

## Le tracé des courbes pH-métriques comme exemple d'utilisation des calculatrices en chimie.

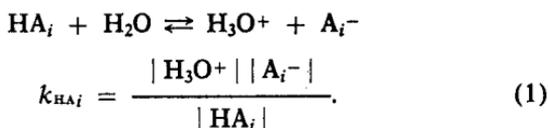
Le développement rapide des calculatrices de poche programmables et la réduction de leur prix de revient les rendent maintenant accessibles à tous les étudiants, leur acquisition n'étant pas plus onéreuse que celle d'une règle à calcul. Au niveau de la classe, il est même possible d'envisager l'achat d'une calculatrice avec table traçante permettant de visualiser les représentations graphiques des fonctions mathématiques relatives aux phénomènes étudiés. Dès lors, l'éventail et la nature des « problèmes » que l'on peut soumettre aux étudiants sont très étendus tant en physique qu'en chimie. Du même coup, l'intérêt que portent ces étudiants aux sciences physiques risque d'être accru si ces instruments sont utilisés pour faire autre chose que des règles de trois !

Précisément, en chimie, ils peuvent servir dans des domaines variés qui vont de la représentation des orbitales atomiques ou moléculaires, aux simulations de spectres, en passant par le calcul des courbes potentiométriques. C'est ce dernier exemple que se propose d'illustrer cet article en se limitant exclusivement aux courbes pH-métriques en solution aqueuse qui sont, de loin, les plus utilisées dans notre enseignement. De très nombreux articles ([1] à [4]) concernant ce sujet sont périodiquement publiés dans la littérature anglo-saxonne où les auteurs proposent parfois l'envoi des programmes de calcul aux personnes intéressées [5]. On peut donc penser qu'à brève échéance, de tels exemples seront développés en France, s'ils ne le sont déjà, et qu'ils seront peut-être matière à problèmes d'examens plus originaux et par conséquent plus enrichissants.

### MISE EN EQUATION DU PROBLEME PROPOSE.

Elle est très simple et inspirée de [3]. On se propose donc de titrer  $i$  acides ( $i = 1, 2, \dots$ )  $HA_i$  de  $pK_i$  données par une base forte ( $OH^-$ ). On part d'un mélange d'acides de concentration  $C_{HA_i}$  et occupant un volume total de  $V_0$  ml et on ajoute  $V$  ml d'une solution de soude de concentration  $C_B$ . Dès lors, on peut écrire :

1. Les relations de définition des  $pk_i$  :



2. La relation d'échange protonique [8] qui, rappelons-le, n'est autre que la traduction quantitative de la définition des acides et des bases selon BRÖNSTED : les protons cédés par les acides ont été captés par les bases. Ici donc :

$$|\text{Na}^+| + |\text{H}_3\text{O}^+| = |\text{OH}^-| + \sum_i |\text{A}_i^-| \quad (2)$$

avec :

$$|\text{Na}^+| = \frac{V}{V_0 + V} C_B \quad (3)$$

Bien entendu,  $\text{Na}^+$  provient de la dissociation, supposée totale [8], de la soude. C'est donc une mesure des ions  $\text{OH}^-$  libérés et par conséquent des protons fixés.

Remarquons qu'ici la relation d'échange protonique est identique à celle d'électroneutralité : nous y reviendrons.

3. La concentration totale des acides :

$$|\text{HA}_i| + |\text{A}_i^-| = \frac{V_0}{V_0 + V} C_{\text{HA}_i} \quad (4)$$

En combinant (4) et (1), on obtient :

$$|\text{A}_i^-| = \frac{V_0 C_{\text{HA}_i}}{(V_0 + V) \left\{ 1 + |\text{H}_3\text{O}^+|/k_{\text{HA}_i} \right\}} \quad (5)$$

La substitution de (3) et (5) dans (2) conduit à :

$$VC_B + (V_0 + V) \left\{ |\text{H}_3\text{O}^+| - |\text{OH}^-| \right\} = \sum_i \frac{V_0 C_{\text{HA}_i}}{1 + |\text{H}_3\text{O}^+|/k_{\text{HA}_i}}$$

$$V = V_0 \frac{\sum_i \frac{C_{\text{HA}_i}}{1 + |\text{H}_3\text{O}^+|/k_{\text{HA}_i}}}{C_B + |\text{H}_3\text{O}^+| - |\text{OH}^-|}$$

Soit :  $V = f(\text{pH})$ .

A partir de (6), on peut calculer  $\beta = \frac{dV}{d\text{pH}}$  qui caractérise le pouvoir tampon.

On trouve sous une formulation développée pour les besoins de la programmation :

$$\beta = \frac{dV}{d\text{pH}} = \frac{2,3}{C_B - |\text{OH}^-| + |\text{H}_3\text{O}^+|} \dots$$

$$\dots \left( \frac{V_0}{C_B - |\text{OH}^-| + |\text{H}_3\text{O}^+|} - V \right) (|\text{OH}^-| + |\text{H}_3\text{O}^+|) +$$

$$\frac{V_0}{C_B - |\text{OH}^-| + |\text{H}_3\text{O}^+|} \sum_i \frac{C_{\text{HA}_i} |\text{H}_3\text{O}^+| p k_i}{(1 + |\text{H}_3\text{O}^+| p k_i)^2}$$

soit  $\beta = g(V)$ .

### PROGRAMMATION DU PROBLEME.

Pour la programmation, on utilise la formulation suivante. On pose :

$$A(x) = 10^{-13,8} \cdot 10^x - 10^{-x}$$

avec :  $x = \text{pH}$  et  $13,8 = p k_e$  (eau)

$$B(x) = \frac{V_0}{C_B - A(x)} \quad C_{\text{HA}_i} = C_i$$

$$10^{-x} 10^{p k_{\text{HA}_i}} = K_i(x)$$

$$\text{d'où : } V = B(x) \left\{ A(x) + \sum_i \frac{C_i}{1 + K_i(x)} \right\}$$

$$\frac{dV}{d\text{pH}} = \frac{2,3}{C_B - A(x)} \left\{ B(x) - V \right\} \left\{ A(x) + 2 \cdot 10^{-x} \right\} \dots$$

$$\dots + B(x) \sum_i \frac{C_i K_i(x)}{[1 + K_i(x)]^2}$$

On peut alors tracer les courbes :

$$V = f(x) \quad \text{et} \quad \beta = \frac{dV}{d\text{pH}} = g(V) = g \left\{ f(x) \right\}$$

l'incrément sur  $x$  a été fixé à :  $\frac{\text{pH max} - \text{pH min}}{100}$ .

Les calculs ont été effectués à l'aide d'un computer HEWLETT-PACKARD 9821 A équipé d'un traceur de courbes HP 9862 A. Bien que la programmation soit immédiate pour ceux qui ont l'habitude de ce genre de problème, nous publions dans l'annexe le listing correspondant rédigé en HPL (langage Hewlett Packard).

## RESULTATS (\*).

Bien entendu, toutes les courbes présentées ici sont des courbes théoriques ! L'établissement du programme précédent permet de visualiser n'importe quel problème de titrage acido-basique. Nous nous limiterons, bien sûr, à un « échantillonnage »

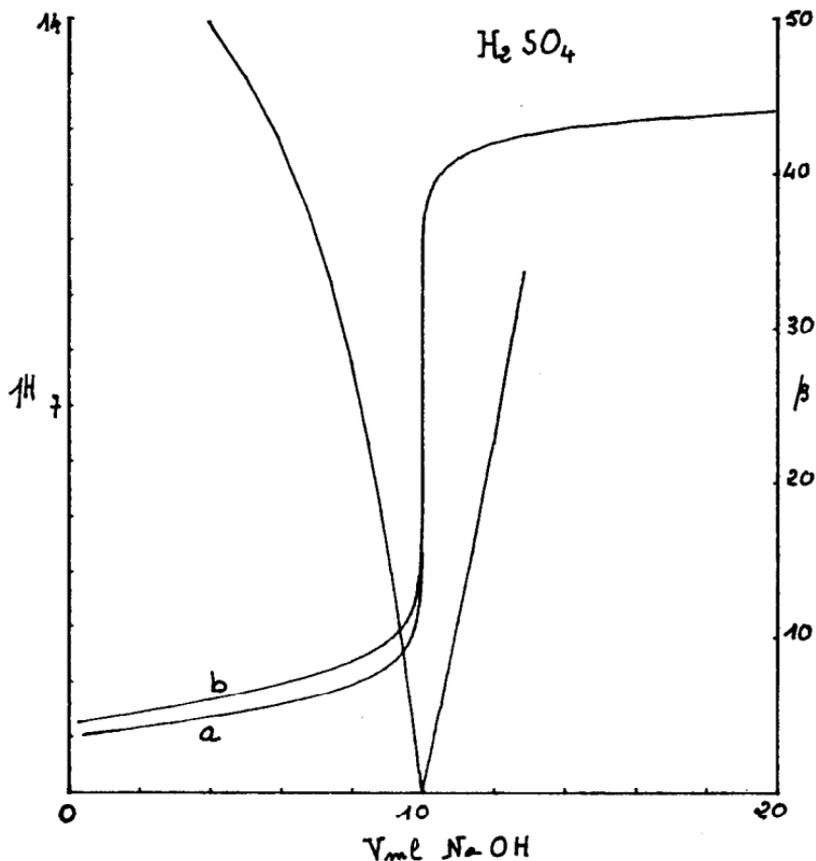


Fig. 1. — Dosage d'une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par une solution 0,1 M de NaOH,

- a) en tenant compte d'une seule acidité,  
b) en tenant compte des deux acidités.

(\*) Pour tous les dosages, nous avons choisi :  $V_0 = 10$  ml,  $C_{HA_i} = \frac{0,1}{i}$  M et  $C_B = 0,1$  M. En ce qui concerne la fig. 9, nous avons conservé les données de la publication [3].

représentatif de l'ensemble des situations qui se rencontrent en acido-basicité dans le premier cycle des Universités, en essayant de confronter les résultats obtenus avec l'expérience et en soulignant, éventuellement, les limitations qu'impose celle-ci à ce genre d'étude.

1. En ce qui concerne les acides forts, l'acide sulfurique offre un intérêt théorique en ce sens qu'on peut tracer la courbe de titrage en tenant compte soit de la première acidité (fig. 1 a) : couple  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$   $pK_1 = -4$  [6] nivelé au demeurant par le couple de l'eau  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$   $pK_0 = 0$ , soit en faisant intervenir la seconde acidité : couple  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$   $pK_2 = 1,9$  (fig. 1 b). Pour un monoacide fort comme  $\text{HNO}_3$  (couple  $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ ), on aurait une courbe expérimentale confondue avec celle de la fig. 1 a à

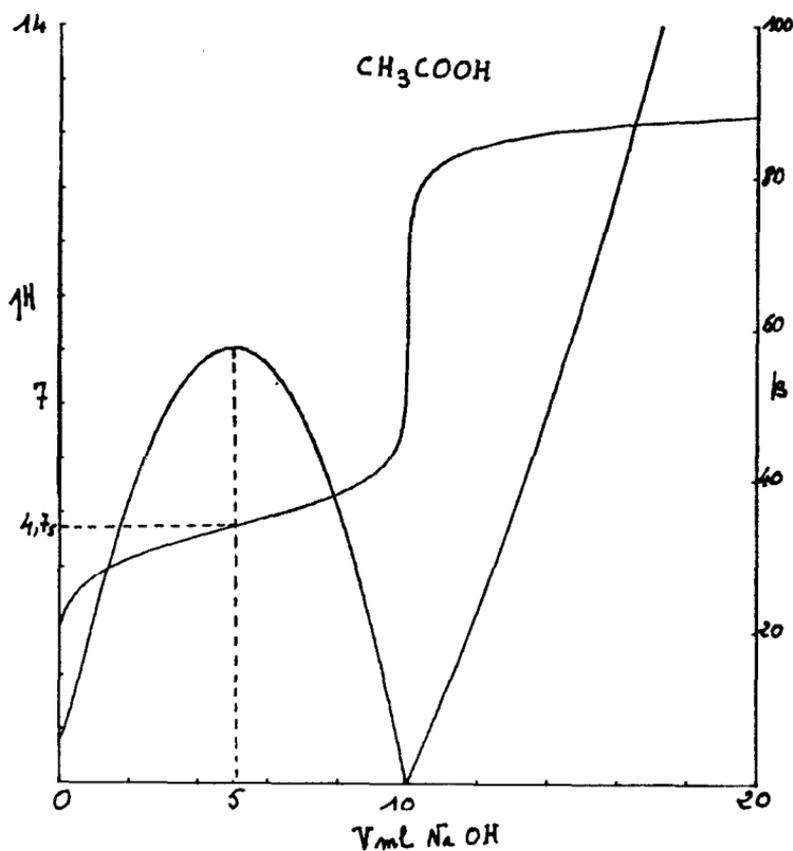


Fig. 2. — Dosage d'une solution 0,1 M de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  par une solution 0,1 M de  $\text{NaOH}$ .

cause du pouvoir nivelant de l'eau, ce qui permet de dire que, toutes choses égales par ailleurs,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est un acide relativement moins fort que  $\text{HNO}_3$  quand on tient compte des deux acidités. La courbe dérivée n'a évidemment aucun intérêt en ce qui concerne le pouvoir tampon ; elle permet cependant d'obtenir avec précision le point de neutralisation ( $V = 10$  ml) qui, dans ce cas, correspond au point de neutralité ( $\text{pH} = 7$ ).

2. L'analyse des courbes des acides moyennement forts diffère suivant la valeur des  $pK$  correspondants. Pour l'éthanoïque (fig. 2) acide dit faible (couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  de  $pK = 4,7$ ) on retrouve les résultats classiques concernant le  $\text{pH}$  de neutralisation, l'effet tampon et la valeur du  $pK$  à la demi-neutralisation ; mais il n'est plus possible de retrouver celle-ci en ce qui concerne par exemple l'ion hydrogénéosulfate (fig. 3) qui constitue un acide notablement plus fort comme on l'a vu précédemment (couple  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$  de  $pK = 1,9$ ). En fait, on trouve une valeur voisine de 2,2. La raison en est que si, pour l'éthanoïque, on a bien à la demi-neutralisation :

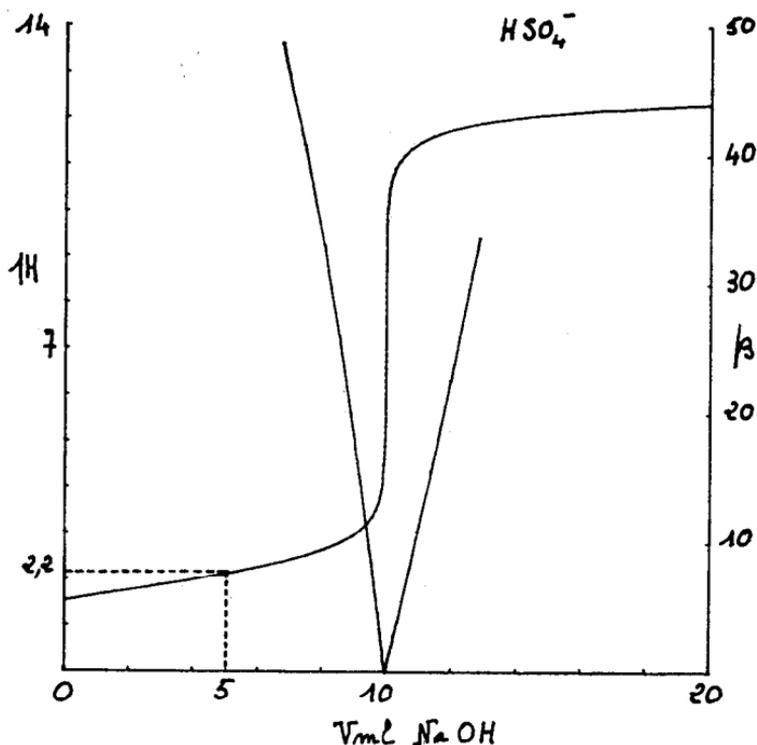


Fig. 3. — Dosage d'une solution 0,1 M de  $\text{HSO}_4^-$  par une solution 0,1 M de  $\text{NaOH}$ .



On remplace ainsi une acidité faible ( $\text{NH}_4^+$ ) par une acidité moins faible ( $\text{HN}_4(\text{CH}_2)_6^+$ ) et une acidité forte ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Le dosage s'effectue alors correctement comme le montre clairement la fig. 4 *b*. Rappelons que les mêmes difficultés surgissent à propos du dosage de l'acide borique qui doit se faire en présence de glycérol ou de mannitol [6].

4. En ce qui concerne les polyacides et les mélanges d'acides :

a) la courbe de titrage de l'acide oxalique (fig. 5) montre bien la difficulté que présente le dosage des deux acidités ; la conductimétrie donnerait, dans ce cas, de meilleurs résultats ;

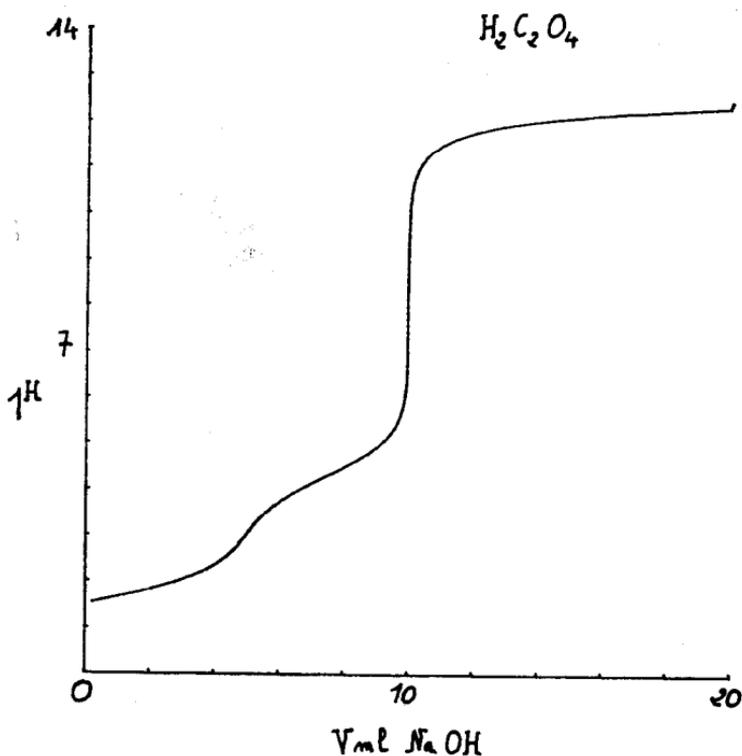


Fig. 5. — Dosage d'une solution de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  par une solution 0,1 M de  $\text{NaOH}$ .

b) la courbe de titrage de l'acide phosphorique (fig. 6) montre également la difficulté de dosage de la troisième acidité ; quant à la courbe dérivée, elle met en évidence la zone tampon au voisinage de  $\text{pH} = 6,9$  ;



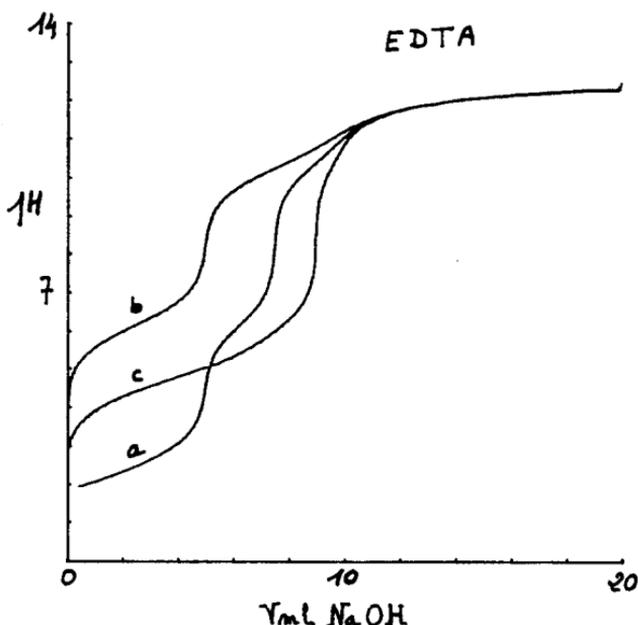
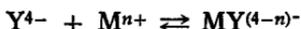


Fig. 7. — Dosage d'une solution d'E.D.T.A.,

- a) agissant comme tétracide,
- b) agissant comme diacide (sel diodique),
- c) agissant comme diacide en présence d'ions  $Ba^{2+}$ .



Par suite, quand on ajoute un cation métallique à la solution d'E.D.T.A., les équilibres (1) et (2) sont déplacés vers la droite, libérant des ions  $H_3O^+$  et faisant apparaître l'E.D.T.A. comme un acide plus fort, d'autant plus fort que le complexe formé avec le cation métallique est plus stable. Ainsi, en présence d'ions  $Ba^{2+}$ , l'E.D.T.A. se comporte comme un acide de force voisine à celle de l'éthanoïque (fig. 7 c) ;

- d) les mélanges d'acides peuvent donner lieu à d'intéressantes analyses qualitatives en fonction des observations faites sur les courbes : pentes à l'origine, points d'inflexion, valeurs des pH aux neutralisations et aux demi-neutralisations. Ainsi en est-il de l'acide borique mélangé à l'acide oxalique. La fig. 8 montre les courbes relatives aux deux composants du mélange : l'acide borique (fig. 8 a) et l'acide oxalique (fig. 8 b) avec au milieu la courbe qui se rapporte au mélange (fig. 8 c). Bien entendu, des mélanges plus complexes peuvent être étudiés. La fig. 9 reproduit un exemple extrait de [3] et relatif

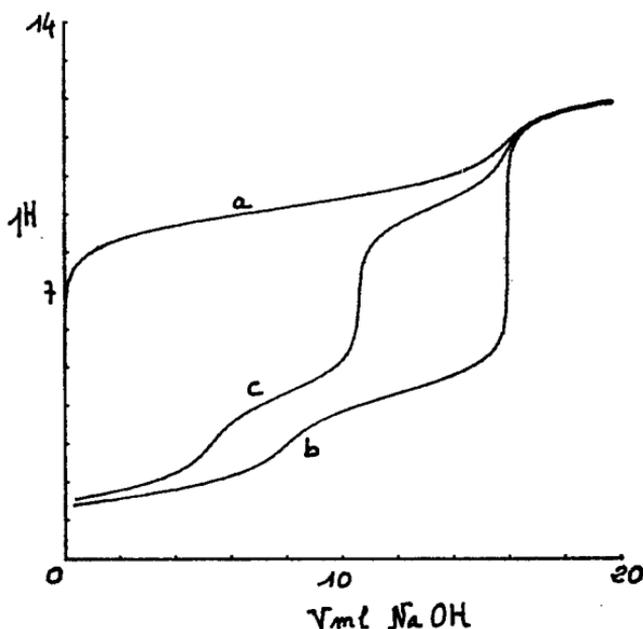


Fig. 8. — Analyse d'un mélange d'acides :

- a) dosage d'une solution de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  par une solution de  $\text{NaOH}$ ,
- b) dosage d'une solution de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  par une solution de  $\text{NaOH}$ ,
- c) dosage d'un mélange  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  par une solution de  $\text{NaOH}$ .

à un mélange d'acide phosphorique (3 acidités), d'acide citrique (4 acidités) et d'acide borique (1 acidité). Il présente l'intérêt de mettre en évidence un pouvoir tampon étendu.

### CONCLUSIONS.

Une telle étude des courbes théoriques de titrages pH-métriques peut être étendue aux systèmes oxydo-réducteurs et aux dosages complexométriques. Bien qu'elle permette de faire finalement de la pH-métrie sans pH-mètre, il n'en demeure pas moins que l'expérience, comme toujours en chimie, doit rester primordiale. Si on l'oubliait, l'étude théorique des courbes redox serait là pour nous le rappeler. En effet, si l'ordinateur est capable de donner l'allure de la courbe de titrage du fer (II) par l'ion permanganate, il n'est pas capable de rendre compte des potentiels mixtes que l'on observe sur la courbe expérimentale dans la zone relative au couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .

Néanmoins, utilisées judicieusement, toutes ces courbes théoriques peuvent rendre de réels services surtout si elles sont précédées ou suivies d'une étude expérimentale.

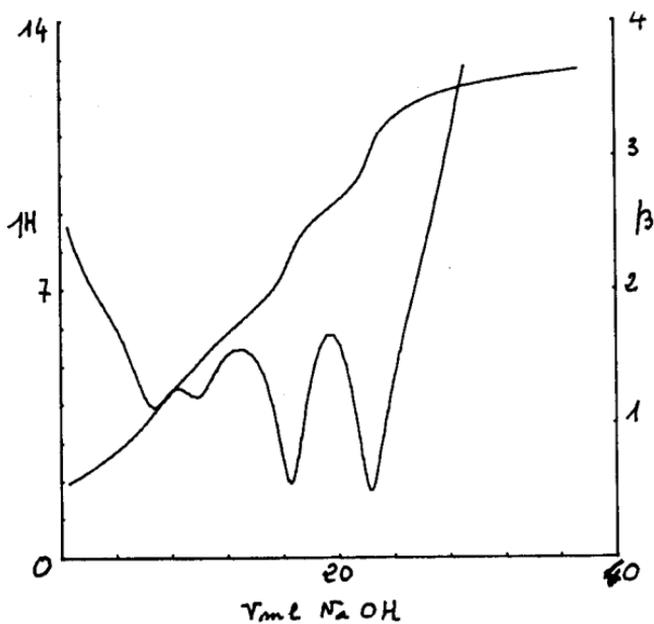


Fig. 9. — Analyse d'un mélange d'acides (acide phosphorique, acide citrique, acide borique).

Roger LAHANA et Gaston LEVY,  
*Laboratoire Structure et Vie  
 et Service C.A.P.E.S. - Agrégation  
 (Université Paul-Sabatier - Toulouse).*

---

**ANNEXE : LISTING HPL DU PROGRAMME UTILISE.**

Le programme a été arbitrairement limité à 10  $pK$ , ce qui dépasse largement les cas les plus complexes rencontrés dans la chimie des solutions.

Le calcul de  $V$  et de  $dV/dpH$  a été rassemblé dans un sous-programme (pas 23 à 29 inclus).

La variable  $X$  est le  $pH$  et progresse automatiquement d'un incrément  $\Delta X$  entre les valeurs du  $pH$  minimum et maximum qui définissent le domaine du phénomène étudié.  $\Delta X$  est tel que :

$$\Delta X = \frac{pH_{\max.} - pH_{\min.}}{100}$$

ce qui permet d'avoir une bonne définition du tracé tout en conservant une vitesse d'exécution convenable.

Les paramètres intervenant dans l'expression de  $V$  et de  $dV/dpH$  sont introduits dans les pas 0 à 4 ; les paramètres d'échelles et de graduations des axes dans les pas 5 à 7 ; le tracé de ces axes et de leurs graduations est rassemblé dans les pas 8 à 13. L'incrément  $\Delta X$  et l'initialisation de  $X$  sont établis en 14, la valeur de  $dV$  correspondante étant calculée de 15 à 18 et celle de  $dV/dpH$  de 19 à 21.

Sachant qu'à « ENT » (= ENTER) correspond le terme « INPUT » en langage BASIC, et que « PLT » (= PLOT) suivi de deux valeurs  $a, b$  signifie « tracer le point de coordonnées  $a, b$  » alors que « PLT » seul signifie « lever la plume », il est assez aisé de traduire ce programme HPL en BASIC ou dans tout autre langage spécifique d'une machine donnée. La fig. 10 est une copie du listing que nous avons utilisé. Dans ce listing, on peut aussi rencontrer les instructions suivantes :

O → C remise à zéro du registre.

10 ↑ RC 10 puissance RC.

IF C = R27 ; GTO + 2 si C = R27 aller 2 instructions plus loin.

GSB GO TO SUBPROGRAM appel de sous-programme.

JMP JUMP revenir à la même instruction.

RET RETURN fin de sous-programme.

```

0: 0→C;ENT "V INITIAL ?",R21,"CONC. EN BASE ?",R22
1: ENT "NB DE PKA ?",R27
2: ENT "PK A =",R(C),"CONC. EN A =",R(C+10);10+RC→RC;C+1→C
3: IF C=R27;GTO +2
4: GTO -2
5: ENT "V MIN",X,"V MAX",Y,"PH MIN";A,"PH MAX",B,"DV/DPH MIN",R30
6: ENT "DV/DPH MAX",R31
7: ENT "ECHELLE V",R23,"ECHELLE PH",R24,"ECHELLE DV/DPH",R25
8: -1→C
9: C+1→C;R23/(Y-X)→Z;PLT CZ,0;PLT CZ,.005;PLT CZ,0;JMP C>1/Z
10: PLT;-1→C
11: C+1→C;R24/(B-A)→Z;PLT 0,CZ;PLT .005,CZ;PLT 0,CZ;JMP C>1/Z
12: PLT;-1→C;X→R32;Y→R33
13: C+1→C;R25/(R31-R30)→Z;PLT 1,CZ;PLT .995,CZ;PLT 1,CZ;JMP C>1/Z
14: PLT;(B-A)/100→R35;A→X
15: GSB "V"
16: PLT (Y-R32)/(R33-R32),(X-A)/(B-A)
17: IF (X+R35→X)≤B;GTO -2
18: PLT;A→X
19: GSB "V"
20: PLT (Y-R32)/(R33-R32),(Z-R30)/(R31-R30)
21: IF (X+R35→X)≤B;GTO -2
22: PLT;GTO 30
23: "V";10+(-13.8)10+X-10+(-X)→R26;R22-R26→R34
24: 0→R28→R29;-1→C
25: C+1→C;R28+R(C+10)/(1+RC10+(-X))→R28
26: R29+R(C+10)RC10+(-X)/(1+10+(-X)RC)+2→R29
27: IF C=R27-2;GTO-2
28: R21/R34→R40
29: R40(R26+R28)→Y;(2.3/R34)((R40-Y)(R26+(2)10+(-X))+R40R29)→Z;RET
30: END

```

Fig. 10. — Listing du programme HPL utilisé.

## BIBLIOGRAPHIE

- 
- [1] G.-L. BRENNEMAN. — *J. Chem. Educ.*, 51, 1974, 812.
- [2] M.-J.-D. BRAND. — *J. Chem. Educ.*, 53, 1976, 771.
- [3] E. STILL et R. SARA. — *J. Chem. Educ.*, 54, 1977, 348.
- [4] G.-E. KNUDSON et D. NIMROD. — *J. Chem. Educ.*, 54, 1977, 348.
- [5] H.-P. WILLIAMS. — *University of Southern Mississippi*, Box 8273, Southern Station, Hattiesburg, MS 39401.
- [6] G. CHARLOT. — *Les méthodes de la chimie analytique, analyse quantitative minérale*, Masson, 1966.
- [7] Sujet du C.A.P.E.S. de sciences physiques 1976.
- [8] G. LÉVY. — *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 600, 1978, 523.
-