

Une méthode mathématique approchée unitaire pour décrire la courbe de titrage d'un acide faible par une base forte (ou vice versa)

par Mario Emilio CARDINALI
Département de Chimie de l'Université
Via Elce di Sotto - 8, Perugia (Italie)

Claudio GIOMINI, Giancarlo MARROSU,
Département ICMMPM, Université «La Sapienza»
Via del Castro Laurenziano 7, 00161 Roma (Italie)

RÉSUMÉ

On montre que l'allure de la courbe de titrage d'un acide monoprotique faible par une base monoprotique forte peut être presque correctement décrite, dans son entière extension, par une seule équation approximative de 2^{ème} degré en $[H^+]$, dérivée de l'équation exacte correspondante, de 3^{ème} degré.

Dans la presque totalité de la courbe, les résultats obtenus à partir de l'équation approximative se rapprochent des valeurs exactes du pH beaucoup mieux que ceux de la méthode traditionnelle, qui se base sur quatre équations différentes.

Une version améliorée, mais moins directe, de notre méthode est décrite en Appendice.

INTRODUCTION

Dans la plupart des livres de chimie, les courbes de titrage d'acides (ou bases) faibles par des bases (ou acides) fortes ne sont pas regardées, d'un point de vue mathématique, comme produites, dans leur entière extension, par une équation générale, mais plutôt comme fragmentées en quatre points et/ou segments (le point initial, la région du tampon, etc.). Chacun de ces points ou segments est décrit par une équation différente, linéaire ou quadratique, obtenue grâce à une hypothèse simplificatrice convenable.

Tandis que la méthode traditionnelle fait appel à plusieurs formules différentes, apparemment sans rapport entre elles, notre méthode emploie une formule unique quadratique. La courbe générée de cette manière se rapproche de la courbe exacte beaucoup mieux que la courbe, tracée morceau par morceau, de la méthode traditionnelle, sauf au point initial et dans son voisinage immédiat. Quoi qu'il en soit, cet inconvénient peut être surmonté par une amélioration de la méthode, qui sera décrite dans l'appendice.

La méthode sera traitée en se référant à une solution d'un acide monoprotique faible titré par une base monoprotique forte ; le cas symétrique d'une base monoprotique faible titrée par un acide monoprotique fort est laissé au lecteur intéressé.

Comme on sait, un titrage du genre considéré s'effectue convenablement si la concentration analytique (C_a^0) de l'acide dans la solution qui va être titrée est 10^{-1} mol l $^{-1}$ environ, et celle de la base (C_b^0) dans la solution titrante est du même ordre de grandeur que C_a^0 . De plus, la courbe doit se présenter «bien développée», c'est-à-dire, la variation du pH qu'elle doit montrer au point équivalent doit être élevée de façon suffisante pour que le même point soit soigneusement estimé par le changement de couleur d'un indicateur approprié. Cette condition est satisfaite [1 ; 2] si la constante d'ionisation (K_a) de l'acide, et sa concentration analytique, sont telles que $K_a \cdot C_a^0 \gtrsim 10^{-8}$ mol l $^{-1}$.

Dans les sections suivantes, nous nous référerons à des courbes de titrage qui sont «bien développées» comme nous l'avons spécifié ci-dessus.

THÉORIE ET PERFORMANCES DE LA MÉTHODE

Habituellement, pour les courbes de titrage, on reporte le pH en fonction de V_b ; c'est-à-dire, pour chaque point de la courbe, le pH de la solution titrée est enregistré en fonction du volume de solution de la base qui a été ajouté à un volume connu, V_a^0 , de la solution de l'acide.

Dans la description de la méthode qui va suivre, on emploie le rapport :

$$r = \frac{V_b}{V_a^0} \quad (1)$$

au lieu de V_b comme coordonnée de la composition de la solution dans le cours du titrage ; ce rapport est adimensionnel et ne dépend pas de la grandeur de l'échantillon qui va être titré.

Comme on le sait déjà [3], l'équation qui produit une courbe de titrage «pH en fonction de r» quand on va titrer un acide monoprotique faible par une base monprotique forte, est la suivante :

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{(C_a - C_b) - \left\{ [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right\}}{C_b + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}} \quad (2)$$

qui est cubique en $[H^+]$; C_a et C_b sont les valeurs des concentrations analytiques de l'acide et de la base, respectivement, dans la solution titrée, en correspondance d'un point donné de la courbe de titrage. Ces valeurs sont définies en termes de r comme :

$$C_a = \frac{C_a^0 \cdot V_a}{V_a^0 + V_b} = \frac{C_a^0}{1+r} \text{ et } C_b = \frac{C_b^0 \cdot V_b}{V_a^0 + V_b} = \frac{C_b^0 \cdot r}{1+r} \quad (3)$$

où r peut varier entre 0 (pas de base ajoutée) et r_e , correspondant à un excès raisonnable de base, par rapport à la quantité stoechiométriquement nécessaire ($r_e > C_a^0/C_b^0$; c'est-à-dire, $r_e > 1$, si $C_a^0 = C_b^0$). L'équation (2) est rigoureusement exacte si les effets de la force ionique interne peuvent être négligés ; les équations (3) sont rigoureusement exactes si les volumes des deux solutions qu'on va mélanger sont exactement additifs.

L'équation (2) peut être représentée d'une façon plus simple en la réécrivant ainsi :

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_{al} - D}{C_b + D} \quad (4)$$

où

$$C_{al} = C_a - C_b \quad (5)$$

représente la concentration analytique de l'acide libre (c'est-à-dire, pas encore transformé en sel), et

$$D = [H^+] - [OH^-] = [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \quad (6)$$

est la différence entre les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- .

Après un examen attentif de l'allure du rapport D / C_b le long de la courbe de titrage, on peut observer que :

- bien qu'au point initial ($r_i = 0$, $pH_i \approx C_a^0 - \log \sqrt{K_a \cdot C_a}$) $D / C_b \rightarrow \infty$, il suffit qu'on s'éloigne du pH initial à peine d'une unité de pH, à peu près, pour que ce rapport atteigne des valeurs basses comme 0,1 ;
- en se déplaçant plus à droite, D / C_b devient toujours plus petit, jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur nulle au point de neutralité, où

$$r_n = \frac{C_a^0}{C_b^0} \cdot \frac{K_a}{K_a + K_w^{1/2}} \quad \text{et} \quad pH_n = \frac{1}{2} \cdot pK_w ;$$

- au delà du point de neutralité, les valeurs de D / C_b deviennent négatives, et leur module s'accroît constamment, mais même pour 10 % d'excès de base ajoutée, la valeur absolue de ce rapport ne dépasse pas 0,1.

En conséquence, dans la plupart de son extension (à peu près, à partir de $pH_i + 1$), la courbe peut être très bien décrite par l'équation quadratique approximative suivante :

$$[H^+] \approx K_a \cdot \frac{C_{al} - D}{C_b} \quad (7)$$

$$\approx K_a \cdot \frac{C_{al} - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}}{C_b} \quad (8)$$

obtenue à partir de l'équation exacte (4) en négligeant le terme D dans le dénominateur du 2^{ème} membre. De l'équation (8), on tire que :

$$[H^+] \approx \frac{1}{2} \cdot \frac{K_a \cdot C_{al}}{K_a + C_b} + \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left(\frac{K_a \cdot C_{al}}{K_a + C_b} \right)^2 + \frac{K_w \cdot K_a}{K_a + C_b}} \quad (9)$$

Les performances de cette formule ont été prouvées dans les conditions suivantes : $C_a^0 = C_b^0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, et $K_a = 10^{-1}$; 10^{-2} ; ... ;

10^{-7} , la première valeur de la constante d'ionisation se référant aux moins faibles des acides faibles connus, et la dernière aux plus faibles des acides dont la courbe de titrage se présente « bien développée » quand on prend $C_a^0 = C_b^0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

Dans tous les cas considérés la formule (9) produit de très bons résultats : déjà à partir d'une valeur pH^* , très proche de pH_i , et telle qu'il y ait

$$\text{pH}_i + 0,3 \leq \text{pH}^* \leq \text{pH}_i + 0,8$$

comme K_a va de 10^{-7} à 10^{-1} , la différence (par défaut) des valeurs fournies de la formule (9) par rapport aux valeurs exactes devient plus petite que 0,1 unités de pH. De plus, dans l'intervalle $[\text{pH}^*, \text{pH}^* + 1]$, les différences entre les valeurs exactes et approximatives deviennent négligeables, autour de 0,001 unités de pH, et cet ordre de grandeur est maintenu jusqu'au point d'équivalence et au-delà de ce dernier.

De l'autre côté, en se déplaçant en arrière de pH^* vers le point initial, la formule (9) produit des valeurs de pH (à la rigueur, de $[\text{H}^+]$) de plus en plus inexactes par défaut (par excès, sur l'échelle de $[\text{H}^+]$), la discordance la plus large se vérifiant pour le point initial.

Or, une formule approximative pour calculer la valeur de $[\text{H}^+]$ d'une solution contenant (au moins, nominalement) un acide monoprotique faible et une base monoprotique forte, qui produit des valeurs en excès, comme c'est le cas de la formule (9) entre $[\text{H}^+]_i$ et $[\text{H}^+]*$, devient inadmissible, ou inapplicable, toutes les fois que la $[\text{H}^+]$ qu'elle fournit s'avère être plus haute que la valeur $[\text{H}^+]$ d'une solution renfermant un acide monoprotique fort et une base monoprotique forte, avec les mêmes C_a et C_b que la solution considérée : en bref, supérieure à [3]

$$[\text{H}^+] = \frac{C_a - C_b}{2} + \sqrt{\left(\frac{C_a - C_b}{2}\right)^2 + K_w} \quad (10)$$

$$\approx C_a - C_b \quad (\text{quand } C_a - C_b >> 2\sqrt{K_w}) \quad (11)$$

Ces valeurs de $[\text{H}^+]$ seront dites « stoechiométriquement absurdes » ; on dira de même, évidemment, pour les valeurs de pH correspondantes.

Or, même dans les conditions les plus sévères, c'est-à-dire au point initial, ou très proche de ce dernier, la formule (9) réussit toujours à produire des valeurs «stoechiométriquement non absurdes» ; au point initial, où $C_b = 0$ et $C_a = C_a^0$, elle fournit exactement la valeur $[H^+]$ attribuable à une solution d'un acide monoprotique fort, dont la concentration est C_a^0 , quand $C_a^0 \gg 2\sqrt{K_w}$:

$$[H^+] \approx C_a^0 \quad (12)$$

En résumant, la formule (9) est suffisamment précise, ou presque exacte, pour une extension de valeurs de pH égale, au moins, à 85 % de l'entière extension d'une courbe de titrage du genre considéré ; elle produit des valeurs qui ne sont pas satisfaisantes, mais seulement pour la portion de la courbe précédant pH^* , et ces valeurs, quoique grossièrement plus basses que celles exactes, ne sont jamais stoechiométriquement absurdes. Il est à remarquer aussi que la longueur de cette portion diminue en fonction de l'augmentation de la faiblesse de l'acide.

Comme on l'a déjà dit auparavant, selon la méthode traditionnelle, la courbe de titrage est obtenue par morceaux, d'après les quatre formules suivantes :

$$[H^+] \approx \sqrt{K_a \cdot C_a^0} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} [H^+] &\approx K_a \cdot C_{al}/C_b \\ &\approx K_a \cdot \frac{1-r}{r} \quad (\text{quand } C_a^0 = C_b^0) \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} [OH^-] &\approx \sqrt{(K_w/K_a) \cdot C_s} \\ &\approx \sqrt{(K_w/K_a) \cdot (C_a^0/2)} \quad (\text{quand } C_a^0 = C_b^0) \end{aligned} \quad (15)$$

où C_s est la concentration analytique du sel, et

$$[OH^-] \approx C_b = C_b^0 \cdot \frac{r}{1+r} \quad (16)$$

De ces formules :

– la première s'applique au point initial de la courbe ;

- la deuxième est l'équation (ou formule) bien connue de Henderson-Hasselbach, donnant les valeurs du pH pour la portion de la courbe du point initial au point d'équivalence (ces points extrêmes étant exclus) ;
- la troisième se réfère au point d'équivalence ;
- la quatrième fournit les valeurs du pH au-delà du point d'équivalence.

Or, on doit remarquer que, pour des valeur de K_a entre 10^{-1} et 10^{-2} , la formule (14) produit des résultats stoechiométriquement absurdes : en particulier, pour $K_a = 10^{-1}$, le long de l'entière portion ($0 < r < 1$) de courbe à laquelle elle s'applique, et, pour $K_a = 10^{-2}$, dans un segment ($0 < r < 0,11$), court mais non négligeable, de la même portion. De plus, la formule (14) est toujours grossièrement approximative dans la portion de courbe qui vient immédiatement avant le point d'équivalence. En outre, la formule (16) aussi produit des valeurs grossièrement approximatives dans le segment ascendant de la courbe qui va du point d'équivalence au plateau final. Ainsi, notre formule (9) non seulement fait toute seule le même travail que les formules (14), (15) et (16) réunies, mais aussi le fait mieux pour des segments de courbe de longueur non négligeable.

Enfin, on pourrait remarquer que l'équation quadratique (7), sur laquelle notre méthode se base pour en dériver la courbe de titrage, est une parente très proche de l'équation linéaire de Henderson-Hasselbach (HH) (14) ; en effet, l'équation (7) est obtenue à partir de l'équation exacte (4) en négligeant le terme D du dénominateur du rapport du 2^{ème} membre de cette équation, tandis que l'équation de HH provient de la même (4) en négligeant également le terme D du numérateur. En formules :

$$\text{équation exacte} \quad [H^+] = K_a \cdot (C_{al} - D) / (C_b + D) \quad (4)$$

$$\text{notre équation} \quad [H^+] \approx K_a \cdot (C_{al} - D) / C_b \quad (7)$$

$$\text{équation de HH} \quad [H^+] \approx K_a \cdot C_{al} / C_b \quad (14)$$

En considération de la relation très proche qui existe entre les équations (7) et (14), et de la qualité plus fine de la première, elle pourrait être appelée «équation de Henderson-Hasselbach améliorée».

APPENDICE

La méthode proposée dans la section précédente peut être aisément modifiée en une méthode à deux paliers, qui donne des résultats pratiquement exacts pour l'entière extension de la courbe, et toutefois conserve le caractère unitaire de son approche.

Dans le palier initial, on calcule une valeur de première approximation de $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$, désignée comme $[\text{OH}^-]_1$, à travers la formule (9), ou directement à partir de l'équation (7), réécrite en termes de l'inconnue $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-]_1 = -\frac{C_{\text{al}}}{2} + \sqrt{\left(\frac{C_{\text{al}}}{2}\right)^2 + \frac{K_w}{K_a} \cdot (K_a + C_b)} \quad (17)$$

Dans le palier final, la valeur $[\text{H}^+]$ cherchée est calculée à partir de l'équation quadratique qu'on obtient directement de l'équation exacte (2) après avoir remplacé les termes $K_w / [\text{H}^+]$ par les valeurs $[\text{OH}^-]_1$ produites par la formule (17) :

$$[\text{H}^+] \approx K_a \cdot \frac{C_{\text{al}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]_1}{C_b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]_1} \quad (18)$$

ce qui donne :

$$[\text{H}^+] \approx -\frac{1}{2} \cdot \{K_a + C_b - [\text{OH}^-]_1\} + \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \{K_a + C_b - [\text{OH}^-]_1\}^2 + K_a \cdot \{C_{\text{al}} + [\text{OH}^-]_1\}} \quad (19)$$

Les différences entre les valeurs du pH obtenues par la formule (19), à l'aide de la (17), et celles exactes sont absolument négligeables dans l'entière extension de la courbe.

Ce résultat, très bon, peut être expliqué à l'aide des considérations suivantes :

- dans les portions de la courbe où la formule (17) (ou la formule (9), pour la méthode à un seul palier proposée dans la section précédente) produit des résultats satisfaisants, la formule (19) ne peut faire qu'aussi bien, sinon mieux ;
- dans la portion initiale de la courbe, où la formule (17) donne des valeurs $[\text{OH}^-]_1$ inacceptablement basses, $[\text{H}^+]$ est bien plus élevé que $[\text{OH}^-]$, et, à plus forte raison, que $[\text{OH}^-]_1$; pour cela, la formule (19)

produit des valeurs presque exactes car les termes $[\text{OH}^-]_1$ qu'elle renferme sont à considérer comme négligeables :

$$[\text{H}^+] \approx -\frac{1}{2} \cdot \left\{ K_a + C_b - [\text{OH}^-]_1 \right\} + \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left\{ K_a + C_b - [\text{OH}^-]_1 \right\}^2 + K_a \cdot \left\{ C_{al} + [\text{OH}^-]_1 \right\}} \quad (20)$$

CONSIDÉRATIONS FINALES

Dans l'opinion des auteurs, la première des méthodes proposées, grâce à sa simplicité et aux bons résultats qu'elle produit, pourrait représenter une approche alternative valable par rapport à la méthode traditionnellement employée pour dériver les courbes de titrage. En outre, la méthode à deux paliers proposée dans l'Appendice pourrait être introduite à un niveau plus sophistiqué comme un simple mais intéressant exemple pratique de réduction d'un problème de troisième degré au deuxième degré, dans diminuer l'exactitude des résultats, ni restreindre le champ d'applicabilité.

REMERCIEMENT

Les auteurs sont reconnaissants envers Mme Danièle Loussayre, pour les fructueuses discussions sur le texte de cet article.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.E. RICCI, Hydrogen ion concentration - Princeton University Press, Princeton, N.J., USA (1952).
- [2] H.A. LAITINEN, Chemical Analysis - McGraw-Hill, New York, N.Y., USA (1960).
- [3] J.N. BUTLER, Ionic equilibrium : a mathematical approach - Addison-Wesley, Reading, Mass., USA (1964).