

Les calculettes programmables :

UN OUTIL POUR UNE MEILLEURE CONNAISSANCE DE LA CHIMIE DES SOLUTIONS

par J.-Y. GAL,

Université des Sciences et Techniques
du Languedoc

et J. GAL,

Lycée Mas-de-Tesse, Montpellier.

Résumé.

J.-P. SARMANT a exposé dans un récent article (B.U.P. n° 657 - octobre 1983) tous les avantages que l'on pouvait retirer des calculettes programmables aussi bien dans l'enseignement de la physique que celui de la chimie. Nous proposons quelques exemples de réactions chimiques en solution qu'il est possible de traiter complètement sans difficulté.

INTRODUCTION.

Le vieux problème des approximations pour simplifier les calculs a toujours rendu l'enseignement de la chimie des solutions délicat. Avec une calculette, il apparaît finalement plus pédagogique de traiter les problèmes dans leur ensemble puis de discuter les résultats. En effet, il est ainsi plus facile de développer le sens chimique de l'étudiant qui est amené à mieux comprendre dans quelles conditions on peut effectuer des approximations, aussi bien dans le bilan des réactions à envisager que dans les calculs. Cependant, de nombreux cas concrets posés dans la pratique du laboratoire, ne peuvent être résolus commodément car le nombre de réactions à prendre en compte est trop important pour conduire à des calculs élémentaires. Nous proposons alors le mode de raisonnement de RINGBOM [1] qu'il est maintenant facile de pratiquer même à l'aide d'une modeste calculette programmable [2].

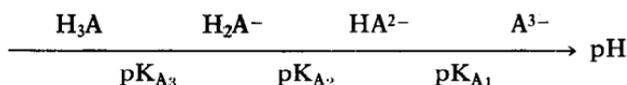
L'enseignement de la chimie des solutions va très certainement être considérablement transformé par le développement de la micro-informatique. Nous souhaitons pourtant que les chimistes n'oublient pas de faire faire de la chimie au profit de l'abstraction. Nous souhaitons que nos collègues ne tombent pas tous dans la tentation de faire exclusivement simuler aux élèves

des courbes de titrage sur ordinateurs déjà programmés. Il nous semble utile de commencer par des calculs de diagrammes de répartition ou par des calculs de constantes d'équilibre, les courbes de titrage n'étant qu'une application parmi d'autres des résultats obtenus.

I. ETUDE DE LA REPARTITION D'UN TRIACIDE EN FONCTON DU pH.

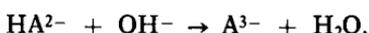
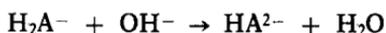
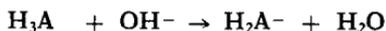
Il est devenu habituel de représenter les domaines d'existence d'un polyacide sur une échelle de pH [3].

Pour un triacide, on peut écrire ainsi :



Lorsque pK_{A_1} , pK_{A_2} et pK_{A_3} sont suffisamment différents, on peut admettre que les espèces H_3A , H_2A^- , HA^{2-} et A^{3-} sont largement majoritaires dans les domaines de pH correspondants.

Si l'on s'intéresse au titrage du polyacide par la soude, on peut alors calculer une courbe correspondant aux réactions successives :



Lorsque les pK_{A_i} sont trop voisins, le tracé expérimental ne vérifie pas les calculs car plusieurs réactions peuvent avoir lieu simultanément. On peut mieux le faire comprendre si l'on calcule un diagramme de répartition des espèces en fonction du pH. On peut écrire :

$$|\text{H}_3\text{A}|_t = |\text{A}^{3-}| + |\text{HA}^{2-}| + |\text{H}_2\text{A}^-| + |\text{H}_3\text{A}|$$

où $|\text{H}_3\text{A}|_t$ représente l'activité totale du triacide H_3A sous toutes ses formes en solution.

Il vient :

$$|\text{H}_3\text{A}|_t = |\text{A}^{3-}| \left(1 + \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|}{\text{K}_{\text{A}_1}} + \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|^2}{\text{K}_{\text{A}_1} \text{K}_{\text{A}_2}} + \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|^3}{\text{K}_{\text{A}_1} \text{K}_{\text{A}_2} \text{K}_{\text{A}_3}} \right)$$

soit :

$$|\text{H}_3\text{A}|_t \equiv |\text{A}^{3-}| \alpha$$

avec α représentant le polynôme en $|\text{H}_3\text{O}^+|$.

On peut aussi écrire :

$$|\text{H}_3\text{A}|_t = |\text{A}^{3-}| + |\text{HA}^{2-}| \left(1 + \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|}{\text{K}_{\text{A}_1}} + \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|^2}{\text{K}_{\text{A}_1} \text{K}_{\text{A}_2}} \right)$$

$$\text{soit : } |H_3A|_t = |A^{3-}| + |HA^{2-}| \alpha'_1.$$

De même, on peut écrire :

$$|H_3A|_t = |A^{3-}| + |HA^{2-}| + |H_2A^{-}| \left(1 + \frac{|H_3O^+|}{K_{A_3}}\right)$$

$$\text{soit : } |H_3A|_t = |A^{3-}| + |HA^{2-}| + |H_2A^{-}| \alpha'_2.$$

On peut exprimer alors les pourcentages de A^{3-} , HA^{2-} , H_2A^{-} et H_3A en fonction du pH par les expressions suivantes :

$$|A^{3-}| \% = \frac{100}{\alpha}$$

$$|HA^{2-}| \% = \frac{100}{\alpha_1} = \frac{100 - 100/\alpha}{\alpha'_1}$$

$$|H_2A^{-}| \% = \frac{100}{\alpha_2} = \frac{100 - 100/\alpha - 100/\alpha_1}{\alpha'_2}$$

$$|H_3A| \% = \frac{100}{\alpha_3} = 100 - 100/\alpha - 100/\alpha_1 - 100/\alpha_2.$$

Il suffit de programmer les polynômes α , α'_1 et α'_2 pour calculer la répartition des espèces en fonction du pH.

1. A) Cas de l'acide orthophosphorique :

L'acide orthophosphorique H_3PO_4 est un triacide de pK_A : 12,4 ; 7,2 et 2,1. Les résultats sont reportés dans le tableau 1 et sur la fig. 1.

Tableau 1

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
100/ α	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,04	0,40	3,83	28,47	79,82
100/ α_1	0	0	0	0,01	0,06	0,63	5,93	38,69	86,32	98,40	99,44	96,16	71,52	20,08
100/ α_2	0,79	7,36	44,27	88,81	98,70	99,25	94,05	61,31	13,68	1,56	0,16	0,02	0	0
100/ α_3	99,21	92,64	55,73	11,18	1,24	0,12	0,01	0	0	0	0	0	0	0

Il apparaît bien qu'il existe des domaines de pH correspondant à 100 % de H_3PO_4 , $H_2PO_4^{-}$ ou HPO_4^{2-} . Par contre, aux pH basiques usuels, la totalité de l'acide orthophosphorique ne se trouve pas sous forme PO_4^{3-} .

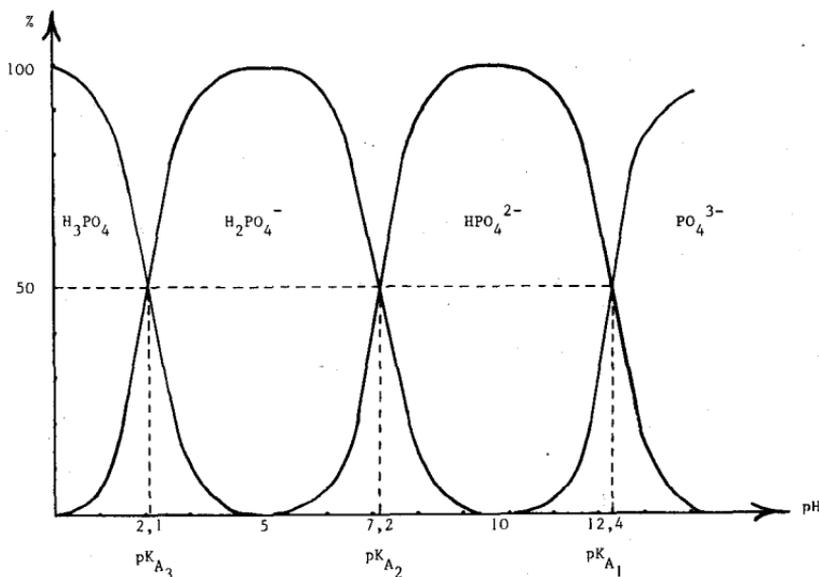


Fig. 1

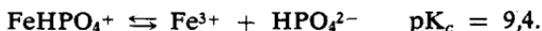
APPLICATIONS.

a) Dosage de l'acide orthophosphorique par la soude.

Par addition de soude, le pH va progressivement augmenter. Il est facile de vérifier sur le diagramme de répartition (fig. 1) que l'on a successivement les mélanges H₃PO₄/H₂PO₄⁻, H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ et HPO₄²⁻/PO₄³⁻ et que la neutralisation de HPO₄²⁻ en PO₄³⁻ ne se fait qu'en milieu basique. On explique ainsi pourquoi la courbe expérimentale pH = f (volume de soude ajouté) ne présente que deux points équivalents bien distincts et que l'on peut retrouver par un calcul simple cette courbe de titrage, puisqu'il n'y a pas interférence entre les réactions (fig. 2 a).

b) Action de l'acide orthophosphorique sur Fe³⁺.

On utilise l'acide orthophosphorique pour complexer le fer ferrique formé lors du titrage du fer ferreux par les ions dichromate. La réaction correspond à la formation de FeHPO₄⁺. Dans les tables, on donne [4] :



En fait, on opère en milieu acide et le diagramme de répartition (fig. 1) montre que pour PH ~ 4, on doit écrire la réaction :



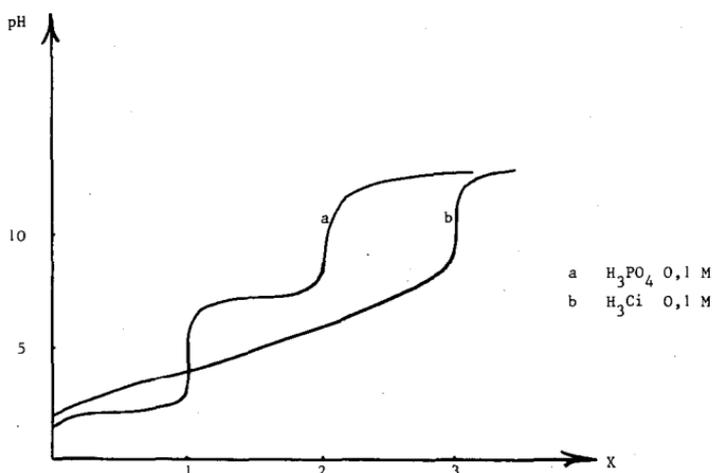


Fig. 2

Nous verrons que la méthode proposée par RINGBOM [1] permet de calculer la constante de dissociation d'un tel complexe quel que soit le pH.

I. B) Cas de l'acide citrique :

L'acide citrique peut être assimilé à un triacide H_3Ci de pK_A : 6,4, 4,8 et 3,1. Les résultats sont reportés dans le tableau 2 et la fig. 3.

Tableau 2

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100/ α	0	0	0	0	0	2,37	27,24	79,82	97,55	99,75	100
100/ α_1	0	0	0	0,70	12,33	59,57	68,43	20,05	2,45	0,25	0
100/ α_2	0,08	0,79	7,36	43,95	77,86	37,59	4,32	0,13	0	0	0
100/ α_3	99,92	99,21	92,64	55,35	9,81	0,47	0,01	0	0	0	0

Il n'existe pas de domaine correspondant à 100 % de H_2Ci^- ou HCi^{2-} . Par contre, la totalité de l'acide citrique se trouve sous forme Ci^{3-} en milieu basique.

APPLICATION.

La neutralisation par la soude de H_3Ci^- , H_2Ci^- et HCi^{2-} a lieu simultanément. La courbe expérimentale du titrage de l'acide citrique ne présente qu'un seul point équivalent correspondant à la neutralisation des trois acidités (fig. 2 b).

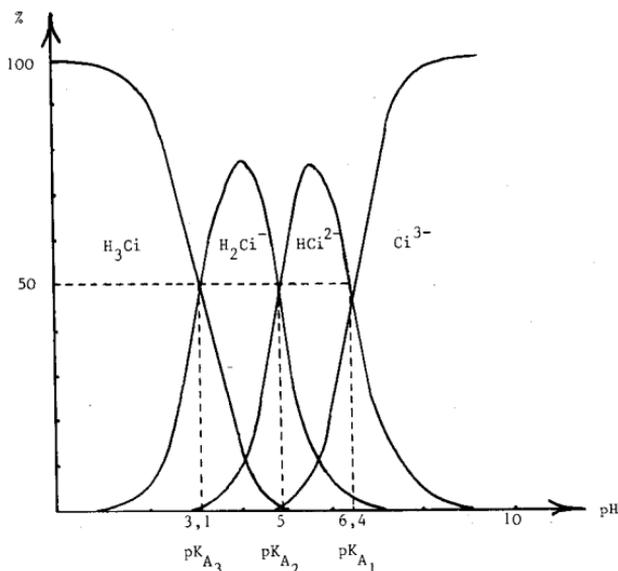


Fig. 3

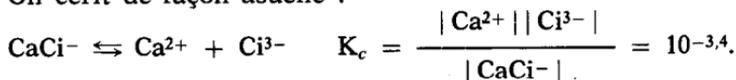
II. ETUDE DE LA STABILITE DES COMPLEXES EN FONCTION DU pH.

La connaissance des diagrammes de répartition permet dans certains cas de tenir compte facilement de l'influence du pH sur la stabilité d'un complexe. Nous avons montré comment il fallait écrire la réaction de formation de FeHPO_4^+ à $\text{pH} = 4$.

Cette schématisation ne serait pas possible par exemple à $\text{pH} = 7,2$ puisque dans ces conditions, le milieu renferme à la fois 50 % de H_2PO_4^- et de HPO_4^{2-} . De même, l'étude des complexes formés avec l'acide citrique ne peut être abordée simplement en raison de la présence simultanée des différentes formes protonées. On peut alors utiliser une méthode de calcul intéressante si l'on dispose d'une calculatrice programmable. Cette méthode consiste à calculer des constantes d'équilibres dites conditionnelles et a été développée par RINGBOM [1]. Nous l'exposerons sur deux exemples.

II. A) Stabilité en fonction du pH de CaCi^- :

On écrit de façon usuelle :



Or pour tout pH, on a déjà vu que l'on peut écrire :

$$|\text{Ci}^{3-}|_t = |\text{Ci}^{3-}| + |\text{HCl}^{2-}| + |\text{H}_2\text{Ci}^-| + |\text{H}_3\text{Ci}|$$

soit :

$$| \text{Ci}^{3-} |_t = | \text{Ci}^{3-} | \left(1 + \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|}{K_{A1}} + \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|^2}{K_{A1} K_{A2}} + \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|^3}{K_{A1} K_{A2} K_{A3}} \right)$$

$$= | \text{Ci}^{3-} | \alpha_{\text{Ci}(\text{H})}$$

Il vient :

$$\frac{|\text{Ca}^{2+}| | \text{Ci}^{3-} |_t}{|\text{CaCi}^-|} = K_c \cdot \alpha_{\text{Ci}(\text{H})} \equiv K'_c$$

On appelle K'_c , constante conditionnelle. Elle prend en compte la totalité des ions citrate non liés au calcium et dépend du pH. On écrira plutôt :

$$\text{p}K'_c = \text{p}K_c - \log \alpha_{\text{Ci}(\text{H})}$$

Il suffit de programmer $\log \alpha_{\text{Ci}(\text{H})}$ en fonction du pH pour déterminer $\text{p}K'_c$. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3 et sur la fig. 4.

Tableau 3

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\log \alpha_{\text{Ci}(\text{H})}$	14,30	11,30	8,33	5,56	3,31	1,62	0,56	0,10	0,01	0	0
$\text{p}K'_c$	-10,90	-7,90	-4,93	-2,16	0,09	1,78	2,84	3,30	3,39	3,40	3,40

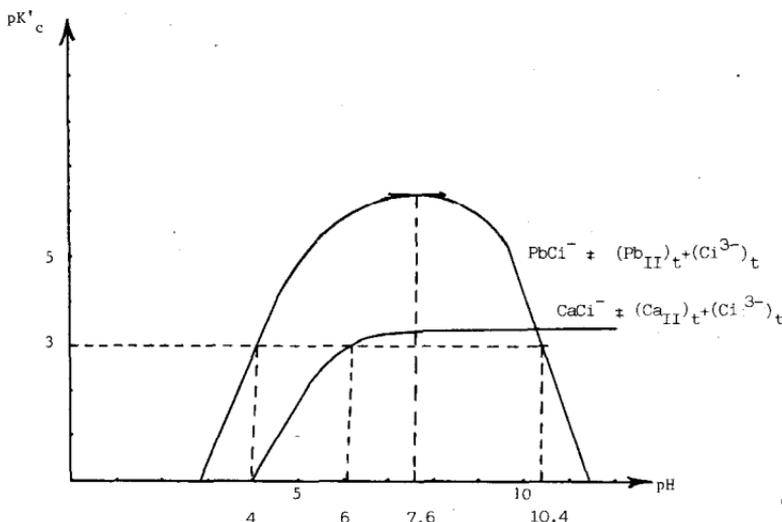


Fig. 4

On peut exprimer le pourcentage d'ions calcium libres en fonction de K'_c et de la concentration totale en ions citrate non liés au calcium.

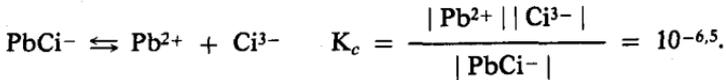
$$\frac{|\text{Ca}^{2+}|}{|\text{Ca}^{2+}| + |\text{CaCi}^-|} \% = \frac{1}{1 + |\text{Ci}^{3-}|_t / K'_c} \% \simeq 100 \frac{K'_c}{|\text{Ci}^{3-}|_t}$$

(en supposant CaCi^- en excès).

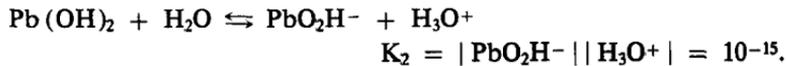
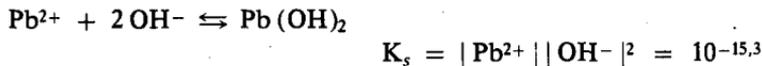
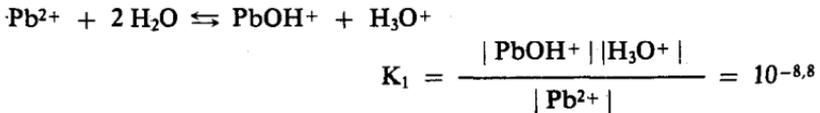
Pour un excès en citrate tel que $|\text{Ci}^{3-}|_t = 0,1 \text{ M}$, on peut calculer que au moins 99 % des ions calcium sont complexés si $\text{p}K'_c > 3$, soit $\text{pH} \geq 6$.

Par contre, les ions citrate complexent peu les ions calcium en milieu acide.

II. B) Stabilité en fonction du pH de PbCi^- :



Il faut ici tenir compte non seulement de la protonation éventuelle des ions citrate, mais aussi de l'acidité des ions Pb^{2+} . On peut, pour simplifier l'exposé, ne tenir compte que des réactions suivantes :



On peut écrire alors :

$$|\text{Pb}_{\text{II}}|_t = |\text{Pb}^{2+}| + |\text{PbOH}^+| + |\text{PbO}_2\text{H}^-| = [\text{Pb}^{2+}] \alpha_{\text{Pb}(\text{OH})}$$

$|\text{Pb}_{\text{II}}|_t$ représente la totalité du plomb en solution non lié aux ions citrate.

On est donc conduit à poser :

$$K'_c = \frac{|\text{Pb}_{\text{II}}|_t |\text{Ci}^{3-}|_t}{|\text{PbCi}^-|}$$

et :

$$\text{p}K'_c = \text{p}K_c - \log \alpha_{\text{Pb}(\text{OH})} - \log \alpha_{\text{Ci}(\text{H})}$$

Le taux de plomb complexé $\frac{(\text{Pb}_{\text{II}})_t}{(\text{Pb}_{\text{II}})_t + |\text{PbCi}^-|}$ est encore égal à $\frac{100 K'_c}{|\text{Ci}^{3-}|_t}$ (en supposant PbCi^- en excès); il suffit de calculer K'_c en fonction du pH pour le déterminer.

On peut expliciter $\alpha_{\text{Pb(OH)}}$:

$$|\text{Pb}_{\text{II}}|_t = |\text{Pb}^{2+}| \left(1 + \frac{K_1}{|\text{H}_3\text{O}^+|} + \frac{|\text{PbO}_2\text{H}^-|}{|\text{Pb}^{2+}|} \right)$$

$$|\text{Pb}_{\text{II}}|_t = |\text{Pb}^{2+}| \left(1 + \frac{K_1}{|\text{H}_3\text{O}^+|} + \frac{K_2}{|\text{H}_3\text{O}^+|} \cdot \frac{|\text{OH}^-|^2}{|\text{Pb}^{2+}| |\text{OH}^-|^2} \right)$$

d'où :

$$|\text{Pb}_{\text{II}}|_t = |\text{Pb}^{2+}| \left(1 + \frac{K_1}{|\text{H}_3\text{O}^+|} + \frac{K_2 \cdot K_e^2}{|\text{H}_3\text{O}^+|^3 \cdot K_s} \right).$$

Soit :

$$\log \alpha_{\text{Pb(OH)}} = \log \left(1 + \frac{10^{-8,8}}{|\text{H}_3\text{O}^+|} + \frac{10^{-27,7}}{|\text{H}_3\text{O}^+|^3} \right).$$

Les calculs de pK'_c en fonction du pH sont reportés dans le tableau 4 et sur la fig. 4.

Tableau 4

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\log \alpha_{\text{Cl(H)}}$	14,30	11,30	8,33	5,56	3,31	1,62	0,56	0,10	0,01	0	0	0	0
$\log \alpha_{\text{Pb(OH)}}$	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0,06	0,44	2,34	5,30	8,30
pK'_c	-7,80	-4,80	-1,83	0,94	3,19	4,88	5,94	6,39	6,43	6,06	4,16	1,20	-1,80

La stabilité de PbCi^- est maximale pour $\text{pH} \sim 7,6$. En présence d'un excès de citrate 0,1 M, au moins 99 % du plomb sont complexés pour $4 < \text{pH} < 10,4$. En milieu basique CaCi^- est plus stable que PbCi^- .

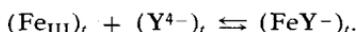
CONCLUSION.

Nous pensons sur ces deux derniers exemples avoir démontré l'intérêt des calculs conditionnels. Ils permettent en effet de résoudre des cas bien plus difficiles mettant en jeu de nombreuses réactions en compétition. Plus spécialement en ce qui concerne les réactions mettant en jeu des cations acides, la méthode permet de ne pas écrire des réactions interdites. Par

exemple il n'est pas nécessaire lors du titrage du fer ferrique par l'acide éthylènediamine tétracétique (E.D.T.A.) de raisonner sur la réaction fictive :



Cette réaction met en jeu la forme du fer stable en milieu acide et la forme stable de l'E.D.T.A. en milieu basique, il est préférable d'écrire :



Le calcul montre que $\text{p}K'_c$ est maximal à $\text{pH} \sim 5$ et est alors seulement égal à 14,8. Dans ces conditions, avant mélange, l'E.D.T.A. se trouve en fait sous forme H_2Y^{2-} et 0,02 % du fer ferrique seulement sont sous forme Fe^{3+} [2]. On pourrait calculer la courbe de titrage du fer ferrique par l'E.D.T.A. en fonction du pH en faisant intervenir la programmation de $\text{p}K'_c$. Il est évident qu'il devient alors séduisant de pouvoir utiliser un micro-ordinateur muni d'une table traçante.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. RINGBOM. — *Les complexes en chimie analytique*. Dunod, Paris, 1967.
- [2] J.-Y. GAL, J. GAL. — *Analyse des réactions chimiques en solution*. Dunod, Paris, 1983.
- [3] G. CHARLOT. — *Chimie analytique générale*. I. *Solutions aqueuses et non aqueuses*. Masson, Paris, 1971.
- [4] G. CHARLOT. — *Les réactions chimiques en solution. L'analyse qualitative minérale*. 6^e édition. Masson, Paris, 1969.