

Action d'une base forte sur un acide faible : utilisation d'un tableur

Le but de ce thème ne se résume pas à l'étude d'une réaction acido-basique.

On se reportera au cours classique à cette fin.

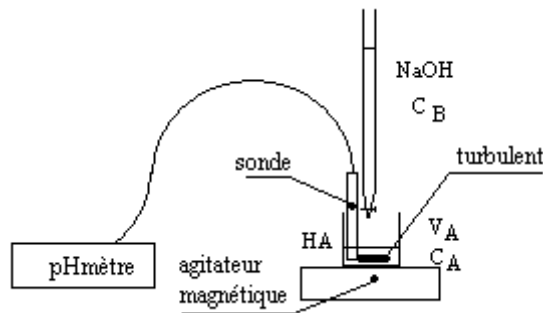
Il s'agit surtout de montrer comment la fameuse courbe de dosage est obtenue de façon théorique à partir de quelques paramètres.

De plus la résolution théorique du système d'équations obtenues et le tracé de la courbe seront l'occasion de s'initier à un logiciel bien connu : « Excel »

On pourra opérer de même avec « open-office.calc » qu'il suffit de télécharger gratuitement.

Exemple: action d'un acide fort HA sur l'hydroxyde de sodium NaOH

Schéma



notation: le couple acide base sera noté (HA, A⁻) ; il pourrait s'agir de l'acide éthanoïque, il suffira de faire varier la valeur du pK_A pour un autre mono-acide. Plus pK_A diminue et plus la courbe se rapprochera de celle d'un acide fort sur une base faible.

Avant de procéder à la représentation graphique de pH en fonction du volume V_B de soude versée il est intéressant de connaître les valeurs limites du pH .

Q1-déterminer la valeur du pH quand V_B tend vers l'infini.

Rep. Une goutte d'acide dans un océan de base , le pH est celui d'une solution de soude de concentration C_B : pH= 14 + logC_B Si pK_A = 4,7 et C_B=0,1 alors pH_f = 13

Q2- déterminer le pH initial pH_i

Rep. Plus délicat

l'équation de la réaction avec l'eau uniquement est:

HA+ H₂O = A⁻ + H₃O⁺ en s'inspirant de la suite et en considérant que [HO⁻] << [H₃O⁺] on trouvera : [H⁺]=1/2 (-K_A + rac(K_A² +4K_AC_A) soit pH_i = 2,85 avec pK_A = 4,7

remarques:

ces valeurs limite permettent de choisir judicieusement le domaine de pH à balayer pour afficher la courbe.

Il peut être intéressant d'inscrire dans la première ligne de la colonne des pH la formule permettant de calculer pH_i ; ainsi la courbe débutera automatiquement pour la valeur de pH_i.

Calculs théoriques

Pour déterminer le pH en fonction du volume V_B de soude versée avec un nombre d'inconnues égal à 6 ([H⁺], pH, [HA], [A⁻], [HO⁻] et V_B) il faut écrire 5 équations .

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$[H^+] [HO^-] = K_e$$

$$[H^+] [A^-] / [HA] = K_A$$

$$C_A V_A = [HA] (V_A + V_B) + [A^-] (V_A + V_B) \quad \text{conservation de l'espèce acide}$$

$$[H^+] + [Na^+] = [HO^-] + [A^-] \quad \text{électroneutralité de la solution}$$

Si l'acide est fort, soit entièrement dissocié, la troisième ligne du système n'existe pas

On obtient dans ce cas la solution explicite suivante:

$$[H^+] = \frac{C_A V_A - C_B V_B + \sqrt{(C_B V_B - C_A V_A)^2 + 4 K_e (V_A + V_B)^2}}{2(V_A + V_B)}$$

$$pH = -\log([H^+]) = -\log\left(\frac{C_A V_A - C_B V_B + \sqrt{(C_B V_B - C_A V_A)^2 + 4 K_e (V_A + V_B)^2}}{2(V_A + V_B)}\right)$$

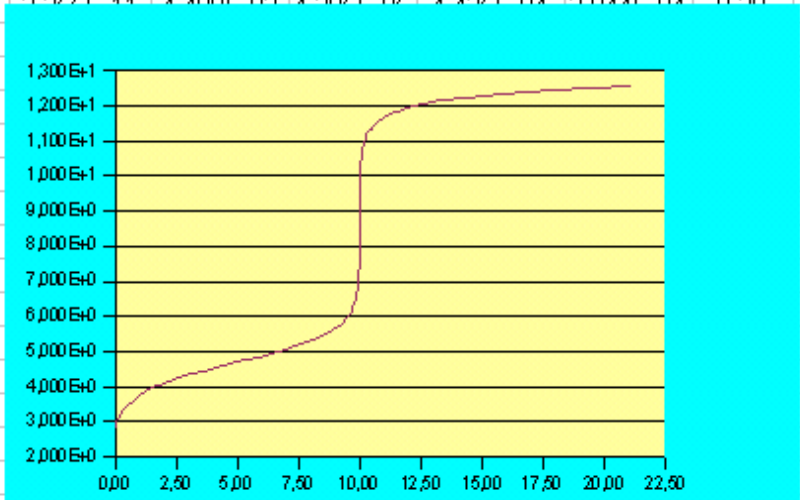
solution dans laquelle les volumes sont donnés en litre ; il suffit de représenter graphiquement cette fonction de V_B à l'aide d'une calculatrice.

Mais dans le cas général, il ne faut pas attendre de ce système une solution explicite donnant le pH en fonction de V_B .

On va utiliser excel en se fixant la valeur du pH ; de proche en proche on déterminera le volume V_B . Il ne restera plus qu'à représenter le pH en fonction de V_B

Remplissage du tableau d'excel

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
1				Suivi pH-métrique d'une réaction acido-basique							
2				Acide dans bécher							
3											
4	Pka	Ka	Ca	Cb	Phi	Phf	Ke	Va		Hi	
5	4,700	1,995E-5	1,000E-1	1,000E-01	2,85	1,300E+01	1,000E-14	0,01		1,403E-03	
6											
7	PH	H+	HO-	alpha	bêta	H-HO	Vb	Vb(mL)	PH		
8	2,853	1,403E-3	7,130E-12	1,423E-02	1,403E-05	1,403E-03	7,031E-13	0,00	2,85		
9	2,953	1,114E-3	8,976E-12	1,791E-02	1,759E-05	1,114E-03	6,381E-05	0,06	2,95		
10	3,053	8,850E-4	1,130E-11	2,255E-02	2,205E-05	8,850E-04	1,308E-04	0,13	3,05		
11	3,153	7,030E-4	1,423E-11	2,838E-02	2,760E-05	7,030E-04	2,043E-04	0,20	3,15		
12	3,253	5,584E-4	1,791E-11	3,573E-02	3,450E-05	5,584E-04	2,876E-04	0,29	3,25		
13	3,353	4,435E-4	2,255E-11	4,488E-02	4,385E-05	4,435E-04	3,844E-04	0,38	3,35		
14	3,453	3,523E-4	2,799E-11	5,498E-02	5,450E-05	3,523E-04	4,941E-04	0,47	3,45		
15	3,553	2,799E-4	3,255E-11	6,498E-02	6,450E-05	2,799E-04	6,041E-04	0,56	3,55		
16	3,653	2,223E-4	3,791E-11	7,498E-02	7,450E-05	2,223E-04	7,141E-04	0,65	3,65		
17	3,753	1,766E-4	4,327E-11	8,498E-02	8,450E-05	1,766E-04	8,241E-04	0,74	3,75		
18	3,853	1,403E-4	4,863E-11	9,498E-02	9,450E-05	1,403E-04	9,341E-04	0,83	3,85		
19	3,953	1,114E-4	5,399E-11	1,0,498E-01	1,0,450E-04	1,114E-04	1,0,441E-03	0,92	3,95		
20	4,053	8,850E-5	5,935E-11	1,1,498E-01	1,1,450E-04	8,850E-05	1,1,541E-03	1,01	4,05		
21	4,153	7,030E-5	6,471E-11	1,2,498E-01	1,2,450E-04	7,030E-05	1,2,641E-03	1,10	4,15		
22	4,253	5,584E-5	7,007E-11	1,3,498E-01	1,3,450E-04	5,584E-05	1,3,741E-03	1,19	4,25		
23	4,353	4,435E-5	7,543E-11	1,4,498E-01	1,4,450E-04	4,435E-05	1,4,841E-03	1,28	4,35		
24	4,453	3,523E-5	8,079E-11	1,5,498E-01	1,5,450E-04	3,523E-05	1,5,941E-03	1,37	4,45		
25	4,553	2,799E-5	8,615E-11	1,6,498E-01	1,6,450E-04	2,799E-05	1,6,041E-03	1,46	4,55		
26	4,653	2,223E-5	9,151E-11	1,7,498E-01	1,7,450E-04	2,223E-05	1,7,141E-03	1,55	4,65		
27	4,753	1,766E-5	9,687E-11	1,8,498E-01	1,8,450E-04	1,766E-05	1,8,241E-03	1,64	4,75		
28	4,853	1,403E-5	1,0,223E-10	1,9,498E-01	1,9,450E-04	1,403E-05	1,9,341E-03	1,73	4,85		



a- remplissage des titres

b-ligne5 remplissage des valeurs (pHi = pH initial ,pHf = pH final , Hi =[H⁺];

c- remplissage de la première colonne:

inscrire en A8 la valeur initiale du pH

en A9 écrire la formule « = A8 +0,1 » et valider (entrée) ; revenir à A9 , positionner la souris sur le bord inférieur droit du petit rectangle noir et tout en maintenant enfoncée la touche gauche de la souris, étirer le petit rectangle noir jusqu'à la ligne 109 par exemple.

On vérifiera que la formule est itérative et permet ainsi de disposer d'une rampe de valeurs de pH

de pas 0,1.

d- remplissage de la deuxième colonne:

en B8 écrire la formule « = 10^(-A8) » pour $[H^+] = 10^{-pH}$ et étirer la formule jusqu'à la ligne 109 comme précédemment.

C'est sur la base de cette dernière colonne que nous allons de proche en proche résoudre numériquement le système car il est bien plus aisé de déterminer V_B à partir de pH que l'inverse.

Revenons au système

Il est facile d'éliminer l'inconnue $[HO^-]$; $[HO^-] = K_e / [H^+]$

On écrit donc en C8 la formule itérative « = \$G\$5/B8 ». Faute de mettre « \$ » devant G et 5, soit si nous avons écrit « = G5/B8 », la formule suivante aurait été « = G6/B9 » et non pas « = G5/B9 » G6 n'existe pas.

Cette façon de procéder sera toujours la même chaque fois qu'il faudra introduire une constante.

L'atout considérable du procédé réside dans le fait qu'il suffira de modifier la case G5 pour en voir toutes les conséquences.

Le système devient donc:

$$[H^+] [A^-] / [HA] = K_A$$

$$C_A V_A = [HA] (V_A + V_B) + [A^-] (V_A + V_B)$$

$$[H^+] + [Na^+] = [HO^-] + [A^-]$$

on y a laissé $[HO^-]$ qui figure comme donnée connue dans le tableau

$[Na^+]$ est une fonction de V_B

$$[Na^+] = C_B V_B / (V_A + V_B)$$

Le système est donc le suivant:

$$[H^+] [A^-] / [HA] = K_A$$

$$C_A V_A = [HA] (V_A + V_B) + [A^-] (V_A + V_B)$$

$$[H^+] + C_B V_B / (V_A + V_B) = [HO^-] + [A^-]$$

Continuons de proche en proche par substitution avec $[A^-] = K_A [HA] / [H^+]$

il vient donc:

$$C_A V_A = [HA] (V_A + V_B) + [A^-] (V_A + V_B)$$

$$[H^+] + C_B V_B / (V_A + V_B) = [HO^-] + K_A [HA] / [H^+]$$

toujours par substitution exprimons $[HA]$ dans la première équation:

$$C_A V_A / (V_A + V_B) = [HA] (1 + K_A / [H^+])$$

Pour alléger l'écriture posons $K_A / [H^+] = \alpha$ et remplissons la colonne D, alpha.

$$\text{Alors, } [HA] = C_A V_A / [(V_A + V_B) (1 + \alpha)]$$

enfin reportons $[HA]$ dans la deuxième équation

$$[H^+] + C_B V_B / (V_A + V_B) = [HO^-] + K_A [HA] / [H^+] \text{ ou encore}$$

$$[H^+] + C_B V_B / (V_A + V_B) = [HO^-] + \alpha C_A V_A / [(V_A + V_B) (1 + \alpha)]$$

$$(V_A + V_B) [H^+] + C_B V_B = [HO^-] (V_A + V_B) + \alpha C_A V_A / (1 + \alpha)$$

posons $\beta = \alpha C_A V_A / (1 + \alpha)$ et remplissons la colonne bêta

il vient

$$([H^+] - [HO^-]) (V_A + V_B) + C_B V_B = \beta$$

La colonne $[H^+] - [HO^-]$ étant remplie il vient $V_B = (\beta - \gamma V_A) / (\gamma + C_B)$ avec $\gamma = [H^+] - [HO^-]$

Il suffit désormais d'inscrire cette formule en G8 pour obtenir les valeurs de V_B en litre

En H8 on écrira la formule de conversion en mL « = G8*1000 »

Le tracé de la courbe ne devrait pas poser de problème avec les assistants graphique (attention! Sous excel il faut choisir la catégorie « nuage de points »)

Si le tableau est bien rempli on pourra très facilement visualiser le rôle du pK_A puisque le graphique et le tableau sont dynamiques.