

Le calcul conditionnel : comment éviter des hypothèses trop simplificatrices

par J.-Y. GAL,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc
et J. GAL,
Lycée Mas-de-Tesse, Montpellier.

Résumé.

Dans un article paru dans le bulletin de l'U.d.P. de mai 1984 (p. 1019), les auteurs présentent une intéressante méthode potentiométrique pour déterminer la constante de formation de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Compte tenu du domaine dans lequel ont été menés les calculs, nous ne contestons pas les résultats obtenus, mais nous pensons qu'il peut être utile de commenter le protocole proposé.

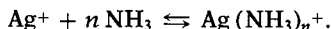
I. RAPPEL DES TRAVAUX EXPOSES.

Les auteurs mesurent la force électromotrice E d'une pile constituée par une électrode au calomel reliée par un pont à une solution renfermant au départ :



et dans laquelle plonge une électrode d'argent. On ajoute progressivement de la soude et les ions Ag^+ sont complexés au fur et à mesure par l'ammoniaque formé.

Les auteurs expriment les variations de E en fonction du volume de soude ajouté, en admettant que la réaction peut s'écrire :



La détermination graphique du point équivalent donne : $V_{\text{NaOH}} = 10,4 \text{ cm}^3$, soit $n \sim 2$ et les calculs effectués au-delà du point équivalent donnent $\log \beta_2 = 7,2$, ce qui est conforme à la littérature.

II. CRITIQUE DU PROTOCOLE PROPOSÉ.

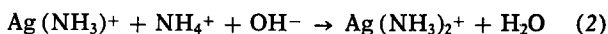
Les auteurs font un bilan simplifié des espèces en solution (nous détaillons ce point par la suite) car ils négligent la forma-

tion intermédiaire de $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$. En fait $\log \beta_1$ et β_2 ont respectivement pour valeurs 3,3 et 7,2 selon [1] ou 3,4 et 7,4 selon [2].

Lors de l'addition de soude, on peut donc écrire les réactions successives :



puis :



En toute rigueur, la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ doit mettre en évidence deux points équivalents plus ou moins nets mais correspondant, compte tenu de la prise d'essai en AgNO_3 0,1 M initiale à $V_{\text{NaOH}} = 5$ et 10 cm^3 (*).

Il nous semble gênant qu'un calcul puisse conduire à trouver $V = 10,4 \text{ cm}^3$ à partir de la courbe $E = f(V_{\text{NaOH}})$. La part laissée à l'erreur expérimentale est bien trop grande, en fait il y a lieu de reconsidérer les bilans des espèces au cours de la manipulation.

III. ETUDE CONDITIONNELLE DE LA REACTION.

Nous avons exposé cette méthode de calcul dans un ouvrage [3] et avons donné un exemple dans un récent bulletin de l'U.d.P. [4].

On peut définir $\alpha_{\text{AgI}} = \frac{[\text{AgI}]_t}{[\text{Ag}^+]}$, $[\text{AgI}]_t$ représente la somme

des activités de AgI en solution sous toutes ses formes, ici pour simplifier :

$$[\text{AgI}]_t = [\text{Ag}^+] + [\text{AgO}^-] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+].$$

Lorsque le pH varie, en l'absence de précipitation d'hydroxyde d'argent, l'activité totale de l'argent $[\text{AgI}]_t$ reste constante mais la répartition des différentes espèces va évoluer.

On peut démontrer [3] [5] :

$$\alpha_{\text{AgI}} = \alpha_{\text{AgI}(\text{OH})} + \alpha_{\text{AgI}(\text{NH}_3)} - 1$$

avec :

$$\alpha_{\text{AgI}(\text{OH})} = \frac{([\text{Ag}^+] + [\text{AgO}^-])}{[\text{Ag}^+]} \quad (\text{voir 4})$$

(*) Ceci n'exclut pas la possibilité à la réaction 2 de se faire alors que la totalité de Ag^+ n'est pas sous forme $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ qui se dismute.

et :

$$\alpha_{\text{AgI}(\text{NH}_3)} = \frac{([\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+])}{[\text{Ag}^+]}$$

$\alpha_{\text{AgI}(\text{OH})}$ et $\alpha_{\text{AgI}(\text{NH}_3)}$ sont indépendants et sont calculables de façon autonome. Il est courant d'utiliser la valeur de $\log \alpha_{\text{AgI}(\text{OH})}$ calculée par RINGBOM [2]. En ce qui concerne $\alpha_{\text{AgI}(\text{NH}_3)}$, on peut

écrire :

$$\alpha_{\text{AgI}(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} (1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2).$$

Or, pour une quantité largement en excès d'ammoniaque par rapport à Ag^+ , on peut écrire :

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3]_t &= [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \\ &= [\text{NH}_3] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_A}\right) \end{aligned}$$

avec $\text{p}K_A = 9,2$.

On en déduit l'expression de $\log \alpha_{\text{AgI}(\text{NH}_3)}$ pour une activité donnée en ammoniaque total et en fonction du pH :

$$\begin{aligned} \log \alpha_{\text{AgI}(\text{NH}_3)} &= \log \left(1 + \frac{\beta_1 [\text{NH}_3]_t}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_A}\right)} + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots \beta_2 \frac{[\text{NH}_3]_t^2}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_A}\right)^2} \right). \end{aligned}$$

Cette expression est facilement calculable en particulier pour $[\text{NH}_3]_t = 1$, ce qui correspond au protocole étudié. Les résultats sont reportés dans le tableau I pour $\log \beta_1 = 3,3$ et $\log \beta_2 = 7,2$.

Tableau I

pH	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\log \alpha_{\text{AgI}(\text{OH})}$	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,5
$\log \alpha_{\text{AgI}(\text{NH}_3)}$	0,01	0,08	0,93	2,80	4,35	6,38	7,07	7,19	7,20
$\log \alpha_{\text{AgI}}$	0,01	0,08	0,93	2,80	4,35	6,38	7,07	7,19	7,20

Il apparaît que pour l'exemple choisi, seules les formes Ag^+ , $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ et $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ doivent être prises en compte puisque $\log \alpha_{\text{AgI}} = \log \alpha_{\text{AgI}}(\text{NH}_3)$.

Par rapport à l'électrode normale à hydrogène, le potentiel d'une électrode d'argent plongeant dans une solution quelconque de AgI peut s'écrire :

$$E = 0,800 + 0,058 \log [\text{Ag}^+].$$

On peut transformer cette expression puisque, quel que soit

$$\text{le pH, } \frac{[\text{AgI}]_t}{[\text{Ag}^+]} = \alpha_{\text{AgI}} :$$

$$E = 0,800 - 0,058 \log \alpha_{\text{AgI}} + 0,058 \log [\text{AgI}]_t.$$

L'expression $E' = 0,800 - 0,058 \log \alpha_{\text{AgI}}$ est appelée Potentiel Normal Conditionnel.

L'intérêt de cette écriture est que l'on connaît $[\text{AgI}]_t$, quel que soit le volume de soude ajouté, ici $[\text{AgI}]_t = 10^{-2}$ M. Par conséquent :

$$E = 0,800 + 0,058 \log 10^{-2} - 0,058 \log \alpha_{\text{AgI}}.$$

Pour tout pH, la connaissance de $\log \alpha_{\text{AgI}}$ permet de calculer le potentiel.

Inversement, et c'est ce que nous allons faire, pour tout potentiel mesuré, on peut calculer le pH correspondant de la solution.

Ici les mesures ont été effectuées par rapport à l'électrode au calomel et par l'intermédiaire d'une jonction. En admettant que le pH initial est fixé par NH_4^+ 1 M à la valeur 4,6, nous sommes conduits à calculer pour cette valeur un $\log \alpha_{\text{AgI}} = 0,083$ qui donnerait un potentiel initial de 0,430 V. Or, les auteurs ont mesuré 0,425 V, ce qui laisse supposer un potentiel de jonction de l'ordre de $-0,008$ V que nous admettons constant (cette correction peut venir aussi du fait que nous confondons activité et concentration alors que la force ionique est importante).

Dans ces conditions, on peut calculer la courbe :

$$E = 0,430 - 0,058 \log \alpha_{\text{AgI}}$$

en fonction du pH (fig. 1).

La confrontation de cette courbe théorique et de la courbe expérimentale $E = f(V_{\text{NaOH}})$ permet d'en déduire la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ (fig. 2).

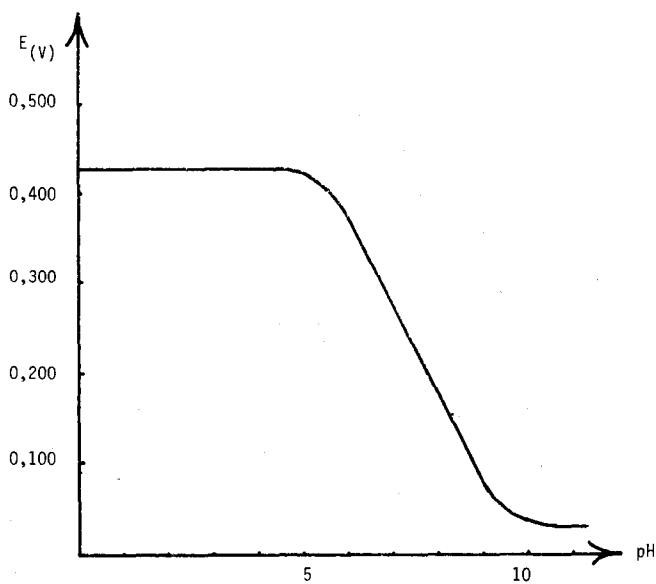


Fig. 1

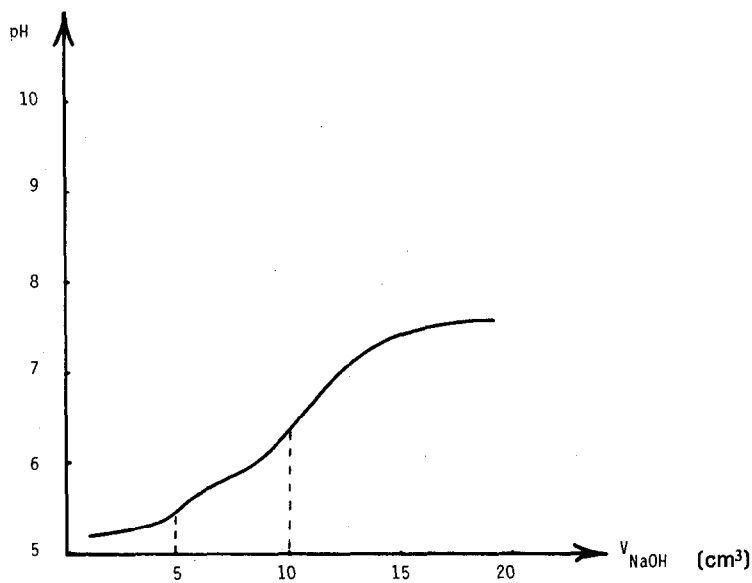


Fig. 2

Il apparaît bien deux points équivalents au voisinage de $V_{\text{NaOH}} = 5 \text{ cm}^3$ ($\text{pH} = 5,5$) et de $V_{\text{NaOH}} = 10 \text{ cm}^3$ ($\text{pH} = 6,3$). Effectivement, les sauts de pH sont discrets. Il apparaît en outre que les auteurs ont effectué leur étude en milieu peu basique et que la forme NH_4^+ est donc nettement plus abondante que la forme NH_3 .

Il est donc intéressant de calculer le pourcentage des formes Ag^+ , $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ et $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ au cours du titrage.

Il se trouve que nous avons déjà exposé la façon de faire [4] et que nous avons déjà fait une étude générale dans le cas de l'argent par ailleurs [3]. Nous nous limitons donc à donner ici les résultats intéressants :

Tableau II

	$\text{Ag}^+ \%$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+ \%$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \%$
Premier point équivalent	49,3	19,6	31,1
Second point équivalent	3,5	8,8	87,70
Pour $V_{\text{NaOH}} = 10,4 \text{ cm}^3$	1,4	5,6	93
Pour $V_{\text{NaOH}} = 18 \text{ cm}^3$	0	0,5	99,5

Même si nos calculs peuvent manquer de précision, compte tenu à la fois des relevés de points et des estimations que nous avons dû faire, ainsi que du choix des valeurs de $\log \beta_1$ et $\log \beta_2$ qui ne tient pas compte de la force ionique, ils donnent une bonne image du comportement réel de la solution, lors de l'addition de soude. Ils montrent qu'il convient d'être prudent quant au choix des hypothèses et que certains calculs peuvent conduire à des résultats entachés d'erreur systématique. C'est ici le cas, le point équivalent ne correspond pas rigoureusement au point d'inflexion de la courbe $E = f(V_{\text{NaOH}})$. Par contre, au-delà du (second) point équivalent, il est possible d'atteindre $\log \beta_2$ car dans ce domaine $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ devient largement majoritaire.

Remarque.

On peut calculer le volume de soude ΔV nécessaire pour passer de la composition au second point équivalent à celle pour $V_{\text{NaOH}} = 10,4 \text{ cm}^3$.

On trouve :

$$\Delta V = (3,5 - 1,4) \% \times 10 + (8,8 - 5,6) \% \times 5 = 0,37 \text{ cm}^3.$$

Ce résultat, peu différent de $0,4 \text{ cm}^3$ donne une idée de la cohérence de notre étude.

IV. CONCLUSION.

En conclusion, nous pensons que le calcul conditionnel apporte beaucoup trop à l'enseignement de la chimie des solutions pour qu'il ne soit dispensé que dans le cadre d'enseignements spécialisés de Chimie Analytique.

Nous avons déjà montré [4] combien l'usage des calculettes rendait attrayante cette façon d'aborder les problèmes concrets de la Chimie. Nous souhaitons convaincre nos collègues de travailler dans cette voie.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. CHARLOT. — *Les réactions chimiques en solution. L'analyse qualitative minérale*. 6^e édition Masson (1969).
 - [2] A. RINGBÖM. — *Les complexes en Chimie analytique*. Dunod, Paris (1967).
 - [3] J.-Y. et J. GAL. — *Analyse des réactions chimiques en solution*. Dunod, Paris (1983).
 - [4] J.-Y. et J. GAL. — B.U.P. n° 664, 1063 (1984).
 - [5] J.-Y. GAL. — *L'actualité chimique*, mars, 29 (1984).
-