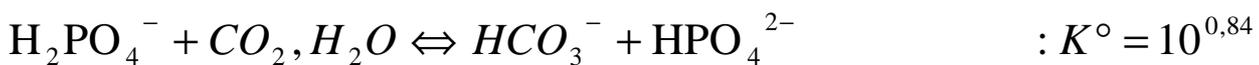




B. Le CO₂

i. Théorie

- Le CO₂, dissous dans l'eau, est un acide de pKa 6,37, sa dissolution dans la solution d'hydrogénophthalate possédant un pH d'environ 4 n'entraîne donc pas de variation de pH en théorie, et c'est ce qu'on observe en pratique.
- Quant à la solution de phosphates, le CO₂ atmosphérique a une influence théorique, et effectivement observée, il diminue le pH de celle-ci.
Le calcul suivant montre cette influence :



$$\rightarrow 10^{0,84} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{eq} ([\text{HPO}_4^{2-}]_0 + [\text{HCO}_3^-]_{eq}) * \gamma_{\text{HCO}_3^-} * \gamma_{\text{HPO}_4^{2-}}}{([\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_0 - [\text{HCO}_3^-]_{eq}) * ([\text{H}_2\text{PO}_4^-]_0 - [\text{HCO}_3^-]_{eq}) * \gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}$$

$$\rightarrow \text{pH} = \text{pKa}_{1,\text{CO}_2} + \log\left(\frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{H}^+} [\text{HCO}_3^-]_{eq}}{[\text{CO}_2]_{eq}}\right)$$

Ainsi, en supposant que le mélange entre la solution et le CO₂ atmosphérique suit la loi de Henry, on a :

$$[CO_2, H_2O]_0 = \frac{3,8 \cdot 10^{-4}}{29,76}$$

Avec 380 ppm de CO₂ dans l'air et une constante de Henry de 29,76 L*atm*mol⁻¹.

On trouve alors une valeur de pH de 6,761 à comparer avec le calcul sans le CO₂ sans les réactions secondaires de 6,777.

On a donc une très légère diminution du pH de 1,6*10⁻².

ii. Comparaison expérimentale

Expérimentalement, on détecte une très légère différence du pH entre les échantillons ouverts et fermés à 6°C, mais cette différence observée est mise en cause par l'incertitude sur les mesures.

On a une différence de 5*10⁻³ ce qui est de l'ordre de grandeur de l'incertitude moyenne. Cependant, on peut estimer que l'incertitude sur la moyenne est divisée par un facteur de l'ordre de la racine carré du nombre de mesure et donc que l'on observe le phénomène.

C. Influence du contenant, aspect industriel

Le contenant n'a, a priori, aucune influence sur la valeur du pH dans les solutions, et on l'observe expérimentalement, mais il s'agit d'un critère important d'un point de vue de l'industriel.

En effet, le plastique est plus cher que le verre, cependant celui-ci présente l'avantage de ne pas être cassant et donc plus pratique pour l'utilisateur.

Conclusion

- Il ressort de cette étude la difficulté d'obtenir des variations aussi précises que celles données par la théorie et que cela nécessite des moyens très importants.
- De plus notre étude est critiquable à plusieurs égards :
 - La durée d'étude (65 jours) est assez courte par rapport à la durée de l'utilisation de solutions tampons.
 - Les écarts de température relativement élevés augmentent les incertitudes sur les mesures.
 - Le fait de ne suivre qu'un échantillon par condition (température, contenant) implique une éventuelle contamination à chaque mesure, une étude avec plus de moyens se ferait donc plutôt avec des échantillons unidosés.
- On retiendra tout de même que les variations observées sont indétectables pour des pH-mètres usuels, ce qui confirme le caractère étalon de ces solutions.

ANNEXE 1 (calculs théoriques du pH)

➤ Solution d'hydrogénophthalate de potassium

$$h0 := fsolve \left(0.05 = \frac{\left(\frac{10^{-13.995}}{x} - x \right)}{10^{2.89} \cdot x \cdot a \cdot u - \frac{10^{-5.51} \cdot a}{b \cdot x \cdot u}} \cdot \left(\frac{10^{-5.51} \cdot a}{b \cdot x \cdot u} + 1 + 10^{2.89} \cdot x \cdot a \cdot u \right), x, 10^{-6} .. 10^{-4} \right);$$

$$pH0 := evalf(-\log[10](h0));$$

0.0000983748

4.00712

(5)

for k from 1 to 50 do

$$c1[k] := evalf \left(\frac{\left(\frac{10^{-13.995}}{h[k-1]} - h[k-1] \right)}{\left(\frac{u[k-1] \cdot a[k-1] \cdot h[k-1]}{10^{-2.89}} - \frac{a[k-1] \cdot 10^{-5.51}}{u[k-1] \cdot b[k-1] \cdot h[k-1]} \right)} \right);$$

$$c2[k] := evalf \left(\frac{c1[k] \cdot 10^{-5.51} \cdot a[k-1]}{h[k-1] \cdot b[k-1] \cdot u[k-1]} \right);$$

$$Ic[k] := evalf \left(0.5 \cdot \left(h[k-1] + c1[k] + 4 \cdot c2[k] + c3 + \frac{10^{-13.995}}{h[k-1]} \right) \right);$$

$$a[k] := evalf \left(10^{-\frac{A \cdot \sqrt{Ic[k]}}{1 + \sqrt{Ic[k]}} + q \cdot Ic[k] \cdot A} \right);$$

$$b[k] := evalf \left(10^{-\frac{4 \cdot A \cdot \sqrt{Ic[k]}}{1 + \sqrt{Ic[k]}} + q \cdot Ic[k] \cdot A \cdot 4} \right);$$

$$u[k] := evalf \left(10^{-\frac{A \cdot \sqrt{Ic[k]}}{1 + \sqrt{Ic[k]}} + q \cdot Ic[k] \cdot A} \right);$$

$$h[k] := evalf \left(fsolve \left(0.05 = \frac{\left(\frac{10^{-13.995}}{x} - x \right)}{10^{2.89} \cdot x \cdot u[k] \cdot a[k] - \frac{a[k] \cdot 10^{-5.51}}{u[k] \cdot b[k] \cdot x}} \cdot \left(\frac{a[k] \cdot 10^{-5.51}}{u[k] \cdot b[k] \cdot x} + 1 + 10^{2.89} \cdot x \cdot u[k] \cdot a[k] \right), x, 10^{-4.5} .. 10^{-3.8} \right) \right);$$

c1 : [H₂PO₄⁻]

c2 : [HPO₄²⁻]

c3 : [K⁺]

Ic : force

ionique

Coefficients

d'activités :

a : H₂PO₄⁻

b : HPO₄²⁻

u : H⁺

La prise en compte des réactions secondaires amène à une équation que l'on résout numériquement à l'aide de Maple. De plus, on itère le procédé car les coefficients d'activités dépendant de la force ionique, ils dépendent donc de la concentration des différentes espèces dans la solution qui sont modifiées par les réactions prises en compte.

pH = 4,005 = pH_{théorique}

$$pH[k] := evalf(-\log[10](h[k]));$$

➤ Solution de KH_2PO_4 et Na_2HPO_4

Ici l'itération est inutile, on constate que l'on obtient le pH théorique dès la première résolution numérique.

$$h0 := \text{fsolve} \left(0.05 = \frac{\left(0.025 + x - \frac{10^{-13.995}}{x} \right)}{1 + \frac{2 \cdot 10^{-12.67} \cdot a2}{ah \cdot a3 \cdot x} - \frac{ah^2 \cdot a2 \cdot x^2}{10^{-2.12} \cdot 10^{-7.21}}} \cdot \left(\frac{10^{-12.67} \cdot a2}{ah \cdot a3 \cdot x} + 1 + \frac{a2 \cdot ah \cdot x}{a1 \cdot 10^{-7.21}} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{ah^2 \cdot a2 \cdot x^2}{10^{-2.12} \cdot 10^{-7.21}} \right), x, 10^{-8} .. 10^{-6} \right);$$

$$pH0 := \text{evalf}(-\log[10](h0));$$

$$1.36414144553364 \cdot 10^{-7}$$

$$6.86514059607990$$

ANNEXE 2 (incertitudes)

solution n°1	(écart max T)/(moyenne T)	solution n°1	incertitude pH
P,O	0,4404%	P,O	0,005
P,F	0,3727%	P,F	0,005
P,F,F	0,2109%	P,F,F	0,003
P,O,F	0,2832%	P,O,F	0,005
P,F,C	0,3810%	P,F,C	0,006
V,O	0,5743%	V,O	0,007
V,F	0,6769%	V,F	0,008
V,F,F	0,1760%	V,F,F	0,003
V,O,F	0,4247%	V,O,F	0,008
V,F,C	0,5389%	V,F,C	0,008
solution n°2		solution n°2	
P,F	0,2710%	P,F	0,007
P,O	0,2709%	P,O	0,007
P,O,F	0,2818%	P,O,F	0,008
P,F,F	0,2822%	P,F,F	0,008
P,F,C	0,2534%	P,F,C	0,008
V,F	0,3719%	V,F	0,008
V,O	0,3384%	V,O	0,009
V,O,F	0,1761%	V,O,F	0,004
V,F,F	0,2470%	V,F,F	0,007
V,F,C	0,1584%	V,F,C	0,005

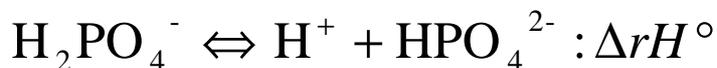
-Solution n°1 : hydrogénophthalate
 -Solution n°2 : phosphates
 -P.O : plastique ouvert, 21°C
 -P.F : plastique fermé, 21°C
 -P.F.F : plastique fermé, 6°C
 -P.O.F : plastique ouvert, 6°C
 -P.F.C : plastique fermé, 50°C
 -V : verre

ANNEXE 3 (écarts de pH)

solution n°1	(écart max pH)/(moy pH)	(écart max pH)/(pH initial)
P,O	1,15%	1,15%
P,F	2,60%	2,59%
P,F,F	2,02%	2,05%
P,O,F	1,10%	1,11%
P,F,C	1,74%	1,76%
V,O	2,14%	2,14%
V,F	1,99%	1,99%
V,F,F	1,32%	1,34%
V,O,F	1,12%	1,13%
V,F,C	1,98%	1,99%
solution n°2		
P,F	2,23%	2,23%
P,O	1,46%	1,46%
P,O,F	0,72%	0,72%
P,F,F	0,80%	0,79%
P,F,C	1,32%	1,32%
V,F	1,53%	1,53%
V,O	1,05%	1,05%
V,O,F	1,14%	1,14%
V,F,F	0,84%	0,84%
V,F,C	0,75%	0,75%

ANNEXE 4 (pKa et activités)

Calculs des pKa de $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ en fonction de T



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r_f H^\circ(H^+) + \Delta_r_f H^\circ(HPO_4^{2-}) - \Delta_r_f H^\circ(H_2PO_4^-)$$

$$\Delta_r H^\circ = 0 - 1294,4 + 1296,3$$

$$\Delta_r H^\circ = 1,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = 1,9 \cdot 10^3 - \Delta_r S^\circ \cdot T$$

$$\rightarrow pKa = \frac{1}{R \ln 10} \left(\frac{1,9 \cdot 10^3}{T} - \Delta_r S^\circ \right)$$

$$pKa(298K) = 7,210 \Rightarrow \Delta_r S^\circ = -131,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$pKa(273 + 50) = 7,184$$

$$pKa(273 + 5) = 7,234$$

Force ionique

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$$

Relation de Davies

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z^+ z^-| \left[\frac{\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} - 0,2 * I_c \right]$$

BIBLIOGRAPHIE

1. Champion R., Rivier C., « La Métrologie du pH au LNE : état de l'art et perspectives », *Revue Française de Métrologie*, **2006**, n°5, Vol. 2006-1, p.13-21
2. Bernard M., Busnot F., *Usuel de Chimie Générale et Minérale*, Dunod, collection Sciences Sup, Paris, **1996**
3. Charlot G., *Les Réactions chimiques en solution : l'analyse qualitative minérale*, Masson & Cie, **1969**
4. Lide D.R., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc., **1997-1998**
5. Jørgensen H., *Théorie, Mesure et Applications du pH*, Dunod, Tours, **1938**
6. Radiometer Analytical, *pH : Théorie et Pratique*,
http://www.analis.be/files/Vprodfiles/1614/radiometer_ph_theorie_et_pratique_fr.pdf, **consulté en 2011**
7. Société AFNOR, *DIN 19266*, Boutique AFNOR, **Janvier 2000**
8. Société AFNOR, *DIN 19267*, Boutique AFNOR, **Août 1978**
9. Société AFNOR, *DIN 19268*, Boutique AFNOR, **Mai 2007**