

# Exemples de modélisation en travaux pratiques de chimie :

## *Terminale S - Enseignement de spécialité, classes préparatoires*

par Claude RABALLAND et Patrick DUBOIS  
Lycée M. Montaigne - 33000 Bordeaux

---

### 1. INTRODUCTION : UTILITÉ D'UN MODÈLE EXPÉRIMENTAL

Dans l'enseignement de spécialité de Terminale S, les élèves sont appelés à effectuer des expériences en relation directe avec des produits de la vie courante.

Ces expériences peuvent être reprises en classes préparatoires pour une interprétation plus approfondie des résultats obtenus.

Bien entendu, l'obtention de mesures correctes est un des buts principaux recherchés. Mais que sont, au juste, des «mesures correctes» ?

Nous nous proposons de montrer, dans cet article, l'importance que l'on peut accorder à la recherche d'un «modèle expérimental» convenable pour interpréter une série de mesures.

*Remarque : Les études qui suivent s'adressent en priorité à nos collègues enseignants. Ceux-ci pourront ensuite utiliser certains des résultats obtenus pour les transposer au niveau de leurs élèves...*

#### 1.1. Validité d'un modèle expérimental

Un modèle expérimental est décrit par une loi physique (ou chimique) sensée représenter le phénomène étudié.

Dans l'exemple d'un résistor de résistance R, le modèle est  $U = R.I$  (loi d'Ohm). Une série de mesures permet d'identifier le paramètre R pour le comparer à une valeur attendue (fournie par le constructeur ou par des tables de données, par exemple).

**Nous dirons que le modèle est valide si, dans le domaine d'étude considéré, la loi proposée est bien vérifiée et si les valeurs des paramètres identifiés sont conformes aux valeurs attendues.**

En ce qui concerne la chimie, ce problème est illustré plus particulièrement dans l'exemple du paragraphe 2.1.) : Titrage de l'acide ortho-phosphorique dans une boisson au cola.

### 1.2. Confrontation entre mesures et modèle

En fait, très souvent dans la pratique, l'élève ne fera que tracer à la main sur papier millimétré, une courbe qui ajuste au mieux les points expérimentaux pour essayer de déterminer, par exemple, un saut de pH à l'équivalence.

Par manque d'outils de calcul nécessaires, il ne dispose en général d'aucun modèle, même simple, pour le confronter à ses points de mesure.

Il semble évidemment dommage d'utiliser ainsi des mesures «dans le vide» sans pouvoir dire si elles correspondent bien à une courbe attendue.

La comparaison permanente entre une série de mesures et les valeurs théoriques prévues nous paraît très fructueuse au point de vue pédagogique pour diverses raisons :

1.2.1. **Contrôle des erreurs de mesures en «temps réel»** (par exemple, erreur sur la concentration de l'agent titrant, ...), ce qui évite à l'élève de se lancer dans une longue liste de mesures qui peuvent, en fait, être toutes fausses depuis le départ !

1.2.2. **Réflexion concernant les écarts qui peuvent apparaître entre les mesures et le modèle proposé** : celui-ci peut ne plus être valable dans certains domaines d'étude : par exemple, en cas de concentration très faible ou lorsqu'un précipité apparaît.

1.2.3. **Limites des appareils de mesure** : on pourra constater des effets de saturation d'électrodes à des pH trop élevés.

1.2.4. **Modèle trop simple ou non adapté** : les mesures ne s'ajustent pas avec la courbe théorique : il y a probablement d'autres

réactions ou d'autres phénomènes insoupçonnés qui entrent en jeu : il peut être intéressant d'essayer de les découvrir.

### 1.3. Apport de l'informatique

Le modèle correspondant à une loi linéaire de type  $y = A \cdot x + B$  est d'usage courant. Le processus dit de «modélisation» consiste à trouver les paramètres **A** et **B** du modèle qui ajustent «au mieux» les mesures (**x**, **y**). On utilise, en général, un critère quadratique (régression linéaire).

Cependant, en particulier pour les courbes de titrage en chimie, il est inutilisable car la loi  $y(x)$  est en fait beaucoup plus complexe. D'ailleurs, souvent cette loi ne s'exprime pas par une fonction connue explicitement : elle ne peut être calculée que numériquement ou à l'aide de plusieurs fonctions «simples» approchées (méthode de la réaction prépondérante, ...).

A ce niveau, l'apport de l'informatique pourra être tout à fait intéressant...

Pour illustrer concrètement ces différents points, nous proposons, ci-dessous, quelques exemples de manipulations réalisées dans une classe de terminale S en option sciences expérimentales.

L'ensemble *des schémas de montages, courbes théoriques, solutions d'équations, modélisations, mesures (manuelles ou acquises) et traitement des données* ainsi que *les sorties imprimante et traceur* qui figurent dans cet article ont été réalisées à l'aide du **logiciel FONCTIONS IMPLICITES** (références en Annexe).

## 2. EXEMPLES DE MANIPULATIONS ET RECHERCHES DE MODÈLES

### *Remarque préliminaire :*

Les constantes  $K_a$ ,  $K_e$ ,  $K_s$ , ... ont des valeurs tabulées données à force ionique nulle et à 25°C. En réalité, il n'est pas toujours possible de travailler à 25°C et il est impossible d'avoir une force ionique nulle : les valeurs mesurées pour ces constantes dépendent alors des concentrations des espèces ioniques de la solution.

Tous les titrages ont été réalisés à force ionique élevée sans doute, mais maintenue sensiblement constante par addition de  $KNO_3$  : ainsi,

à défaut de nous donner les valeurs tabulées des  $pK_a$ ,  $pK_s$ , etc., nos expériences ont lieu avec des **valeurs fixes** pour ces constantes pendant les manipulations.

### 2.1. Titrage de l'acide ortho-phosphorique dans une boisson au cola

Les boissons au cola (COCA-COLA<sup>®</sup>, PEPSI-COLA<sup>®</sup>, etc.) contiennent de l'acide ortho-phosphorique repéré par le code alimentaire E 338. Elles sont gazéifiées au dioxyde de carbone  $CO_2$  qu'il est nécessaire d'éliminer au maximum par dégazage préalable (chauffage à reflux ou aspiration sous vide, par exemple). Il subsiste néanmoins une quantité non négligeable de  $CO_2$  dissous qui perturbe le dosage de l'acide ortho-phosphorique.

Un dégazage thermique avec barbotage de  $N_2$ , gaz inerte, conviendrait mieux mais le temps imparti et le coût limitent son utilisation.

Nous effectuerons le titrage de  $V_a$  ml de COCA-COLA, de molarité  $C_{1a}$  en  $H_3PO_4$  à déterminer, par  $V_b$  ml de soude de molarité connue.

Un autre problème apparaît également : la soude dissout très facilement le  $CO_2$  contenu dans l'air ambiant : on dit qu'elle se carbonate. Ce phénomène vient perturber le titrage lui-même...

D'ailleurs, même l'eau distillée contient  $CO_2$  (il suffit d'en mesurer le pH...).

Peut-il permettre, à lui seul, d'expliquer les mesures obtenues ?

Nous proposerons, a priori, un modèle  $pH = f(V_b)$  prenant en compte à la fois les trois acidités de  $H_3PO_4$  ainsi que les deux acidités de  $CO_{2\text{aq}}$  qui peut être dissous à la fois dans le COCA titré et dans la soude carbonatée.

Les équations utilisées sont :

- écriture des différents  $K_a$  (constantes d'acidité),
- conservation de la matière,
- électro-neutralité,
- produit ionique de l'eau.

Bien entendu, il n'existe pas de solution analytique simple, même en faisant des approximations plus ou moins convenables. Le modèle sera donc obtenu par résolution numérique de l'ensemble des équations sans aucune approximation.

Il va de soi que cette phase d'élaboration est totalement transparente à l'utilisateur. Le modèle a été au préalable programmé et est prêt à l'emploi pour l'élève dans un fichier informatique contenant toutes les données nécessaires de l'application.

Nous proposerons également un modèle plus simple, ne prenant en compte que les trois acidités de  $H_3PO_4$ , ceci afin de pouvoir visualiser l'influence de  $CO_2 aq$ .

Le détail de la manipulation à effectuer est contenu dans l'éditeur de texte intégré au logiciel. Il est décrit sur la figure 1 ci-après.

**TITRAGE DU COCA DECAFEINE**

On suppose que le Coca contient seulement  $H_3PO_4$  et  $CO_2 aq$ .

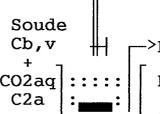
<p>           Soude            Cb, v            +            CO<sub>2</sub>aq            C2a         </p> <p>  </p> <p>           H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: C1a            +            CO<sub>2</sub>aq: C3a            Va=90 ml de            Coca décaféiné +10 ml de            KNO<sub>3</sub> dans une fiole jaugée         </p> <p> <b>DONNEES:</b>            Cb=0.10 M et C2a=4.5E-3 M            C1a ≈ 3.85E-3 M et C3a ≈ 1.5E-3 m            pKa: pKa1= 2.1 et pKa'1=6            pKa2=6.9 pKa3=11.6 pKa'2=11         </p> <p> <b>EXPERIENCE:</b> Introduire dans une fiole jaugée de 100 ml:            - 10 ml de KNO<sub>3</sub> 0.25M à l'aide d'une pipette,            - compléter à 100 ml par du COCA-COLA décaféiné préalablement dégazé par chauffage à reflux.            Titrer par v ml de soude 0.1 M.         </p> <p>           Pour changer pKa1, Va et Cb: MENU DEFINIR/FONCTIONS            MENU DEFINIR/TYPE N°2: Diag de prédominance pour [HPO<sub>4</sub>--]  <b>MODELISATION:</b>            Déterminer la concentration en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> du COCA à l'aide de la 1<sup>o</sup> équivalence: C1a. La soude est carbonatée par CO<sub>2</sub> de l'air (C2a mesuré par la solution de référence).            Déterminer par approches successives la valeur de la concentration C3a du CO<sub>2</sub> restant dans le COCA malgré le dégazage (utiliser la 2<sup>o</sup> équiv)            =&gt; La courbe ne s'ajuste pas aux mesures pour les pH élevés:            Il y a peut-être d'autres espèces acide/base dans le COCA...         </p>	<p><b>COUPLES A/B:</b> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>- Ka1            Ka1 = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]*[H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-]/[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]            H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-/HPO<sub>4</sub>= Ka2            Ka2 = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]*[HPO<sub>4</sub>=]/[H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-]            HPO<sub>4</sub>=/PO<sub>4</sub>= Ka3            Ka3 = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]*[PO<sub>4</sub>=]/[HPO<sub>4</sub>=]            H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HCO<sub>3</sub>- Ka'1            Ka'1 = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]*[HCO<sub>3</sub>-]/[CO<sub>2</sub> aq]            HCO<sub>3</sub>-/CO<sub>3</sub>= Ka'2            Ka'2 = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]*[CO<sub>3</sub>=]/[HCO<sub>3</sub>-]</p> <p>On suppose que la soude versée est carbonatée par CO<sub>2</sub>aq à la concentration C2a.</p>
--	--

Figure 1

Les mesures seront faites de façon «classique» : une vingtaine de points (Vml soude, pH) suffit.

### 2.1.1. Titrage de $\text{H}_3\text{PO}_4$ «seul» par la soude carbonatée

On commencera d'abord par un titrage «de référence» avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pur afin de déterminer les trois  $\text{pK}_a$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ainsi que l'influence de la carbonatation de la soude dans les conditions de l'expérience.

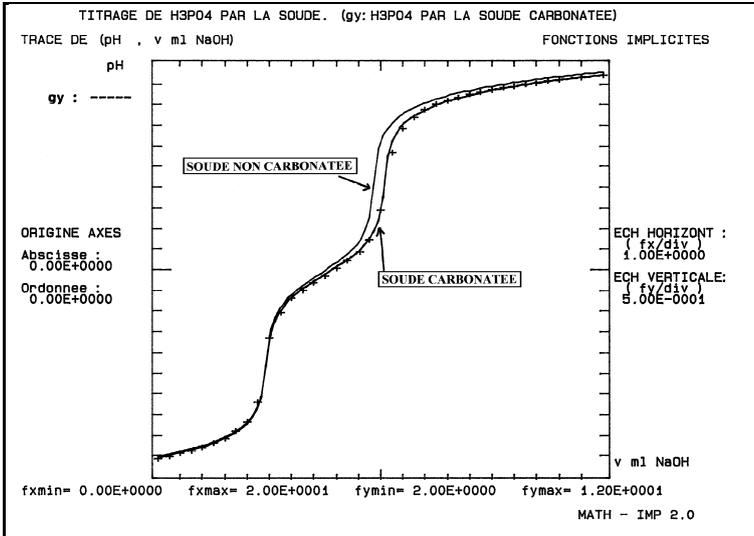


Figure 2 : Titrage de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  «seul» par la soude carbonatée.

On titre une solution connue de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  par de la soude  $0.10 \text{ mol.l}^{-1}$  ou  $0.10 \text{ M}$ .

#### Résultats obtenus

- Concentration de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  utilisé :  $C_{1a} = 4.85 \text{ E-3 M}$ ,
- Concentration du  $\text{CO}_2$  dissous dans la soude :  $C_{2a} = 4.5 \text{ E-3 M}$ ,
- Valeurs des  $\text{pK}_a$  :  $\text{pK}_{a1} = 2.1$ ,  $\text{pK}_{a2} = 6.9$ ,  $\text{pK}_{a3} = 11.6$ .

#### Conclusion

On constate que ces valeurs permettent un ajustement tout à fait correct du modèle choisi avec les points expérimentaux, à condition de prendre en compte  $\text{CO}_2$  dissous dans la soude.

*Diagramme de prédominance pour  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  :  
figure 3 ci-après.*

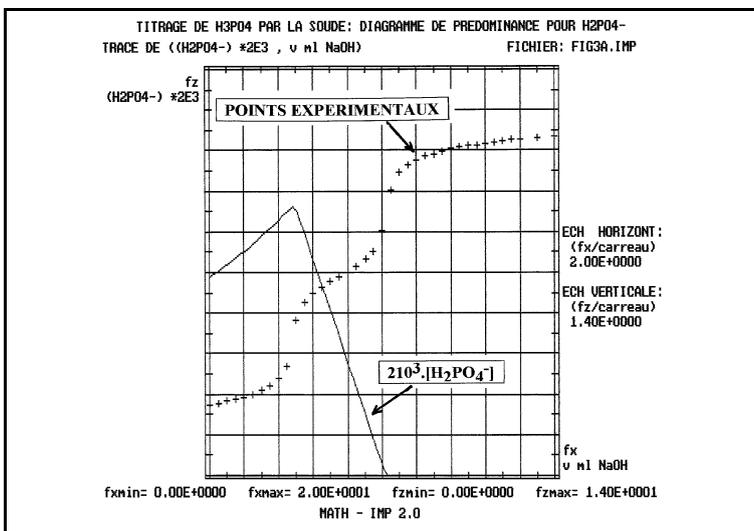


Figure 3a :  $H_2PO_4^-$

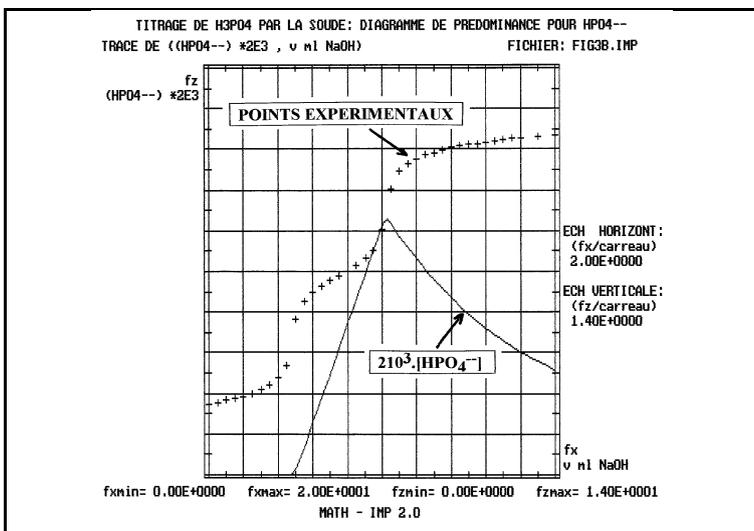
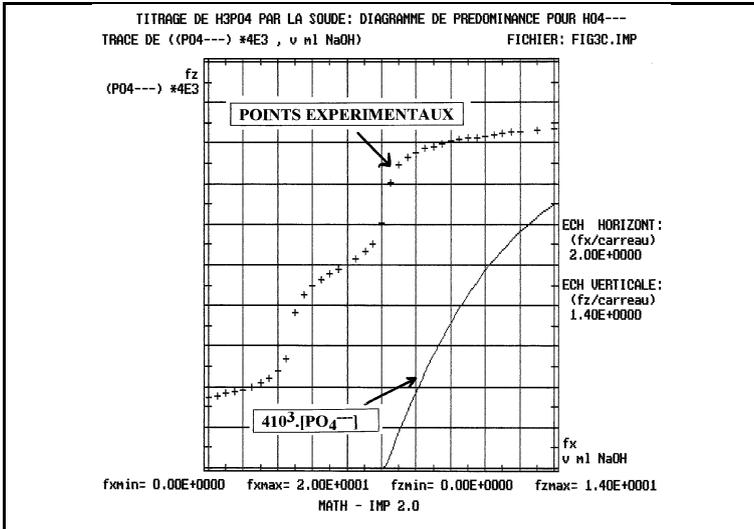
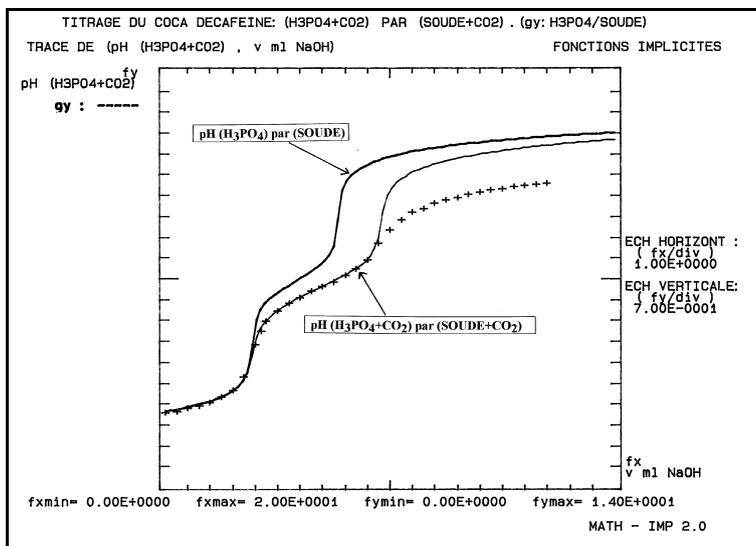


Figure 3b :  $HPO_4^{2-}$

Figure 3c : PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>Figure 3 : Titrage de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : Diagrammes de prédominance.

On constate que la base conjuguée  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  prédomine déjà dans la solution initiale : la première acidité ( $\text{pK}_{a1} = 2.1$ ) est relativement forte et l'acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est très dissocié car peu concentré. D'autre part,  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  est maximum à la première équivalence et disparaît totalement à la deuxième équivalence.

### 2.1.2. Titrage de $\text{H}_3\text{PO}_4$ du COCA décaféiné (contenant du $\text{CO}_2$ dissous) par la soude carbonatée



**Figure 4 :** Titrage de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  du COCA décaféiné (contenant du  $\text{CO}_2$  dissous) par la soude carbonatée.

On titre  $\text{H}_3\text{PO}_4$  contenu dans du COCA décaféiné, celui-ci contenant également du  $\text{CO}_2$  non éliminé par le dégazage, par de la soude qui est elle-même carbonatée...

On utilise la soude précédente dans laquelle on a déterminé la concentration de  $\text{CO}_2$  dissous :  $C_{2a} = 4.5 \text{ E-3 M}$ .

#### Résultats obtenus

L'ajustement sur les deux points d'équivalence permet de déterminer :

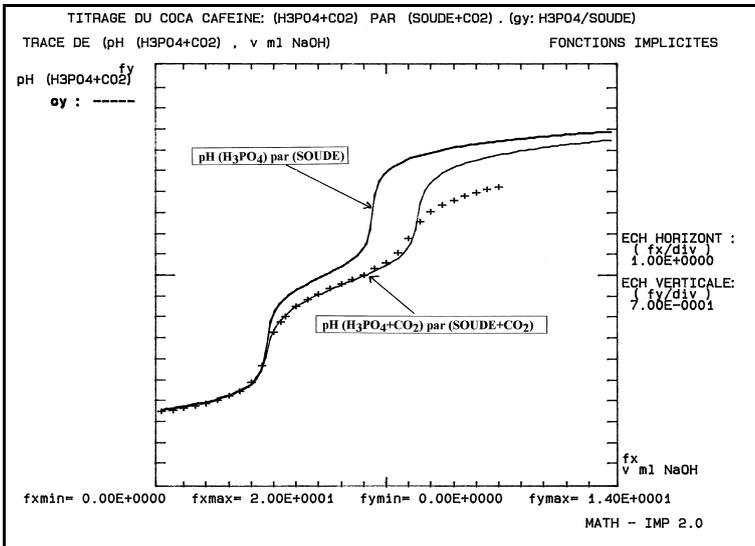
- la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $C_{1a} = 3.85 \text{ E-3 M}$ ,
- la concentration en  $\text{CO}_2$  dissous dans le COCA dégazé :  
 $C_{3a} = 1.5 \text{ E-3 M}$ .

### Conclusions

- Le dégazage sommaire ne parvient pas à éliminer tout le  $\text{CO}_2$  dissous.
- La courbe ne s'ajuste pas correctement aux points expérimentaux au-delà de la deuxième équivalence. Ceci montre que notre modèle, bien que déjà relativement complexe, ne décrit pourtant pas complètement le comportement acido-basique de la boisson : **il y a peut-être d'autres espèces acide/base qui ne sont pas prises en compte.**

Pour plus de précision, nous avons aussi effectué le titrage du coca contenant de la caféine pour essayer de déterminer le rôle de celle-ci : la caféine possède en effet plusieurs couples acide/base susceptibles d'intervenir.

#### 2.1.3. Titrage de $\text{H}_3\text{PO}_4$ du Coca caféiné (contenant du $\text{CO}_2$ dissous) par la soude carbonatée



**Figure 5 :** Titrage de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  du COCA caféiné (contenant du  $\text{CO}_2$  dissous) par la soude carbonatée.

On recommence le même titrage que précédemment, mais avec du COCA contenant de la caféine.

On constate que la différence porte uniquement sur la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $C_{1a} = 4.7 \text{ E-3 M}$ , donc légèrement supérieure à celle du COCA décaféiné.

On en conclut que la présence ou non de caféine n'est pas significative. Les écarts observés au delà de la deuxième équivalence correspondent donc à d'autres espèces chimiques.

**La présence de  $\text{CO}_2$  dissous ne suffit pas à expliquer les résultats expérimentaux obtenus, notamment au-delà de la deuxième équivalence.**

**Il y a peut-être d'autres couples acide-base, de pKa élevés qui interviennent.**

Nous proposerons alors un modèle encore plus élaboré en introduisant une espèce chimique supplémentaire  $\text{HA}/\text{A}^-$  dont nous choisissons le  $\text{pKa} \approx 11$  et de concentration  $C''a$  à déterminer.

#### 2.1.4. Titrage de l'ensemble ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CO}_2 + \text{HA}$ ) par la soude carbonatée

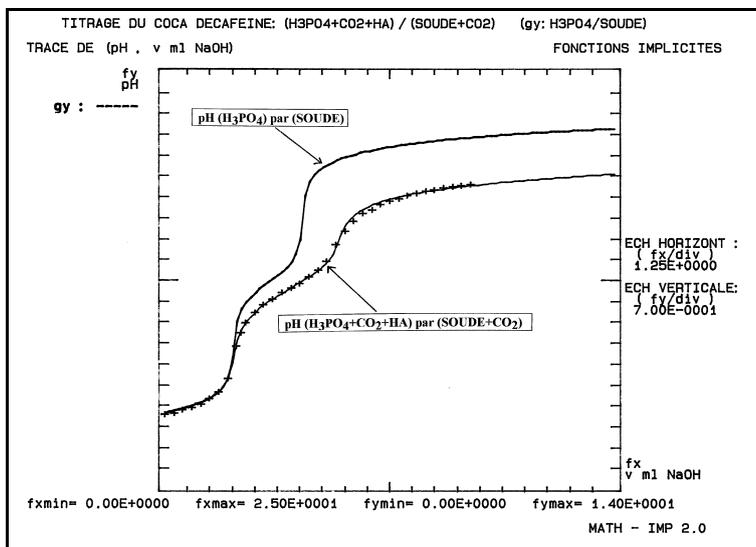


Figure 6 : Titrage de ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CO}_2 + \text{HA}$ ) par la soude carbonatée.

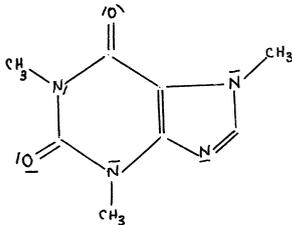
On constate, cette fois-ci, que le modèle paraît convenable car il ajuste correctement les points expérimentaux. Le couple inconnu  $\text{HA}/\text{A}^-$  est déterminé par  $\text{pK}^{\text{a}} = 11$  et  $\text{C}^{\text{a}} = 0.05 \text{ M}$ .

### Nous ne prétendons pas pour autant qu'il soit valable !

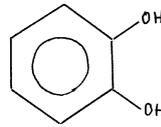
En effet, une boisson au cola est supposée préparée avec des extraits de noix de kola. Or celle-ci contient de la caféine, de la théobromine, de la xanthine (alcaloïdes) ainsi que des «tanoïdes» : pyrocatechols alkylés (réf. : Fernand MOREAU : «*Alcaloïdes et plantes alcaloïfères*», Que sais-je ; Paul SCHANENBERG et Ferdinand PARIS : «*Guide des plantes médicinales*», Delachaux et Niestlé).

La théobromine présente un  $\text{pK}_a = 7.89$ , le pyrocatechol :  $\text{pK}_a = 9.85$  et la xanthine :  $\text{pK}_a = 9.91$ .

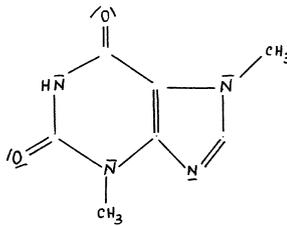
Les formules chimiques sont les suivantes :



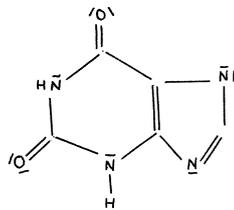
caféine



Pyrocatechol



théobromine



xanthine

D'autre part, l'écorce d'orange amère est utilisée dans de nombreuses boissons comme correcteur de goût ; elle contient des flavonoïdes apparentés au phénol et donc de pKa de l'ordre de 10 ou 11.

Si le pKa = 11 pour l'espèce inconnue HA pourrait peut-être convenir, en revanche **la concentration trouvée C<sup>a</sup> = 0.05 M est certainement beaucoup trop forte !**

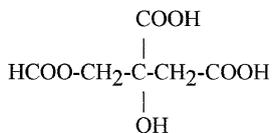
Nous pouvons donc en conclure que la présence supposée d'une espèce HA, bien que donnant un ajustement convenable des points expérimentaux n'est probablement qu'un «artefact» sans rapport vérifiable avec la réalité.

Nous proposerons plutôt une influence déterminante des coefficients d'activité, due à la présence de sucre dans la boisson, pour expliquer les écarts observés (voir conclusion finale).

*Ceci nous montre que la définition correcte d'un modèle n'est pas toujours aisée et qu'il est souvent nécessaire de faire plusieurs types d'expériences pour le cerner complètement.*

## 2.2. Titrage de l'acide citrique dans une limonade

Cette manipulation ressemble à la précédente : l'acide citrique est un triacide de formule :



On pourra le noter **H<sub>3</sub>A**.

La limonade est une boisson gazeuse contenant du CO<sub>2</sub>, du sucre, des extraits naturels de fruits et plantes et un acidifiant : l'acide citrique désigné par le code alimentaire E 330.

Le titrage de l'acide citrique nécessite, au préalable, un dégazage pour éliminer au maximum CO<sub>2</sub>.

Nous proposerons d'abord un modèle qui prend en compte les trois acidités de l'acide citrique ainsi que les deux acidités de CO<sub>2</sub>.

Le détail de la manipulation à effectuer est contenu dans l'éditeur de texte intégré au logiciel. Il est décrit sur la figure 7 ci-après.



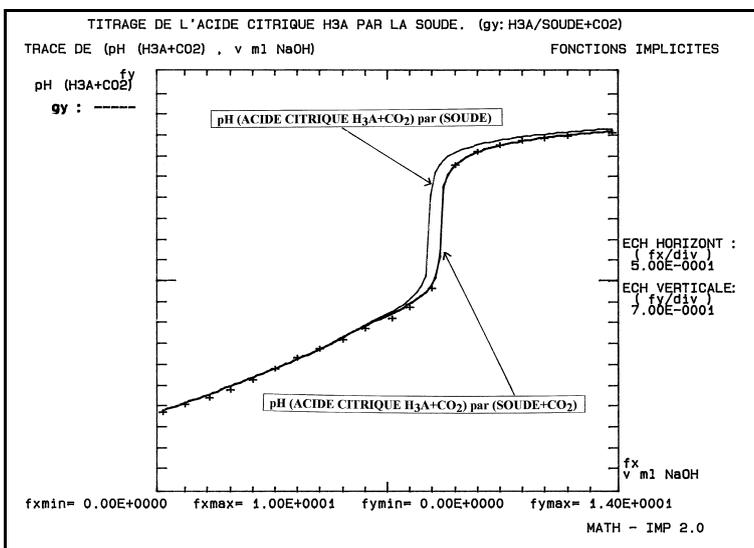


Figure 8 : Titrage de H<sub>3</sub>A «seul» par la soude carbonatée.

### Résultats obtenus

- Concentration de H<sub>3</sub>A : C<sub>1a</sub> = 9 E-3 M,
- Concentration de CO<sub>2</sub>, dissous dans la soude : C<sub>2a</sub> = 4 E-3 M,
- Valeurs des pKa : pK<sub>a1</sub> = 3.1, pK<sub>a2</sub> = 4.3, pK<sub>a3</sub> = 5.8.

Diagramme de prédominance pour  $H_2A^-$ ,  $HA^{2-}$ ,  $A^{3-}$  :  
figure 9 ci-après.

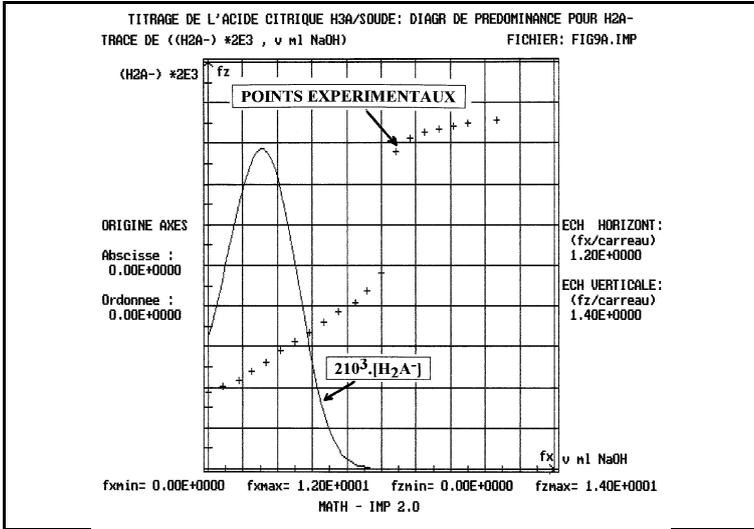


Figure 9a :  $H_2A^-$

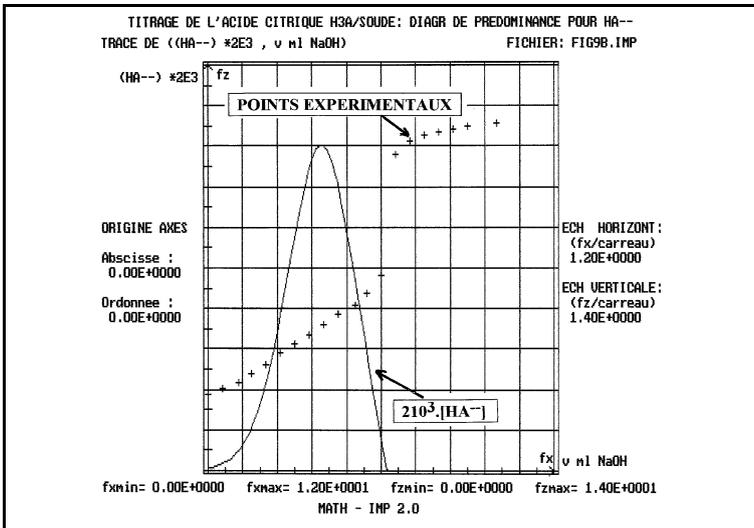
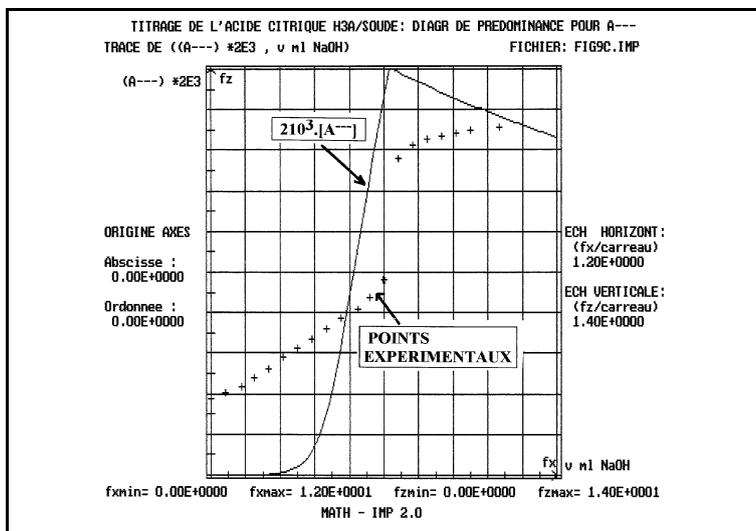


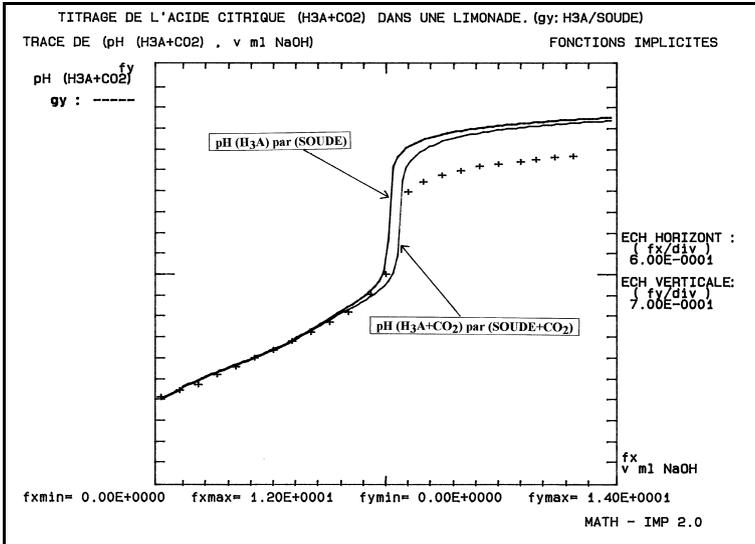
Figure 9b :  $HA^{2-}$

Figure 9c : A<sup>3-</sup>Figure 9 : Titration de H<sub>3</sub>A : Diagrammes de prédominance.

On comparera avec profit les domaines de prédominance pour HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (figure 3b) et HA<sup>2-</sup> (figure 9b). On constate que HA<sup>2-</sup> se forme dès le début du titrage, ce qui explique que les deux premières équivalences ne sont pas discernables : on titre les couples acide/base presque simultanément, les pK<sub>a</sub> sont trop proches pour obtenir des titrages successifs (point anguleux à v = 3.ve pour [HA<sup>2-</sup>]).

### 2.2.2. Titrage de l'acide citrique $H_3A$ de la limonade contenant du $CO_2$ dissous par la soude carbonatée

On utilise la soude précédente dans laquelle on a déterminé la concentration en  $CO_2$  dissous.



**Figure 10 :** Titration de l'acide citrique  $H_3A$  de la limonade contenant du  $CO_2$  dissous par la soude carbonatée.

#### Résultats obtenus

L'ajustement sur le troisième point d'équivalence permet de déterminer :

- la concentration en acide citrique  $H_3A$  :  $C_{1a} = 9.2 \text{ E-3 M}$ ,
- la concentration en  $CO_2$  dissous :  $C_{3a} = 1 \text{ E-4 M}$ .

On détermine également les trois  $pK_a$  de l'acide citrique pour ajuster «au mieux» les points expérimentaux :  $pK_{a1} = 3.5$ ,  $pK_{a2} = 4.4$ ,  $pK_{a3} = 5.9$ .

#### Conclusions

- Le dégazage ne parvient pas à éliminer tout le  $CO_2$  dissous.
- La courbe ne s'ajuste pas correctement aux points expérimentaux au-delà de la troisième équivalence.

– Les pKa de l'acide citrique sont légèrement différents de ceux déterminés avec l'acide citrique pur, ce qui prouve que les coefficients d'activité ne sont pas les mêmes dans les deux expériences...

### La présence de CO<sub>2</sub> dissous n'explique pas les écarts observés.

Nous proposerons, une nouvelle fois, un modèle encore plus élaboré en introduisant une espèce chimique supplémentaire  $\text{HA}'/\text{A}'^-$  dont nous choisissons le  $\text{pK}a \approx 11$  et de concentration  $C'a$  à déterminer.

#### 2.2.3. Titrage de l'ensemble (acide citrique H<sub>3</sub>A + HA')

##### par la soude

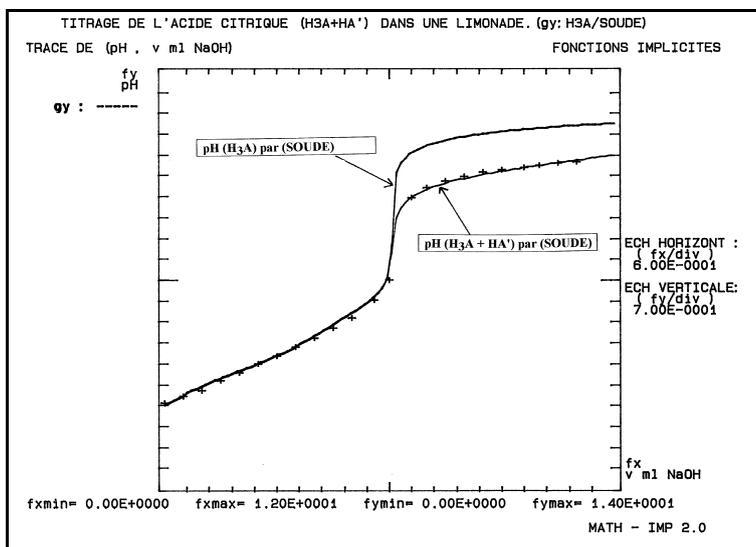


Figure 11 : Titration de l'ensemble (acide citrique H<sub>3</sub>A + HA') par la soude.

On constate, là-aussi, que le modèle paraît convenable car il ajuste correctement les points expérimentaux. Le couple inconnu  $\text{HA}'/\text{A}'^-$  est déterminé par  $\text{pK}'a = 11$  et  $C'a = 0.0092 \text{ M}$ .

D'autre part, la présence de CO<sub>2</sub> dissous n'intervient pas de façon significative.

S'agit-il, là encore, d'un modèle en rapport avec la réalité ?

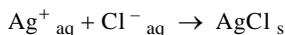
Il est, en effet, tentant de dire que HA' provient des extraits naturels de fruits et plantes (flavonoïdes, par exemple), mais, comme pour le COCA, la concentration C' a paraît beaucoup trop élevée ! Quant à la vitamine C, qui peut aussi être présente, son pKa ne convient pas et un essai rapide d'addition de I<sub>3</sub><sup>-</sup> ne mène à aucune réaction sensible : il n'y a pratiquement pas de vitamine C dans la limonade utilisée.

Nous pouvons, en fait, également interpréter les écarts observés comme étant dus à des coefficients d'activité non unitaires (présence de sucre dans la boisson : voir conclusion générale).

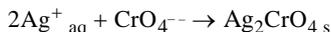
### 2.3. Titrage des ions Cl<sup>-</sup> dans l'eau de Vichy Saint-Yorre

Le titrage sera fait selon la méthode de Mohr, avec, en outre, un suivi potentiométrique : on mesurera le potentiel d'une électrode d'argent (couple Ag<sup>+</sup>/Ag) par rapport à une électrode de référence (sulfate mercureux) en fonction du volume de nitrate d'argent versé.

Le modèle proposé est associé à la réaction de précipitation :



Nous ne tiendrons pas compte, dans notre modèle, de la réaction :



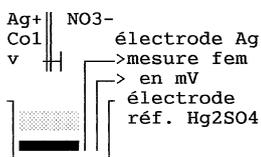
correspondant à l'indicateur K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

Les équations utilisées sont :

- Écriture du produit de solubilité K<sub>s</sub>,
- Équation de Nernst,
- Électroneutralité.

Les concentrations pouvant être, a priori, quelconques, aucune approximation ne sera faite dans ces équations : la solution sera numérique.

Le détail de la manipulation à effectuer est contenu dans l'éditeur de texte intégré au logiciel. Il est décrit sur la figure 12 ci-après :

DOSAGE DES IONS Cl<sup>-</sup> DANS L'EAU DE VICHY PAR POTENTIOMETRIE (ET MOHR)

Eau de vichy, Vml,  
dégazée.

## VALEURS:

Co<sub>1</sub> = 0.01 M

Co<sub>2</sub> ≈ 0.008 M

V = 11.5 ml

REACTION:  $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$   
Produit de solubilité:  $K_s = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$  pK<sub>s</sub> = 9.7  
fem mesurée:  $e = e^\circ + 0.059 \cdot \log[Ag^+]$   
avec:  $e^\circ = E^\circ(Ag^+/Ag) - E_{réf} \approx 0.17 V$

EXPERIENCE: Dans un béccher,  
placer: - 1 ml de KNO<sub>3</sub> à 100 g/l,  
- 10 ml d'eau de vichy dégazée à chaud  
- 0.5 ml de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> M/20.

Si C est la concentration des ions Cl<sup>-</sup> de  
l'eau de vichy, celle des ions Cl<sup>-</sup> dans le  
béccher est donc  $Co_2 = C \cdot 10/11.5$   
Verser v ml de AgNO<sub>3</sub> 0.01 M et mesurer e en mV.

REM: La réaction de Mohr ne marche qu'en milieu neutre. On vérifiera  
le pH préalable: Si la solution est basique, ajouter HNO<sub>3</sub>; si elle est  
acide, ajouter de la soude, jusqu'à obtention de pH=7.  
On suppose que les produits de solubilité de Ag(OH) [pK<sub>s</sub>=7.6] et de  
Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [pK<sub>s</sub>=11.1] ne sont pas atteints.

La seule réaction prise en compte est donc la précipitation de AgCl  
dans la méthode potentiométrique.

EXERCICE: Noter les volumes v correspondant au saut de potentiel et à  
l'apparition du précipité rouge de Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Calculer dans chaque cas  
[Cl<sup>-</sup>] en considérant que les volumes sont ceux de l'équivalence.  
Comparer aux données de l'étiquette: C<sub>m</sub> = 0.329 g/l.

MENU RESEAU: Influence de Co<sub>2</sub> = 7.5E-3, 7.9E-3 et 8.2E-3

Figure 12

Les mesures seront faites de façon «classique» ou avec une carte  
d'acquisition de données (ORPHY, par exemple + REGRESSI pour stocker  
les données ; celles-ci seront ensuite importées dans le logiciel en  
fichier ASCII) : en fait, une vingtaine de points (Vml AgNO<sub>3</sub>, e mV)  
suffit.

Les courbes obtenues sont données sur la figure 13.

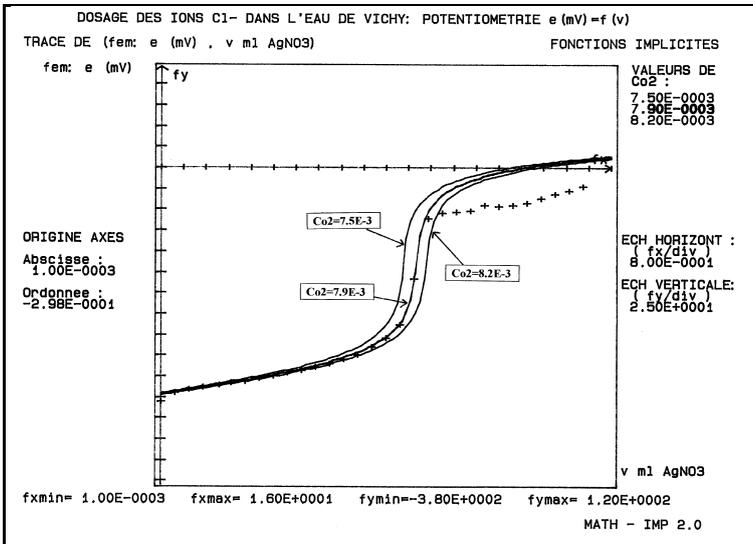


Figure 13 : Titrage potentiométrique des ions Cl<sup>-</sup> dans l'eau de Vichy Saint-Yorre.

### Résultats obtenus

- Concentration en ion Cl<sup>-</sup> : Co2 = 7.9 E-3 M (C = 9.1 E-3 M dans l'eau de Vichy),
- pKs = 9.5 au lieu de 9.7 selon les tables.

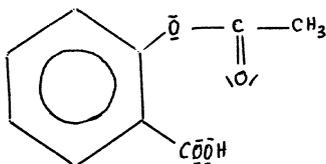
Le saut de potentiel correspond à l'apparition d'une coloration rouge du milieu due au précipité de Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>s. On constate que la courbe modélisée ajuste bien les points expérimentaux avant l'équivalence. En revanche, la corrélation n'est pas bonne ensuite : on n'a pas tenu compte des ions chromate CrO<sub>4</sub><sup>-</sup> (indicateur de fin de réaction de précipitation de Cl<sup>-</sup>)

### Conclusions

Les deux méthodes (Mohr et potentiométrie) sont cohérentes, la potentiométrie fournissant un résultat plus précis. L'apparition du précipité Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>s ne peut être détectée qu'après dépassement parfois sensible de l'équivalence.

## 2.4. Titrage de l'acide acétyl-salicylique dans un comprimé d'aspirine

L'acide acétyl-salicylique est le composant actif de l'aspirine. C'est un mono-acide de  $pK_a = 3.7$  dont la formule est :



acide acétyl-salicylique

Nous effectuerons son titrage après dissolution d'un cachet d'A SPRO non effervescent dans l'eau (composé relativement peu soluble).

Nous proposerons un modèle sans approximation de titrage d'un acide faible par la soude carbonatée.

**TITRAGE DE L'ASPIRINE PAR LA SOUDE (D'après acquisition REGRESSI)**  
 L'acide acétyl-salicylique (aspirine) est noté HA.

Na+ || OH-  
 v || |  
 >pH-mètre

HA: Ca  
 Va

NOTATIONS:  $h = [H3O+]$      $pH = -\log(h)$   
 $pK_a = -\log(K_a)$

EXPERIENCE: Verser v ml (  $v \leq 20$  ) de soude (concentration  $C_b = 0.10$  M ) dans  $V_a = 100$  ml d'une solution d'aspirine à  $Co_a \approx 0.01$ M en notant chaque fois le pH.

**DONNEES:**  
 $C'a = 1E-3$  M  
 $C_b = 0.10$  M  
 $Ca \approx 0.01$  M  
 $V_a = 100$  ml  
 $pK_a = 3.7$

**ACQUISITION DE DONNEES:** On utilisera l'interface ORPHY et le logiciel REGRESSI pour stocker les données: fichier T\_ASP.RRR.

**MENU RESEAU:** Tracé de  $pH = f(v)$  pour  $pK_a = 3.5, 3.8, 4$ .

**MENU DEFINIR/TYPE n°2:** Tracé de  $pH=f(v)$  ou  $[A-]=f(v)$  ou  $[A-]=f(pH)$

**EXERCICE:**

- \* Déterminer l'équivalence par le saut de pH ( pointeur: F7 ou méthode des tangentes ). Commenter la valeur du pH à l'équivalence.
- \* Dédire de  $veq$  la valeur de  $Co_a$ .
- \* Calculer  $pK_a$  à l'aide du pH initial.
- \* Noter sur la courbe  $pH(v)$  la valeur du pH à  $v = \frac{1}{2}veq$ .
- \* Quelle est, des 2 déterminations précédentes de  $pK_a$ , la plus fiable?
- \* Cette conclusion reste-t-elle vraie pour d'autres valeurs de  $pK_a$  ? ( cf menu réseau )

Fonction gy: soude carbonatée par  $CO_2$  à la molarité  $C'a$ .

Figure 14

Le détail de la manipulation à effectuer est contenu dans l'éditeur de texte intégré au logiciel. Il est décrit sur la figure 14 ci-dessus.

Les mesures seront faites de façon «classique» ou avec une carte d'acquisition de données (ORPHY, par exemple + REGRESSI pour stocker les données ; celles-ci seront ensuite importées dans le logiciel en fichier ASCII).

En fait, une vingtaine de points (Vml soude, pH) suffit.

Les courbes obtenues sont données sur la figure 15.

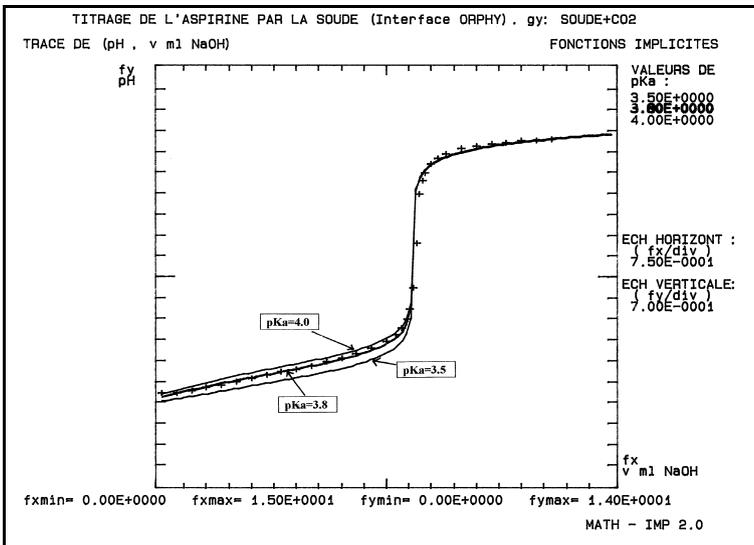


Figure 15 : Titrage de l'acide acétyl-salicylique dans l'aspirine.

### Résultats obtenus

- Concentration en acide acétyl-salicylique :  $C_a = 8.4 \text{ E-3 M}$ ,
- $pK_a = 3.8$ ,
- Concentration en  $\text{CO}_2$  de la soude carbonatée :  $C'a \approx 1 \text{ E-3 M}$ , valeur non significative.

On constate que l'ajustement avec les points expérimentaux est excellent.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Les titrages chimiques effectués sur des produits commerciaux sont souvent très difficiles à réaliser car la composition de ces produits peut être extrêmement complexe ! Ceci peut nous amener à des conclusions hâtives et erronées si l'on ne prend pas quelques précautions...

Ainsi, pour faire de bons titrages et limiter le nombre de paramètres, il faut :

- bloquer la force ionique des solutions avec  $\text{KNO}_3$ , par exemple,
- dégazer les boissons gazeuses pour pouvoir mesurer correctement les volumes (sinon : bulles dans les burettes...),
- éviter les dilutions des réactifs par l'eau distillée (contenant du  $\text{CO}_2$ ), et en particulier dans le cas de la soude très diluée.

Hélas, la présence de  $\text{CO}_2$  est incontournable et se manifeste dans tout titrage acido-basique, conduisant parfois à des courbes «bizarres».

L'accord de l'expérience avec le modèle exposé en classe passe alors par l'ordinateur, merveilleux instrument de calcul qui, malheureusement, ignore le contenu des mélanges...

Rien ne peut, en définitive, remplacer le commentaire critique de l'expérimentateur confrontant son modèle avec ses mesures !

On en arrive souvent à la conclusion que certains aspects du modèle peuvent être sans rapport avec la réalité à cause du nombre de paramètres non maîtrisés.

Nous citerons en exemple l'influence des coefficients d'activité  $\gamma$  non unitaires :

– Pour le pH, on a :  $\text{pH} = -\log \left( [\text{H}^+_{\text{aq}}] \cdot \gamma_{\text{H}^+} \right)$ , donc si  $\gamma_{\text{H}^+} \neq 1$ , on commet une erreur de pH.

Ainsi, avec 10 % de  $\text{KNO}_3$  à 100 g/l, on a  $\gamma_{\text{H}^+} = 0.83$  et  $\gamma_{\text{OH}^-} = 0.76$ .

On obtient alors **pKe = 13.8 au lieu de 14.**

– Une espèce moléculaire soluble (telle que le sucre) induit également des coefficients d'activité  $\neq 1$ , non calculables dans le modèle de Debye et Hückel : nous avons fait une expérience de contrôle en mesurant le pH d'une solution de saccharose à 65 g/l dans laquelle on verse

progressivement de la soude 0.1 M. Nous avons constaté un écart de  $\text{pH} = -0.89$  par rapport au  $\text{pH}$  théorique calculé avec  $\gamma = 1$ .

Nous avons fait alors l'exercice suivant : pour simuler l'influence des coefficients d'activité sur nos titrages, on peut essayer de modifier la valeur de  $\text{pK}_e$ , prise égale à 14 par défaut.

Si on pose  $\text{pK}_e = 12.3$  pour le titrage du COCA et  $\text{pK}_e = 12.8$  pour le titrage de la limonade, on obtient des courbes qui ajustent convenablement les points expérimentaux sans avoir besoin de supposer l'existence d'une espèce HA supplémentaire.

**Ceci nous laisse penser que c'est bien l'influence du sucre contenu dans ces boissons qui modifie les coefficients d'activité, en particulier lors des fins de titrage...**

Nous donnons, ci-après, les courbes correspondantes : figure 16 et figure 17.

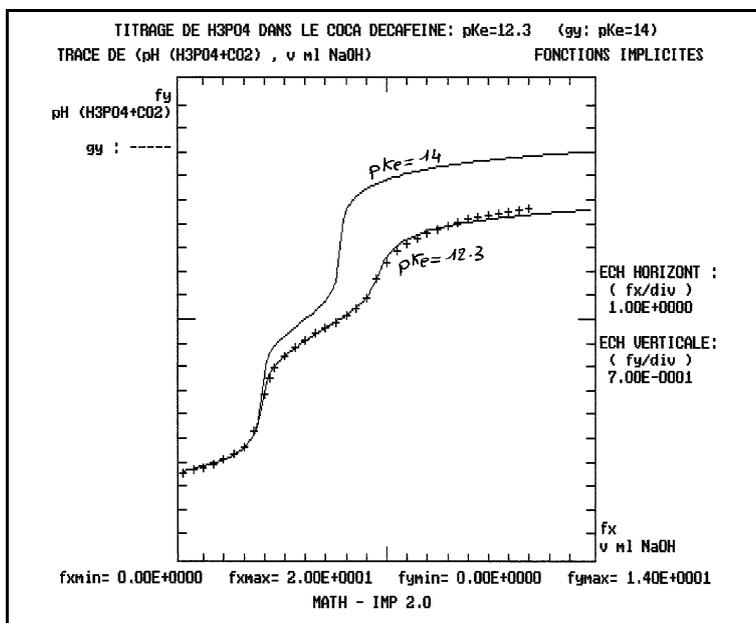


Figure 16 : Influence de  $\text{pK}_e$  sur le titrage du COCA.

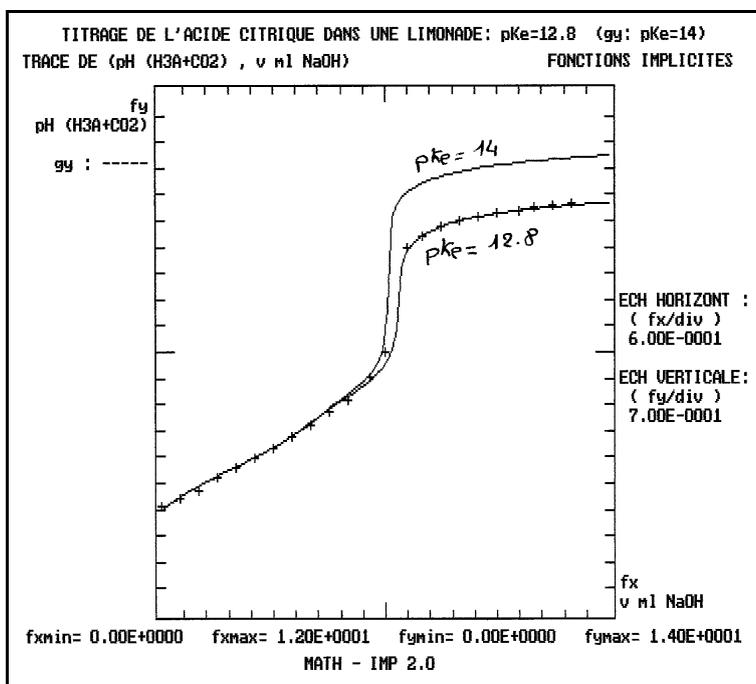


Figure 17 : Influence de  $pK_e$  sur le titrage de la limonade.

## *Annexe*

---

Les études théoriques, les relevés de mesures, la modélisation, les schémas de montage, les sorties traceur **HP GL** et imprimantes, les captures de fichiers de données **ASCII** ont été réalisées à l'aide du logiciel «**FONCTIONS IMPLICITES**».

Les fichiers contenant toutes les données des expériences décrites sont disponibles gratuitement sur disquette par simple demande à **MICROLAMBDA**.

**Attention : Ces fichiers nécessitent l'utilisation du logiciel «FONCTIONS IMPLICITES», version 2.0, non fourni sur la disquette.**

### **DIFFUSION ET RENSEIGNEMENTS**

**MICROLAMBDA** - Z.I. Auguste - 33610 CESTAS  
Tél. : 56.36.22.14 - Fax : 56.36.22.17.

Prix TTC du logiciel «**FONCTIONS IMPLICITES**», version 2.0 : 1 050 F.