

## Courbe de dosage acido-basique et méthode des tangentes

par Yves CORTIAL  
44000 Saint-Nazaire

---

### INTRODUCTION

Il s'agit ici de préciser quelques propriétés bien connues du dosage d'un acide faible par une base forte (ou d'une base faible par un acide fort).

Le traitement sera fait «à la main» par opposition aux méthodes numériques réalisées par ordinateur (avec le Logiciel SIMULTIT de M. Roche par exemple).

On peut estimer cette méthode rétrograde, mais les résolutions classiques des problèmes de pH constituent un apprentissage exceptionnel des méthodes d'approximation et de la vérification de leur domaine de validité.

### I

### LES MOYENS DU CALCUL

Il faut obtenir l'équation approchée de la courbe  $\text{pH} = f(x)$  avec  $x = v / v_e$  où  $v_e$  est le volume à l'équivalence.

Les méthodes classiques pour le calcul des pH sont les suivantes :

\* La méthode de la réaction prépondérante :

Puissante et rapide, elle présente l'inconvénient de ne pas permettre la vérification directe des hypothèses sous-entendues par son application.

\* La méthode des diagrammes logarithmiques :

Bien que porteuse d'une information considérable sur les concentrations de tous les solutés, elle suppose une mise en place lourde et un

peu rebutante. Son application à un titrage est délicate car il faut tenir compte des variations des concentrations.

\* La méthode des hypothèses initiales :

La résolution est alors précédée par une analyse du phénomène qui permet de prédire la nature de la solution. On en déduit les hypothèses les plus fortes qui vont permettre de résoudre le problème le plus simplement possible. Il sera essentiel de vérifier ces hypothèses a posteriori.

Ici, cela permettra de déterminer la zone de validité du domaine d'Henderson.

### LES ÉQUATIONS DU TITRAGE

On fera les calculs sur l'exemple du titrage d'un volume  $v_0$  d'une solution décimolaire d'acide formique (noté AH) par une solution décimolaire de soude.

On utilisera donc les notations de la figure 1.

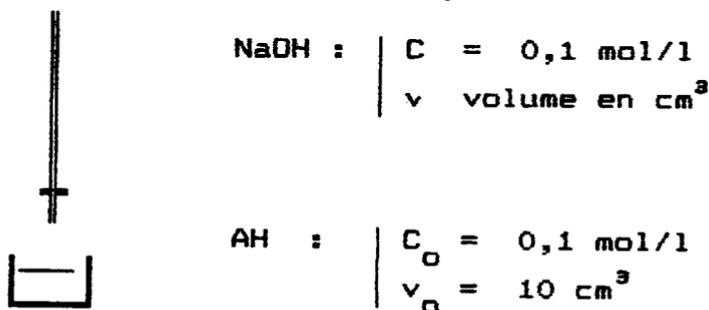


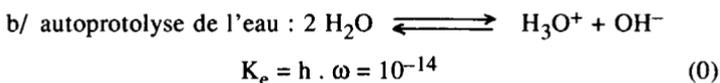
Figure 1

Pour le couple acido-basique AH / A<sup>-</sup>, on prendra :  $pK_a = 3,8$ .

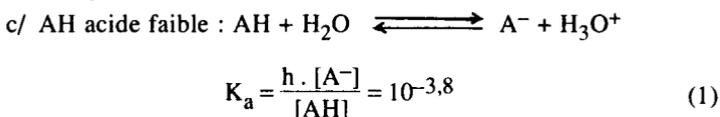
Le choix de concentrations initiales comparables pour la base et l'acide imposera de tenir compte de la dilution au cours de l'étude du mélange de volume total  $v_t = v_0 + v$ .

\* Les réactions acido-basiques :





avec  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $\omega = [\text{OH}^-]$



\* Les équations de conservation :

$$[\text{Na}^+] = \frac{C \cdot v}{v_0 + v} = C^* \quad (2)$$

$$[\text{AH}] + [\text{A}^-] = \frac{C_0 \cdot v}{v_0 + v} = C^*_0 \quad (3)$$

\* L'électroneutralité :

$$h + [\text{Na}^+] = \omega + [\text{A}^-] \quad (4)$$

*Remarque* : cette dernière équation peut être remplacée par la relation d'échange protonique.

\* Discussion générale sur la précision des équations précédentes :

Les activités étant remplacées par les concentrations dans les solutions diluées, les constantes d'équilibre ne sont qu'approximatives. On convient, le plus souvent, d'accorder une précision de 10 % à leurs prévisions, ce qui correspond, en particulier, à une incertitude sur le pH de 0,05 unité pH.

Par contre, l'électroneutralité et les conservations ne correspondent à des relations approchées que si des phénomènes supplémentaires, des complexations par exemple, ont été négligés.

## II

### MISE EN PLACE DE LA COURBE DE TITRAGE

On détermine rapidement le pH des points particuliers.

\* Au début du titrage : ( $v = 0$ )

On a la solution de l'acide faible HA (concentration  $C_0$ ). Donc le pH s'écrit :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \text{Log } C_0) = 2,4$$

Cette expression est valable pour une solution acide ( $\text{pH} < 6,5$ ), et dans le domaine de prédominance de l'acide HA ( $\text{pH} < \text{pK}_a - 1 = 2,8$ ).

\* A l'équivalence : ( $v = v_e$ )

On a alors égalité des nombres de moles :  $C \cdot v_e = C_0 \cdot v_0$ .

Numériquement, on obtient  $v_e = 10 \text{ cm}^3$ .

Il s'agit ici d'une solution «saline» de ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{A}^-$ ), dont le pH est imposé par la base faible  $\text{A}^-$  :

$$\text{soit} \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_b - \log C_e)$$

où l'on introduit :

– la constante de basicité :  $K_b = K_e / K_a = 10^{-10,2}$

– la concentration commune à l'équivalence :

$$C_e = C^*_0 (x = 1) = C^* (x = 1) = \frac{C \cdot C_0}{C + C_0} = 0,05 \text{ mol/l.}$$

On obtient donc :

$$\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pOH} = 8,25$$

Ce résultat est valable pour une solution basique ( $\text{pH} > 7,5$ ) et dans le domaine de prédominance de la base  $\text{A}^-$  ( $\text{pH} > \text{pK}_a + 1 = 4,8$ ).

\* Pour un volume  $v$  tendant vers l'infini :

Ce cas correspond à une solution de soude seule, base forte décimolaire :

$$\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pOH} = 14 - \log C = 13$$

Cette expression n'est valable qu'en milieu basique.

La courbe  $\text{pH} = f(x)$  présentera donc une asymptote horizontale en fin de titrage.

\* Conclusion

On place ces points sur le diagramme de prédominance du couple acido-basique  $AH / A^-$  : (cf. figure 2).

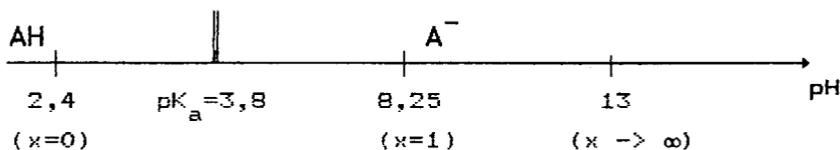


Figure 2

Au cours du titrage, le pH augmente de façon continue de la valeur minimale 2.4 vers la limite maximale 13.

**DOMAINE D'HENDERSON**

On se place avant l'équivalence, mais après le début du titrage et suffisamment «loin» de ces bornes, soit  $x \in ]0, 1[$ . Cette notion d'éloignement sera précisée au cours des calculs.

\* Hypothèses sur la nature de la solution :

D'après le diagramme précédent, on remarque que, dans le domaine considéré, on passe d'un milieu acide à un milieu basique et du domaine de prédominance de  $AH$  à celui de  $A^-$ . Aucune approximation de cette nature n'est donc possible.

Par contre, la base forte étant en défaut par rapport à l'acide faible, on prévoit une compensation de leurs propriétés. Cela nous conduit à une solution quasi neutre au point de vue acido-basique, ce qui est l'approximation classique pour obtenir les courbes de titrage avant les équivalences.

On en déduit que  $h$  et  $\omega$  sont très petits devant les concentrations intéressantes (c'est-à-dire non négligeables) :

$$h, \omega \ll [A^-] \text{ et } [AH]$$

La double hypothèse est fondamentale. Oublier un des termes constitue une faute grave comme on le verra par la suite.

\* Résolution

a/ les équations (3) et (4) donnent :

$$[A^-] = C^* + (h - \omega) \approx C^* \quad (5)$$

d'après l'hypothèse :  $h, \omega \ll [A^-]$ .

b/ avec (2), (3) et (4), on obtient :

$$[AH] = C_0^* - C^* + (\omega - h) \approx C_0^* - C^* \quad (6)$$

d'après l'hypothèse :  $h, \omega \ll [AH]$ .

*Remarque* : on ne peut se contenter de reporter (5) dans (3), car l'erreur commise dans l'évaluation de  $[A^-]$  pourrait être du même ordre de grandeur que la **différence**  $C_0^* - C^*$ . D'où la nécessité absolue de la deuxième hypothèse.

c/ en reportant (5) et (6) dans (1), on obtient :

$$h = K_a \cdot \frac{[AH]}{[A^-]} \approx K_a \cdot \frac{C_0 \cdot v_0 - C \cdot v}{C \cdot v} = K_a \cdot \frac{1-x}{x}$$

D'où :

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{1-x}{x}} \quad (7)$$

On vérifiera, sur cette expression, que la courbe  $\text{pH} = f(x)$  présente un point d'inflexion à pente minimale à la demi équivalence. C'est ce qui correspond au mélange tampon.

De plus, on a :  $\text{pH} = \text{p}K_a = 3,8$  pour  $x = 0,5$ .

*Remarque* : le phénomène de dilution par le volume de soude ajouté n'intervient pas dans l'expression obtenue.

**DÉTERMINATION DE LA ZONE DE VALIDITÉ DE LA RELATION (7)**

Si le résultat précédent est développé dans tous les ouvrages de chimie générale, la vérification de sa validité est généralement escamotée. Il est simplement indiqué qu'on ne peut l'employer au voisinage de  $x = 0$  et  $x = 1$ , sans donner une indication quantitative précise sur

cette notion de voisinage alors qu'il suffit, en fait, de vérifier les hypothèses précédentes.

\* Méthode suivie

On évitera une étude systématique en ne traitant que le voisinage des points délicats, à savoir pour  $x$  tendant vers  $1^-$  (resp. vers  $0^+$ ) car, alors, la relation (7) prédit un pH tendant vers l'infini (resp. vers  $-\infty$ ).

On se placera donc le plus près possible de ces limites tout en restant dans le domaine de validité de (7).

\* Voisinage de l'équivalence : ( $x$  tend vers  $1^-$ )

D'après l'étude préalable, on sait alors que (cf. figure 2) :

- la solution est basique :  $\omega \gg h$
- on est situé dans le domaine de prédominance de la forme basique :  $[AH] \ll [A^-]$

On pose alors  $x = 1 - \varepsilon'$  et on cherche la limite inférieure de  $\varepsilon'$  positif qui respecte les hypothèses du calcul de (7).

On admettra a priori que les  $\varepsilon'$  considérés sont suffisamment petits devant l'unité pour pouvoir les négliger dans les sommes correspondantes.

On obtient ainsi :

- d'après (3) :  $[A^-] \approx C^*_0 (x \rightarrow 1^-) \approx C_e$

- d'après (7) :  $pH \approx pK_a + \log \frac{1}{\varepsilon'}$

$$\text{soit } h = \varepsilon' \cdot K_a \quad (7')$$

Avec  $\varepsilon' \ll 1$ , les conditions de validité de cette relation sont :

$$h, \omega \ll [A^-], [AH] \text{ (avec } h \ll \omega \text{ et } [AH] \ll [A^-] = C_e)$$

La condition la plus difficile à vérifier sera donc :

$$\omega \ll [AH]$$

En utilisant (0), (1) et (7'), on obtient :

$$\frac{[AH]}{\omega} = \frac{h \cdot [A^-]}{K_a \cdot (K_e/h)} \approx \varepsilon'^2 \frac{K_a \cdot C_e}{K_e} \gg 1$$

D'après la discussion sur la précision, on se contente d'un facteur 10, soit la condition :

$$\frac{[\text{AH}]}{\omega} > 10 \Rightarrow \varepsilon' > \sqrt{10 \frac{K_b}{C_e}} = 1,1 \cdot 10^{-4}$$

(ce qui correspond à un pH limite de 7,75).

Pour l'exemple étudié, on constate que la relation (7) est valable jusqu'à  $x \approx 0,9999$ .

Les  $\varepsilon'$  considérés sont donc effectivement négligeables devant 1, car il s'agit du voisinage extrême de l'équivalence (à moins d'une goutte près).

*Remarque* : le minimum de  $\varepsilon'$  diminue avec  $K_b$ , donc pour des acides plus forts.

\* Début du titrage : ( $x$  tend vers  $0^+$ )

D'après l'étude préalable, on sait alors que (cf. figure 2) :

- la solution est acide :  $h \gg \omega$
- on est situé dans le domaine de prédominance de la forme acide :  $[\text{A}^-] \ll [\text{AH}]$

On pose alors  $x = \varepsilon''$  et on cherche la limite inférieure de  $\varepsilon''$  positif qui respecte les hypothèses du calcul de (7) avec  $\varepsilon''$  suffisamment petit devant l'unité.

De même, on obtient :

- d'après (3) :  $[\text{AH}] \approx C_0^* (x \rightarrow 0^+) \approx C_0$
- d'après (7) :  $\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \varepsilon'' \Rightarrow h \approx K_a / \varepsilon''$  (7'')

Avec  $\varepsilon'' \ll 1$ , les conditions de validité de cette relation sont :

$$h, \omega \ll [\text{A}^-], [\text{AH}] \text{ (avec } \omega \ll h \text{ et } [\text{A}^-] \ll [\text{AH}] \approx C_0 \text{)}$$

La condition la plus difficile à vérifier sera donc :

$$h \ll [\text{A}^-]$$

On constate que cette condition est totalement différente du cas précédent et constitue l'autre partie des hypothèses initiales. En utilisant (0), (1) et (7''), on obtient :

$$\frac{[A^-]}{h} = \frac{K_a \cdot [AH]}{h^2} = \frac{\varepsilon''^2 \cdot C_0}{K_a} \gg 1$$

On se contente ici de  $\frac{[A^-]}{h} > 10$ , soit :

$$\varepsilon'' > \sqrt{10 \frac{K_a}{C_0}} = 0,13$$

(ce qui correspond à un pH limite d'environ 2,9).

On constate ici que l'approximation faite n'est plus valable au voisinage même du début du titrage, l'acide «faible» considéré étant trop dissocié. En effet, le minimum de  $\varepsilon''$  diminue avec  $K_a$ , donc pour des acides plus faibles.

*Remarque* : l'hypothèse  $\varepsilon''$  négligeable devant 1 peut être ici contestée (erreur supérieure à 10 %), mais il s'agit d'évaluer un terme correctif, donc un simple ordre de grandeur suffit.

### COURBE APRÈS L'ÉQUIVALENCE

Avec  $OH^-$  en excès, soit  $x$  suffisamment supérieur à 1, on sort du domaine d'Henderson, mais une méthode comparable est applicable.

\* Hypothèse choisie :

En considérant le diagramme de prédominance, pour  $x$  compris entre un et l'infini, on prévoit (cf. figure 2) :

- un milieu basique :  $\omega \gg h$
- la prédominance de la forme basique :  $[AH] \ll [A^-]$

De plus, en considérant l'excès de soude, on supposera la condition supplémentaire (nécessaire pour une résolution simplifiée) :

$$\omega \gg [AH]$$

\* Résolution :

D'après (2), (3) et (4), on a :

$$\omega = (C^* - C^*_0) + ([AH] - h) \simeq C^* - C^*_0 \quad (9)$$

en utilisant  $h \ll \omega$  et  $[AH] \ll \omega$ .

On obtient donc :

$$\omega \approx \frac{C \cdot v - C_0 \cdot v_0}{v_0 + v} \approx C \frac{x - 1}{x + C/C_0}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} \approx -\log C - \log \frac{x - 1}{x + C/C_0}$$

Avec  $\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pOH}$  :

$$\text{pH} \approx \text{pK}_e + \log C + \log \frac{x - 1}{x + C/C_0} \quad (10)$$

\* Interprétation de (10) :

– lorsque  $x$  tend vers l'infini, on retrouve bien que le  $\text{pH}$  tend vers 13.  
 – le terme en  $C/C_0$  correspond au phénomène de dilution au cours du titrage. Ce phénomène est négligeable dans le cas de la base très concentrée par rapport à l'acide, soit pour  $C \gg C_0$ .

On aurait alors, pour  $x$  pas trop grand :

$$\text{pH} \approx \text{pK}_e + \log C_0 + \log (x - 1)$$

\* Détermination du domaine de validité de (10) :

Cette relation n'est valable qu'après l'équivalence ( $x > 1$ ) et on prévoit des difficultés au voisinage de l'équivalence.

En effet, pour  $x \rightarrow 1^+$ , (10) prédit un  $\text{pH}$  tendant vers  $-\infty$ . Il faut donc étudier ce voisinage en posant :  $x = 1 + \varepsilon$  avec  $\varepsilon$  positif suffisamment grand pour que (10) reste valable et suffisamment petit pour pouvoir le négliger éventuellement devant l'unité.

A priori, on a, alors, (comme pour le cas  $x \rightarrow 1^-$ ) (cf. figure 2) :

- une solution basique :  $h \ll \omega$
- le domaine de prédominance de la forme basique :  $[\text{AH}] \ll [\text{A}^-]$

On en déduit de même :

- d'après (3) :  $[\text{A}^-] \approx C^*_0 (x \rightarrow 1^+) \approx C_e$
- d'après (10) :  $\text{pOH} \approx -\log C + \log \frac{1 + C/C_0}{\varepsilon}$

$$\Rightarrow \omega \approx \frac{C \cdot \varepsilon}{1 + C/C_0} = \varepsilon \cdot C_e \quad (10')$$

Avec  $\varepsilon \ll 1$ , la condition de validité de cette réaction est :

$$\omega \gg [A^-] \text{ (avec } \omega \ll h \text{ et } [AH] \ll [A^-] \approx C_e \text{)}$$

qui sera non respectée à l'équivalence car on obtient alors classiquement :  $\omega \approx [A^-]$ .

En utilisant la constante de basicité :  $K_b = \frac{\omega \cdot [AH]}{[A^-]}$  on obtient :

$$\frac{\omega}{[AH]} = \frac{\varepsilon^2 \cdot C_e}{K_b} \gg 1$$

On se contentera de  $\frac{\omega}{[AH]} > 10$ , soit :

$$\varepsilon > \sqrt{10 \frac{K_b}{C_e}} = 1,1 \cdot 10^{-4}$$

On constate qu'il y a le même écart limite des deux côtés de l'équivalence.

### TRACÉ DES COURBES OBTENUES :

L'utilisation du Logiciel SIMULTIT a permis la superposition des courbes approchées déduites de (7) et (10), et de la courbe théorique obtenue sans approximation préalable (cf. figure 3).

Dans leurs domaines de validité, on constate une bonne concordance entre ces deux types de courbes.

Il serait intéressant de superposer une troisième courbe obtenue expérimentalement. Il faut alors être conscient que la « qualité » du pH-mètre utilisé, le choix de l'électrode de verre, l'étalonnage correspondant, la correction en température, ..., va conduire à des écarts significatifs avec les prévisions théoriques.

Ces discordances permettent de justifier une nouvelle fois, s'il était nécessaire, les approximations relativement grossières (10 %) pratiquées dans les calculs.

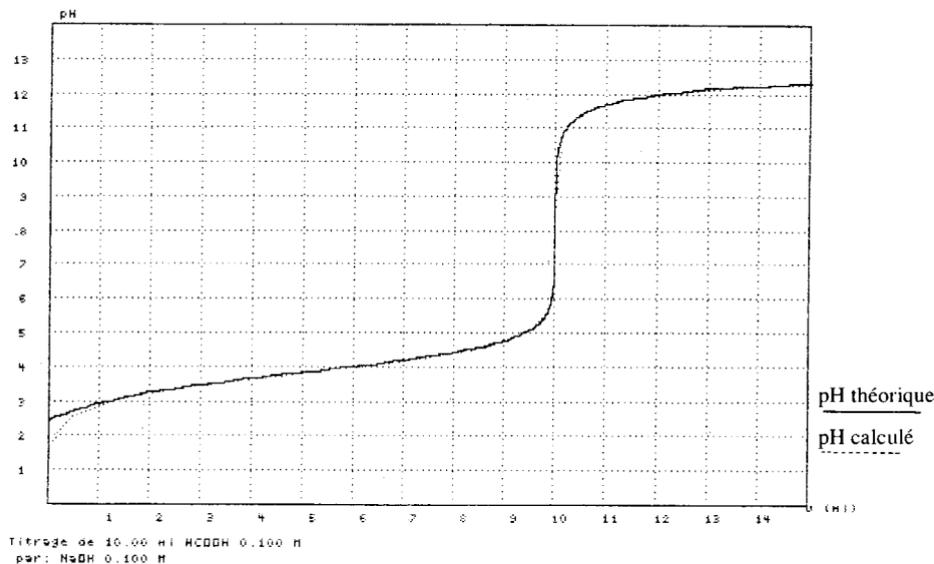


Figure 3

### III

#### APPLICATION DE LA MÉTHODE DES TANGENTES

Il s'agit de déterminer expérimentalement le volume de soude et le pH à l'équivalence.

Une méthode classique, mais rarement discutée, se pratique sur le graphe du pH en fonction du volume en traçant des tangentes parallèles de part et d'autre de l'équivalence détectée par la variation relativement brutale du pH (cf. figures 4 et 5).

A partir ces deux tangentes ( $\Delta_1$ ) et ( $\Delta_2$ ), on trace la parallèle ( $\Delta$ ), à mi-distance de ( $\Delta_1$ ) et de ( $\Delta_2$ ).

On affirme alors que la droite ( $\Delta$ ) coupe la courbe  $\text{pH} = f(v)$  au point d'équivalence, ce qui permet les mesures précises à l'équivalence :

- du  $\text{pH}$  : intéressant pour une courbe quasi verticale (cas de la figure 4)
- du volume  $v_e$  : intéressant pour une neutralisation peu marquée (cas de la figure 5).

### DISCUSSION DE LA MÉTHODE DES TANGENTES

Il est équivalent de traiter le problème sur la courbe du  $\text{pH}$  en fonction de  $x$ , ce paramètre étant proportionnel à  $v$ .

On supposera que les points de tangence de ( $\Delta_1$ ) et ( $\Delta_2$ ) en  $x_1$  et  $x_2$ , sont dans le domaine de validité des relations (7) et (10) et suffisamment proches de l'équivalence.

Cette condition est nécessaire car la courbe obtenue n'est pas strictement symétrique par rapport au point d'équivalence comme dans le cas du titrage d'un acide fort par une base forte.

En toute rigueur, on devrait utiliser alors la «méthode des sécantes» décrite en particulier dans le livre « Équilibres chimiques en solution aqueuse » de Mahé et Fraissard, paru chez Masson (pages 249 et 250).

#### \* Détermination de l'équation de la droite :

On se limite, ici, au domaine de validité de (7') et (10'), c'est-à-dire au voisinage de l'équivalence :  $|x - 1| < 0,1$ .

On utilisera donc les résultats suivants :

$$\text{en } x_1 = 1 - \varepsilon_1 \quad \Rightarrow \quad \text{pH}_1 \approx \text{pK}_a - \log \varepsilon_1 = \text{pK}_a - \frac{1}{2,3} \cdot \ln \varepsilon_1$$

$$\text{en } x_2 = 1 + \varepsilon_2 \quad \Rightarrow \quad \text{pH}_2 \approx \text{pK}_e + \log C_e + \frac{1}{2,3} \cdot \ln \varepsilon_2.$$

On obtient les coefficients directeurs des droites ( $\Delta_1$ ) et ( $\Delta_2$ ) grâce aux dérivées des expressions précédentes :

$$\frac{d(\text{pH})}{dx}(x_1) = \frac{1}{2,3 \cdot \varepsilon_1} \quad \text{et} \quad \frac{d(\text{pH})}{dx}(x_2) = \frac{1}{2,3 \cdot \varepsilon_2}$$

$(\Delta_1)$  et  $(\Delta_2)$  étant parallèles, on nomme  $D_0$ , la valeur commune. On en déduit l'égalité des écarts selon :

$$\epsilon_0 = \epsilon_1 = \epsilon_2$$

(pour les figure 4 et 5, on a choisi  $\epsilon_0 = 0,05$ ).

On peut alors écrire les équations des diverses droites parallèles :

- droite  $(\Delta_1)$  :  $(\text{pH})_1 = \text{pH}_1 + D_0 \cdot (x - x_1)$
- droite  $(\Delta_2)$  :  $(\text{pH})_2 = \text{pH}_2 + D_0 \cdot (x - x_2)$
- droite  $(\Delta)$  :  $(\text{pH})_0 = \text{pH}_0 + D_0 \cdot (x - 1)$

On exprimera l'équidistance de  $(\Delta)$  à  $(\Delta_1)$  et  $(\Delta_2)$  en écrivant l'égalité :

$$(\text{pH})_2 - (\text{pH})_0 = (\text{pH})_0 - (\text{pH})_1$$

En  $x = 1$  :  $\epsilon_0 = (x - x_1) = -(x - x_2)$ , d'où :

$$\text{pH}_0 = \frac{1}{2} (\text{pH}_1 + \text{pH}_2) = \frac{1}{2} (\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log C_e)$$

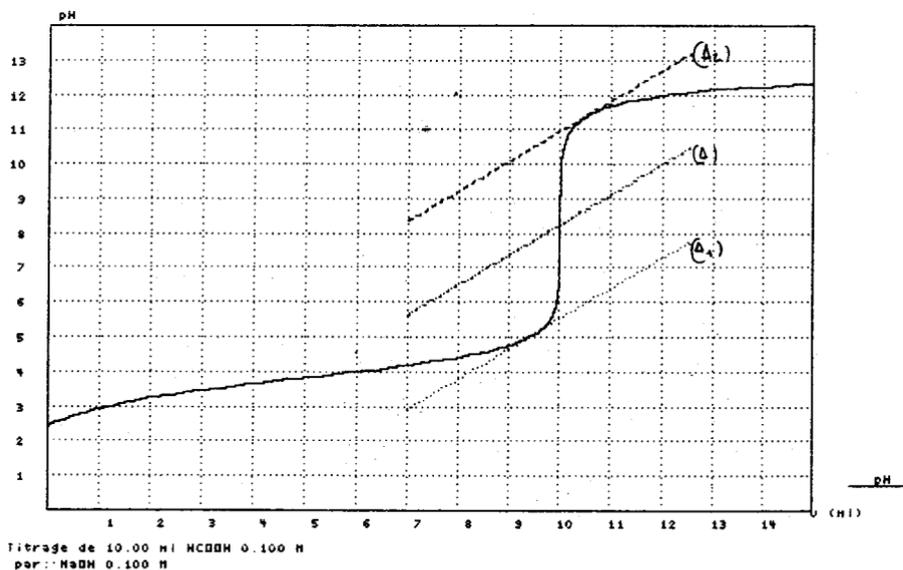


Figure 4

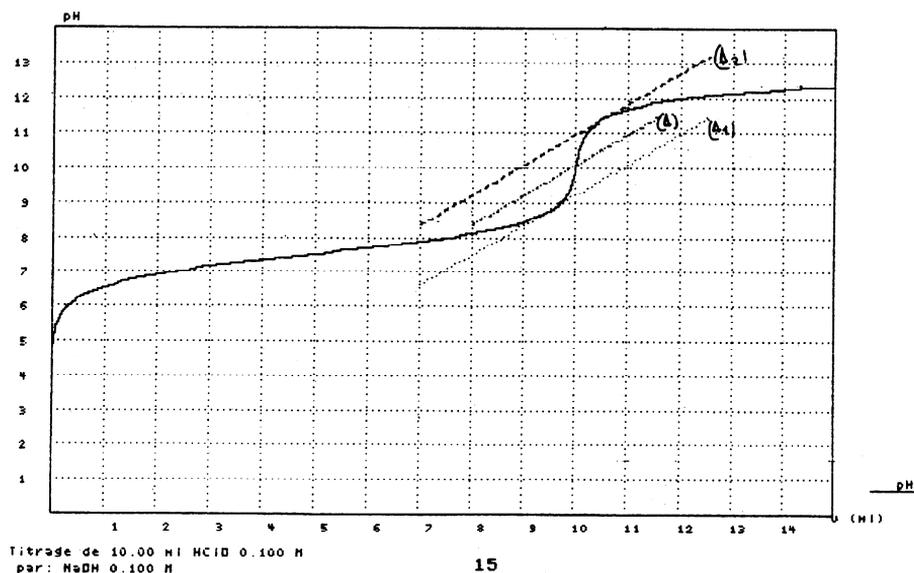


Figure 5

\* Conclusion :

En utilisant les relations classiques sur  $\text{pOH}$  et  $\text{pK}_b$ , on retrouve bien le  $\text{pH}$  à l'équivalence obtenu pour  $x = 1$ .

Mais le calcul précédent n'est valable qu'au voisinage même de l'équivalence.

Un développement à un ordre supérieur ne permet pas d'étendre la justification sur un grand domaine. En effet, l'écart obtenu sur le  $\text{pH}$  à l'équivalence est du premier ordre.

Cependant, si on accepte une incertitude d'environ 0,1 unité  $\text{pH}$ , on peut prendre les points de tangence dans une zone un peu plus large.

Moyennant quelques précautions, on pourra donc utiliser la méthode des tangentes en dehors du cadre strict des dosages acide fort / base forte à condition de se placer pas trop loin de l'équivalence.

\* Remarque :

On aurait pu décrire ici la méthode de GRAN qui permet la détermination graphique et numérique de l'équivalence. Très utilisée pour le traitement par ordinateur, elle est présentée dans le livre de Mahé et Fraissard ou dans l'épreuve d'Agrégation de Chimie de 1987.

Elle se ramène à une modélisation de la courbe de titrage et mériterait, sans doute, d'être discutée précisément.