

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].

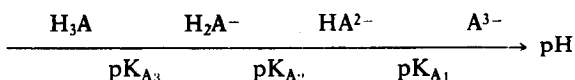
L'enseignement de la chimie des solutions va très certainement être considérablement transformé par le développement de la micro-informatique. Nous souhaitons pourtant que les chimistes n'oublient pas de faire faire de la chimie au profit de l'abstraction. Nous souhaitons que nos collègues ne tombent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

1. ETUDE DE LA REPARTITION D'UN TRIACIDE EN FONCTION DU pH.

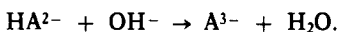
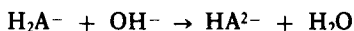
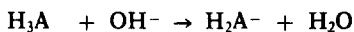
Il est devenu habituel de représenter les domaines d'existence d'un polyacide sur une échelle de pH [3].

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 :

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

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 :

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

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

De même, on peut écrire :

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

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-} .

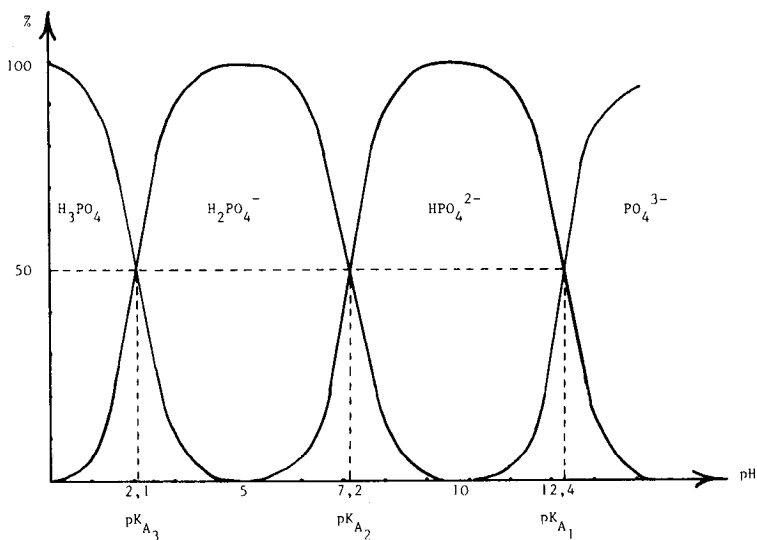


Fig. 1

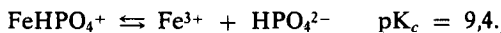
APPLICATIONS.

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

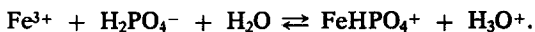
Par addition de soude, le pH va progressivement augmenter. Il est facile de vérifier sur le diagramme de répartition (fig. 1) que l'on a successivement les mélanges $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ et $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ et que la neutralisation de HPO_4^{2-} en PO_4^{3-} ne se fait qu'en milieu basique. On explique ainsi pourquoi la courbe expérimentale $\text{pH} = f(\text{volume de soude ajouté})$ 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 Fe^{3+} .

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 FeHPO_4^+ . Dans les tables, on donne [4] :



En fait, on opère en milieu acide et le diagramme de répartition (fig. 1) montre que pour $\text{pH} \sim 4$, on doit écrire la réaction :



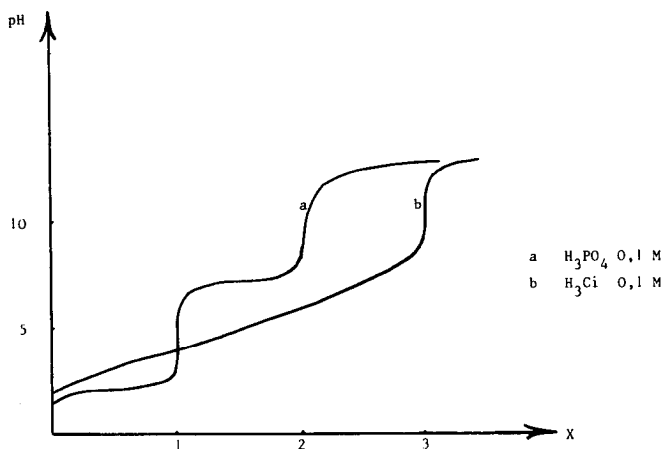


Fig. 2

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.

1. 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
$100/\alpha$	0	0	0	0	0	2,37	27,24	79,82	97,55	99,75	100
$100/\alpha_1$	0	0	0	0,70	12,33	59,57	68,43	20,05	2,45	0,25	0
$100/\alpha_2$	0,08	0,79	7,36	43,95	77,86	37,59	4,32	0,13	0	0	0
$100/\alpha_3$	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 H_3Ci^- . 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 H_3Ci^{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).

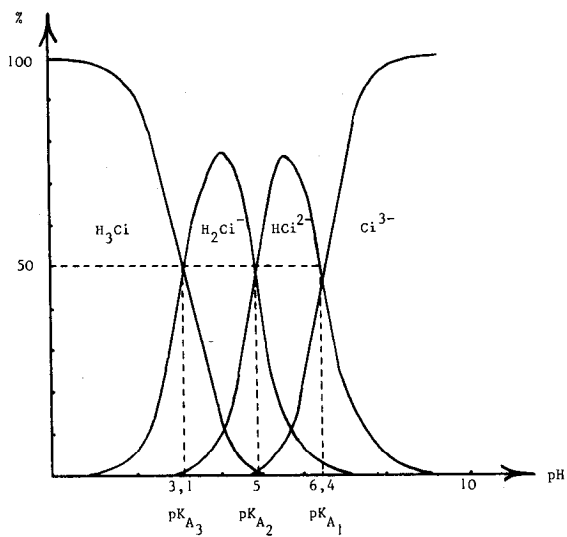


Fig. 3