

## **EXCEL ET L'ENSEIGNEMENT DE LA CHIMIE DES SOLUTIONS : LES TITRAGES ACIDE-BASE**

**M. ERRADI\*, M. KHALDI\*, S. EZZAHRI\*  
A. BENNAMARA\*\*, M. TALBI\*\*, S. BENMOKHTAR\*\***

Dans le programme marocain, l'enseignement des réactions acide-base dans le secondaire comme dans le supérieur présente le titrage pH-métrique comme une simple technique permettant la détermination de la concentration d'un acide ou d'une base. Des aspects scientifiques, pédagogiques et didactiques importants sont complètement négligés : la confrontation entre la théorie et la pratique, l'influence de la concentration et du  $pK_a$  sur le titrage, les acidités titrables d'un polyacide, etc.

Des études antérieures ont montré que les étudiants et les maîtres en exercice (dans le secondaire) ont pu constituer tout au long de leur formation, des idées fausses sur un ensemble de sujets acide-base en relation avec les titrages pH-métrique, en particulier les polyacides.

L'introduction de l'outil informatique et le tableur Excel en particulier donnent à l'enseignement des titrages acide-base une nouvelle dimension pédagogique. Désormais, l'enseignant peut réaliser une étude plus en détail des polyacides et ceci dans un temps convenable.

L'objet de cet article est de présenter deux approches complémentaires dans l'étude des titrages des polyacides utilisant le tableur Excel. Ces approches ont été expérimentées avec un groupe d'élèves professeurs en situation de formation initiale et un groupe d'enseignants de secondaire (physique-chimie) en situation de formation continue.

---

\* E.R.D.I.C École Normale Supérieure de Tétouan.

\*\* E.R.D.I.C Faculté des sciences Ben Msik Casablanca.

## SAISIE ET TRAITEMENT DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES À L'AIDE D'EXCEL

Le problème étudié est le suivant :

10 ml d'une solution aqueuse de l'acide phosphorique de concentration  $c_1$  et de constantes d'acidité  $pk_1=2.1$ ,  $pk_2=7.2$ ,  $pk_3=12.4$ , sont dosés par une solution de soude NaOH de concentration  $c_2=0.2$  mol/l.

- ❖ Réaliser le dosage expérimental.
- ❖ Saisir les données dans une feuille d'Excel et visualiser la courbe  $pH=f(v)$
- ❖ Déterminer la concentration de l'acide en utilisant la méthode de la dérivée
- ❖ Constituer les courbes %espèces =  $f(v)$ , interpréter la courbe  $pH=f(v)$  et déterminer l'acidité non titrable de l'acide phosphorique.

L'expérience est réalisée à l'aide du matériel classique du laboratoire. Les données expérimentales sont saisies au fur et à mesure dans une feuille de calcul d'Excel. La dérivée de la courbe  $pH=f(v)$  est obtenue en utilisant l'option du menu : insertion  $\rightarrow$  fonction  $f_x$ . Les valeurs des % [espèces] de l'acide sont calculées à partir des expressions suivantes :

$$\%[H_3PO_4]=100/(1+10^{(pH-pk_1)}+10^{(2*pH-pk_1-pk_2)}+10^{(3*pH-pk_1-pk_2-pk_3)})$$

$$\%[H_2PO_4^-]=100/(1+10^{(pk_1-pH)}+10^{(pH-pk_2)}+10^{(2*pH-pk_2-pk_3)})$$

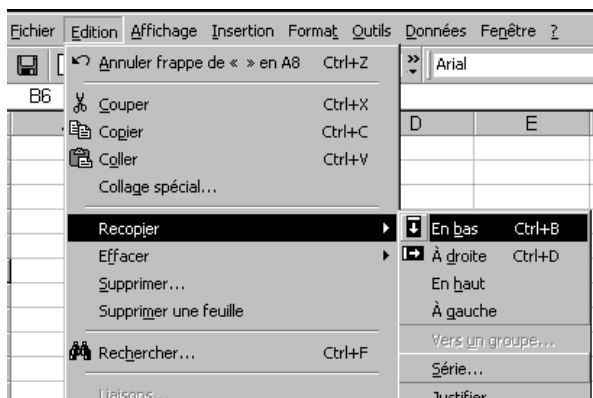
$$\%[HPO_4^{2-}]=100/(1+10^{(pk_1+pk_2-2*pH)}+10^{(pk_2-pH)}+10^{(pH-pk_3)})$$

$$\%[PO_4^{3-}]=100/(1+10^{(pk_1+pk_2+pk_3-3*pH)}+10^{(pk_2+pk_3-2*pH)}+10^{(pk_3-pH)})$$

La feuille de calcul Excel prend l'aspect suivant :

Microsoft Excel - dosage_h3po4.xls						
=100/(1+10^(B11-pk1)+10^(2*B11-pk1-pk2)+10^(3*B11-pk1-pk2-pk3))						
<b>Dosage de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> par NaOH</b>						
NaOH)=0.2M			pk <sub>1</sub>	pk <sub>2</sub>	pk <sub>3</sub>	
			2,1	7,2	12,4	
pH	dérivée	[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]	[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	[HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	
1,96	0,08	57,98983585	42,00992241	0,000241742	8,77712E-15	
1,98	0,12	56,86399139	43,13574869	0,000259919	9,88183E-15	
2,07	0,19	51,72606734	48,27357481	0,000357857	1,67382E-14	
2,26	0,26	40,89216286	59,1071585	0,000678641	4,91632E-14	
2,52	0,42	27,54575873	72,45272751	0,001513752	1,99551E-13	
2,73	0,78	18,98996287	81,00729224	0,002744885	5,86846E-13	
3,12	1,76	8,716757001	91,27565102	0,007591978	3,98433E-12	
3,56	6,2	3,350429237	96,6274347	0,022136066	3,19964E-11	

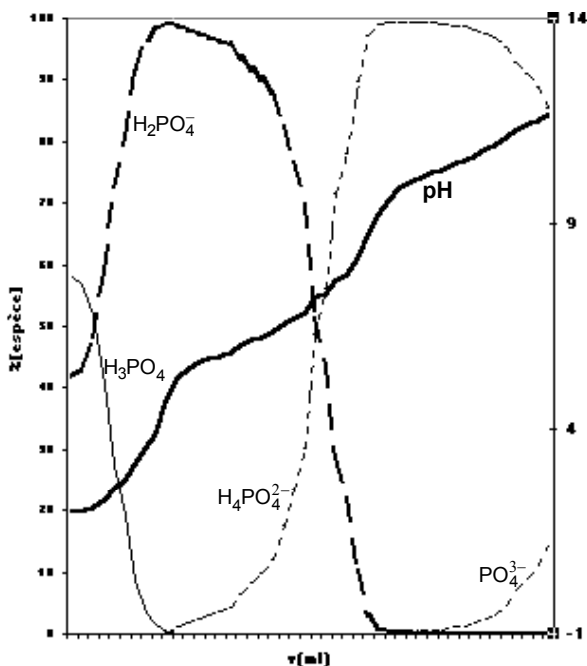
La première valeur de chacune de ces expressions est calculée dans la première cellule correspondante (cellule D11 pour l'espèce  $\text{H}_3\text{PO}_4$  par exemple) en tapant le signe =, puis l'expression du % espèce (%[  $\text{H}_3\text{PO}_4$  par exemple]. Les autres valeurs sont obtenues automatiquement en utilisant l'option « Recopier » du menu « Edition » → En bas (figure ci-dessous).



À chaque cellule contenant la valeur du pk de l'acide phosphorique, on affecte un nom (2.1 → pk1 par exemple) en utilisant les menus : Insertion → Nom → Définir (figure ci-dessous).



Une fois la feuille de calcul complétée on utilise l'assistant graphique pour visualiser les différentes courbes recherchées. On obtient le graphique suivant :



Le graphique permet de montrer aisément que l'acide phosphorique bien qu'il soit un triacide ne présente que deux points d'inflexion et que la troisième acidité n'est pas titrable.

## SIMULATION À L'AIDE D'EXCEL

### Problème

Simuler le dosage de 10 ml d'un polyacide  $H_4A$  de concentration 0.1 M et de  $pk_1=2$  ;  $pk_2=2.7$  ;  $pk_3=6.2$  ;  $pk_4=10.3$  (par exemple), par une solution de soude de concentration 0.2M. Faites varier les valeurs de  $pk$  de l'acide et étudier l'influence du  $pk$  sur le dosage (pour quelle valeur de  $pk$  l'acidité d'un polyacide n'est plus titrable).  $vb$  étant le volume de la soude ajouté.

### Système d'équations à résoudre

- Électro-neutralité :  $h+[Na^+] = w + [H_3A^-] + 2 [H_2A^{2-}] + 3 [HA^{3-}] + [A^{4-}]$
- Bilans :  $[H_4A] + [H_3A^-] + [H_2A^{2-}] + [HA^{3-}] + [A^{4-}] = C = C_1 * (10 / (10+vb))$   
 $[Na^+] = C_2 * (vb / (10 + vb))$

- Relations d'équilibre

$$k_1 = [\text{H}_3\text{A}^-] \cdot h / [\text{H}_4\text{A}]$$

$$k_3 = [\text{HA}^{3-}] \cdot h / [\text{H}_2\text{A}^{2-}]$$

$$k_e = h \cdot w$$

$$k_2 = [\text{H}_2\text{A}^{2-}] \cdot h / [\text{H}_3\text{A}^-]$$

$$k_4 = [\text{A}^{4-}] \cdot h / [\text{HA}^{3-}]$$

avec  $h = [\text{H}^+]$  ;  $w = [\text{OH}^-]$

On commence par calculer les degrés de distribution des espèces de l'acide en utilisant les quatre constantes d'acidité et les bilans :

$$D_0 = [\text{A}^{4-}] / C = 1 / ((h^4 / k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4) + (h^3 / k_2 \cdot k_3 \cdot k_4) + (h^2 / k_3 \cdot k_4) + (h / k_4) + 1)$$

$$D_1 = [\text{H}_3\text{A}^-] / C = 1 / ((h^3 / (k_1 \cdot k_2 \cdot k_3) + (h^2 / k_2 \cdot k_3) + (h / k_3) + 1 + (k_4 / h))$$

$$D_2 = [\text{H}_2\text{A}^{2-}] / C = 1 / ((h^2 / (k_1 \cdot k_2) + (h / k_2) + 1 + (k_3 / h) + (k_3 \cdot k_4 / h^3))$$

$$D_3 = [\text{H}_3\text{A}^-] / C = 1 / ((h / k_1) + 1 + (k_2 / h) + (k_2 \cdot k_3 / h^2) + (k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 / h^3))$$

$$D_4 = [\text{H}_4\text{A}] / C = 1 / (1 + (k_1 / h) + (k_1 \cdot k_2 / h^2) + (k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 / h^3) + (k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 / h^4))$$

### Résolution

La méthode de résolution consiste à calculer  $v_b$  pour différentes valeurs du pH (et non l'inverse), puis à ne retenir que les valeurs positives de  $v_b$  (soit  $v$ ).

La résolution du système d'équations conduit à :

$$v_b = [-10 \cdot z + 10 \cdot c_1 \cdot (4 \cdot D_0 + 3 \cdot D_1 + 2 \cdot D_2 + D_3)] / (z + c_2) \text{ avec } z = h - w$$

### Programmation

On définit en tête de la feuille de calcul Excel les cellules contenant les constantes et les données du problème :  $v_1$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_e$ . Dans les cellules sous-jacentes, on tape les différentes valeurs numériques correspondantes. Chacune de ces cellules sera référée par un nom :  $v_1$ ,  $C_1$ , etc.


On crée ensuite dans la feuille de calcul, un tableau commençant par une colonne  $v$  (colonne A9), puis une colonne pH (colonne B9) contenant toutes les valeurs de 1 à 13 (avec un pas de 0.1 par exemple). Les autres colonnes correspondent aux différents paramètres qui vont servir pour le calcul de  $v_b$  :  $h$ ,  $w$ ,  $z$ ,  $D_0$  à  $D_4$ . On calcule alors  $v_b$  dans la dernière colonne.

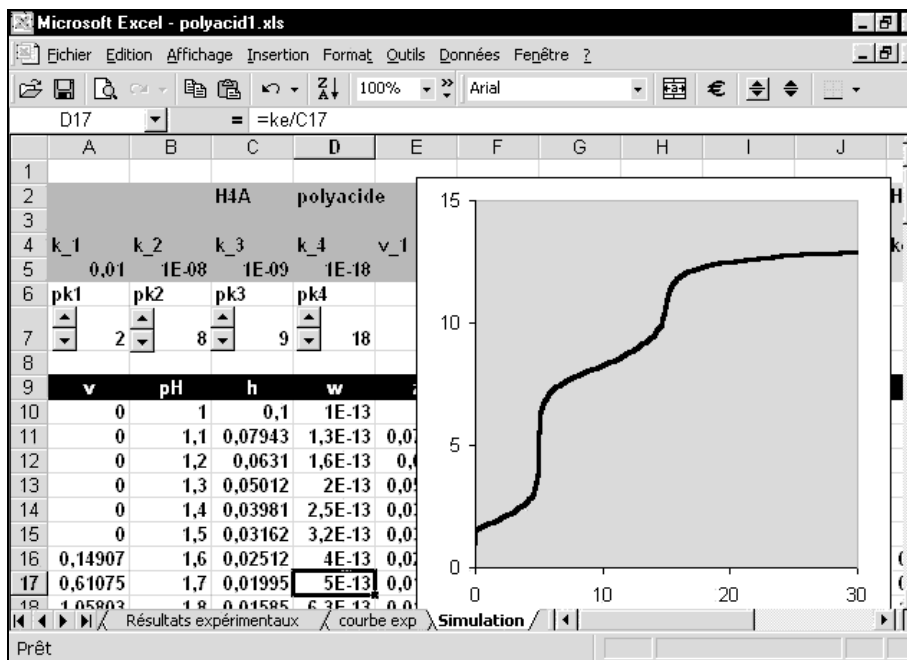
v	pH	h	w	z	D <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	v <sub>b</sub>
=si(v <sub>b</sub> >0;v <sub>b</sub> ;0)	valeurs	=10 <sup>-pH</sup>	=k <sub>e</sub> / h	=h-w	=f(h)	=f(h)	=f(h)	=f(h)	=f(h)	=f(D <sub>i</sub> ,z)

On donne les noms correspondants à ces différentes colonnes et on crée la série de pH de 1 à 13. Il suffit ensuite de calculer les différentes

expressions pour la première cellule de chaque colonne. Les autres valeurs sont obtenues en sélectionnant toute la plage des cellules et en utilisant « Edition » du menu principal → Recopier → vers le bas. La feuille de calcul présentera l'aspect suivant :

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2		H4A	polyacide					NaOH			H2O
3											
4	k_1	k_2	k_3	k_4	v_1	c_1		c_2			ke
5	1	1	1	1	10	0,1		0,2			1E-14
6											
7											
8											
9	<b>v</b>	<b>pH</b>	<b>h</b>	<b>OH-</b>	<b>z</b>	<b>Do</b>	<b>D1</b>	<b>D2</b>	<b>D3</b>	<b>D4</b>	<b>vb</b>
10	9,6298	1	0,1	1E-13	0,1	0,9	0,09	0,009	0,0009	9E-05	9,6298
11	11,163	1,1	0,0794	1E-13	0,0794	0,9206	0,0731	0,0058	0,00046	3,7E-05	11,1633
12	12,549	1,2	0,0631	2E-13	0,0631	0,9369	0,0591	0,0037	0,00024	1,5E-05	12,5494
13	13,778	1,3	0,0501	2E-13	0,0501	0,9499	0,0476	0,0024	0,00012	6E-06	13,7777
14	14,847	1,4	0,0398	3E-13	0,0398	0,9602	0,0382	0,0015	6,1E-05	2,4E-06	14,8468
15	15,763	1,5	0,0316	3E-13	0,0316	0,9684	0,0306	0,001	3,1E-05	9,7E-07	15,7632
16	16,538	1,6	0,0251	4E-13	0,0251	0,9749	0,0245	0,0006	1,5E-05	3,9E-07	16,5381
17	17,186	1,7	0,02	5E-13	0,02	0,98	0,0196	0,0004	7,8E-06	1,6E-07	17,186
18	17,723	1,8	0,0158	6E-13	0,0158	0,9842	0,0156	0,0002	3,9E-06	6,2E-08	17,7226
19	18,163	1,9	0,0126	8E-13	0,0126	0,9874	0,0124	0,0002	2E-06	2,5E-08	18,1635
20	18,523	2	0,01	1E-12	0,01	0,99	0,0099	1E-04	9,9E-07	9,9E-09	18,5233

On introduit ensuite dans les cellules sous-jacentes de celles contenant les valeurs de  $p_k$ , des boutons « compteurs »  de la barre d'outils « formulaire ». En pointant la souris sur ce bouton et en cliquant sur le bouton droit on obtient un menu contextuel qui permet de gérer le contrôle du bouton : la cellule liée au bouton, les valeurs minimale et maximale, le pas, etc. L'utilisation de ces compteurs permet de changer les paramètres  $p_k$  et d'en observer instantanément les conséquences sur la courbe (figure ci-contre) :



## Exploitation

En changeant les valeurs du  $pK$  de l'acide (à l'aide des compteurs), on vérifiera rapidement que le nombre de points d'inflexion observés dans une courbe de titrage d'un polyacide n'est pas forcément égal au nombre d'acidité du polyacide.

Une inflexion notable dans une courbe de titrage n'apparaît que si la différence entre les deux valeurs de  $pK$  est supérieure à 4, en d'autres termes si la réaction de neutralisation est quantitative.

## CONCLUSION

L'étude des titrages des polyacides bien qu'elle soit riche en information sur les réactions acide-base ne se fait pas généralement ni dans les classes du secondaire ni dans celles du supérieur. Une multiplication des expériences et une étude théorique sont indispensables pour mener à bien cette activité. Le manque du matériel et la complexité des calculs sont les principaux obstacles.

L'introduction de l'outil informatique, en particulier le tableur Excel, pourra rendre de grands services à l'enseignant dans la mesure où il va lui permettre dans un temps convenable de traiter des données expérimentales d'une part, et de réaliser une simulation théorique complémentaire d'autre part.

M. ERRADI, M. KHALDI, S. EZZAHRI  
A. BENNAMARA, M. TALBI, S. BENMOKHTAR

U.F.R. des Sciences et Procédés d'Analyse, département de chimie.  
Équipe de Recherche en Didactique de Chimie (E.R.D.I.C.)  
Faculté des sciences Ben Msik, Casablanca  
E.N.S. de Tétouan