Les méthodes de calculs pour le tracé des courbes de titration acido-basique

Pour étudier la variation du pH en fonction du volume de base forte versé, v_b, on utilise :

$$x = \frac{n_b \text{ versé}}{n_a \text{ initial}} = \frac{c_b\, v_b}{c_a\, v_a} = \frac{c_b v_b}{c_b\, v_{b,éq}} = \frac{v_b}{v_{b,éq}} .$$

Pour les figures des documents concernant les dosages acido-basiques ainsi que pour les applets Java qui tracent les courbes, les calculs sont réalisés sans aucune approximation ; la méthode consiste alors, non pas, comme vous le faites classiquement, à déterminer le pH en fonction de $\mathbf{v_b}$ ou **x** mais à déterminer **x** en fonction du pH.

La méthode est présentée ci-dessous pour le dosage d'un monoacide faible HA par une base forte (la soude NaOH par exemple).

- **Acide faible HA**, constante d'acidité K_a,
  titré, concentration (*à déterminer*) $\mathbf{c_a}$, volume $\mathbf{v_a}$: $HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$.
- **Base forte NaOH**,
  titrant, concentration $\mathbf{c_b}$, volume $\mathbf{v_b}$ (*à verser à la burette*) $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$.

L'équation bilan de la réaction de dosage s'écrit :

$$HA + OH^-(+Na^+) \rightarrow A^-(+Na^+) + H_2O .$$

- L'électroneutralité s'écrit : $[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$.
- La conservation de la matière nous donne $[Na^+] = \dfrac{c_b v_b}{v_a + v_b}$ et $[A^-] + [HA] = \dfrac{c_a v_a}{v_a + v_b}$.
- La constante d'acidité s'écrit : $K_a = \dfrac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$.

On obtient alors : $[A^-](1 + \dfrac{[H_3O^+]}{K_a}) = \dfrac{c_a v_a}{v_a + v_b}$

Le produit ionique de l'eau nous donne: $[OH^-] = \dfrac{K_e}{[H_3O^+]}$.

On obtient alors : $\dfrac{c_b v_b}{v_a + v_b} + [H_3O^+] = \dfrac{K_e}{[H_3O^+]} + \dfrac{c_a v_a}{v_a + v_b} \dfrac{1}{1 + \dfrac{[H_3O^+]}{K_a}}$.

Il ne reste alors qu'à faire apparaître **x** dans cette relation :

$$\frac{v_b}{v_a + v_b} = \frac{\dfrac{x\, c_a v_a}{c_b}}{v_a + \dfrac{x\, c_a v_a}{c_b}} = \frac{x\, c_a}{c_b + x\, c_a} \qquad \text{donc :} \qquad \frac{c_b x\, c_a}{c_b + x\, c_a} + [H_3O^+] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} + \frac{c_a c_b}{c_b + x\, c_a} \frac{1}{1 + \dfrac{[H_3O^+]}{K_a}}$$

$$c_b x\, c_a + (c_b + x\, c_a)[H_3O^+] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}(c_b + x\, c_a) + \frac{c_a c_b}{1 + \dfrac{[H_3O^+]}{K_a}}$$

$$x\left(c_b\, c_a + [H_3O^+] c_a - \frac{K_e\, c_a}{[H_3O^+]}\right) = \frac{K_e\, c_b}{[H_3O^+]} + \frac{c_a c_b}{1 + \dfrac{[H_3O^+]}{K_a}} - [H_3O^+] c_b$$

On obtient alors :

$$x = \frac{c_b}{c_a}\left(\frac{\dfrac{K_e}{[H_3O^+]} + \dfrac{c_a}{1+\dfrac{[H_3O^+]}{K_a}} - [H_3O^+]}{c_b - [H_3O^+] - \dfrac{K_e}{[H_3O^+]}}\right)$$

En multipliant numérateur et dénominateur par $[H_3O^+]$ et $(1+\frac{[H_3O^+]}{K_a})$, cette expression nous donne :

$$\boxed{x = \frac{c_b}{c_a}\,\frac{K_aK_e + [H_3O^+](K_e + c_aK_a) - [H_3O^+]^2K_a - [H_3O^+]^3}{-K_eK_a + [H_3O^+](c_bK_a - K_e) + [H_3O^+]^2(c_b + K_a) + [H_3O^+]^3}}$$

Elle permet de calculer **x** pour n'importe quelle valeur de **pH**. Elle n'est pas trop lourde et peut vous permettre de tracer vous-même vos courbes de dosage en utilisant des logiciels telles que EXCEL, SIGMAPLOT ou MATHCAD (pour des valeurs de pH trop faibles, cette expression conduit à des valeurs de x négatives, qu'il faut bien entendu écarter). <u>Le résultat comme vous avez pu le voir est obtenu sans approximation autre que d'identifier concentration et activité</u>.

Les concentrations des formes acide HA et basique A^- sont données d'après la conservation de cette espèce et la constante d'acidité par les relations :

$$[A^-] = \frac{c_av_a}{v_a + v_b}\,\frac{1}{1+\dfrac{[H_3O^+]}{K_a}} \qquad \text{et} \qquad [HA] = \frac{c_av_a}{v_a + v_b}\,\frac{1}{1+\dfrac{K_a}{[H_3O^+]}}$$

Or,

$$\frac{v_a}{v_a + v_b} = \frac{\dfrac{c_bv_b}{x\,c_a}}{\dfrac{c_bv_b}{x\,c_a} + v_b} = \frac{c_b}{c_b + x\,c_a}\ ,$$

donc,

$$[A^-] = \frac{c_ac_b}{c_b + x\,c_a}\,\frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} \qquad \text{et} \qquad [HA] = \frac{c_ac_b}{c_b + x\,c_a}\,\frac{[H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]}$$

Les proportions de ces deux formes sont données par les relations suivantes :

$$\frac{[A^-]}{[A^-]+[HA]} = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} \quad \text{et} \quad \frac{[HA]}{[A^-]+[HA]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]}\ .$$

La même méthode peut également être appliquée aux polyacides ; les calculs sont évidemment un peu plus longs.