

Chimie et informatique

Par la puissance de ses calculs, l'ordinateur a fait progresser toutes les sciences : les modélisations touchent aussi bien à la théorie de l'expansion de l'univers, qu'à la météorologie ou encore à la physique nucléaire.

Sa puissance de calcul lui permet d'effectuer des milliers d'opérations par seconde ; le scientifique peut alors s'engager dans les calculs les plus fous pour vérifier le bien-fondé d'une théorie, par exemple.

Mais l'informatique est bien plus que cela : elle autorise des expériences de simulation (économie de moyens et d'argent) et permet enfin l'automatisation de certaines procédures. L'exercice qui suit illustrera ces trois domaines d'application de l'informatique à travers l'étude d'une seule expérience.

Les résultats affichés sont obtenus par le programme PH.exe accessible sur le site

A-Simulation : validité d'une relation

1- Donner la définition de l'équivalence d'une réaction acido-basique.

2- Comment détermine-t-on le pH à la demi-équivalence lors de l'action d'une base sur un mono-acide ?

3- Quelle relation existe-t-il généralement entre le pH et le pK_A à la demi-équivalence ?

4- Il est clair que la relation trouvée n'a pas de sens dans le cas de l'action d'un acide fort sur une base forte. Or, un acide faible se comporte comme un acide fort quand il est très dilué (le taux de dissociation est alors élevé) ou encore quand son pK_A est faible.

Le tableau suivant est issu de courbes théoriques simulant l'action d'une base forte de concentration sur un acide faible de concentration C_A

Montrer comment ce tableau illustre la validité de la relation établie à la question 3

pH à la demi-équivalence	pK_A	Concentration : C_A (mol.L ⁻¹)	ligne
4,8	4,7	0,0010	1
4,7	4,7	0,10	2
4,7	4,7	0,010	3
3,7	3,2	0,0010	4
3,5	2,0	0,001	5
3,3	3,2	0,010	6
3,2	3,2	0,10	7
2,2	2,0	0,10	8
2,7	2,0	0,01	9

B-Acquisition : tracé automatique d'une courbe de pH.

Il est courant de relever point par point les différents couples (pH, V_B) pour tracer ensuite la courbe donnant le pH en fonction du volume – Le tracé pouvant être effectué par un logiciel de mathématiques. Ce travail est long et fastidieux : on peut automatiser cette procédure en utilisant une carte d'acquisition (Orphy, Candibus....).

Cette dernière autorise l'entrée de deux grandeurs électriques analogiques qui seront enregistrées dans un fichier. Un logiciel de mathématique associé permet ensuite d'afficher les valeurs à l'écran ou encore d'en donner une représentation graphique.

On voit que l'ordinateur se comporte comme un oscilloscope. Dans le cas qui nous intéresse la transformation du pH en grandeur électrique ne pose pas de problème si on utilise un pH-mètre à sortie analogique. La grandeur volume est plus délicate à traduire en grandeur électrique.

Le choix de la méthode mise en jeu a été guidé par la simplicité : voir doc.1

la burette est remplacée par un vase à décanter de 250 ml. Il faudra verser environ 15 mL de soude.

Estimant qu'au cours de l'opération le niveau du vase à décanter reste sensiblement constant, on peut compter sur un débit pratiquement constant correspondant à une goutte par seconde à titre d'exemple? On pourra avantageusement remplacer le robinet de l'ampoule à décanter par un goutteur d'arrosage de jardin.

Le temps, deuxième grandeur déterminante pour la suite, est acquis par l'horloge interne de l'ordinateur.

1-Exprimer littéralement la masse de soude versée, m , en fonction du débit massique, noté D_m , et du temps, t .

2-Il suffit donc de déterminer le débit en mesurant la masse initiale et finale, m_i et m_f , de l'ensemble [bêcher- sonde(déviscée) –acide- agitateur] .

Donner l'expression littérale du débit massique en fonction de m_i , m_f et Δt . Δt étant la durée totale de l'acquisition fixée au départ (1000 s par exemple).

3-En déduire l'expression du volume V_B de soude versée en fonction de t , m_i , m_f , Δt et la masse volumique de la solution de soude, notée ρ .

C-Exploitation des résultats.

La durée Δt étant écoulée, l'ordinateur cesse son acquisition.

En utilisant le logiciel de mathématique associé, il est alors facile d'afficher :

-La courbe donnant le pH en fonction de V_B à partir de la série de mesures donnant le pH en fonction du temps.

-La courbe donnant la dérivée du pH par rapport au volume en fonction de V_B .

Les courbes donnant les concentrations des espèces conjuguées HA , A^- (l'acide étant noté HA).

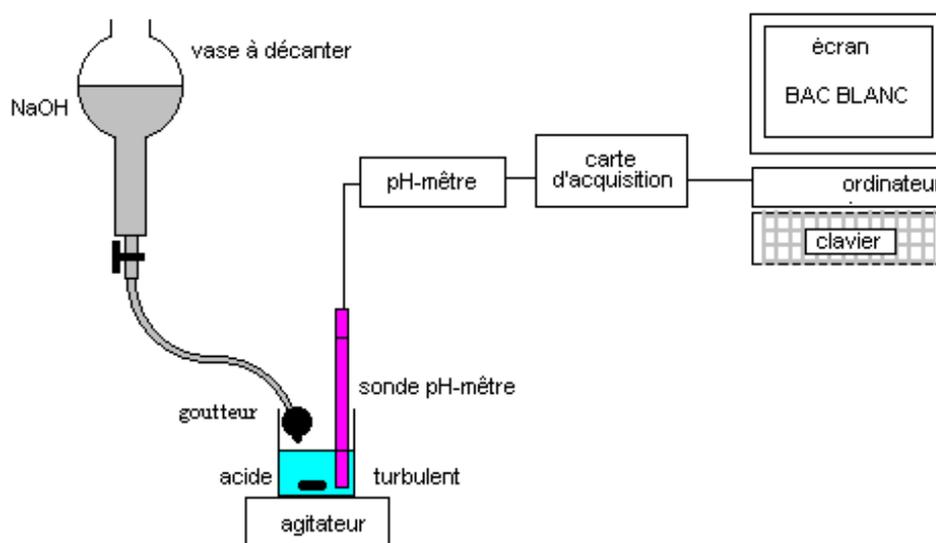
1-Citer deux procédés permettant alors de déterminer le volume équivalent V_{BE}

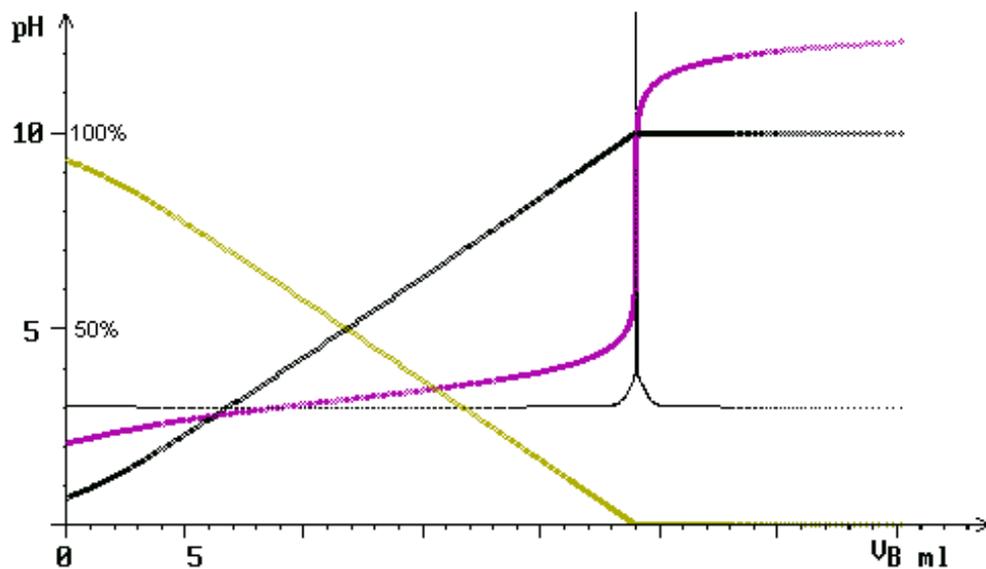
2- Calculer la concentration C_A de l'acide contenu dans le bécher

Données : volume initial d'acide, $V_A=20,0$ mL ; concentration de la soude, $C_B=0,100$ mol.L⁻¹

3-Identifier sur le document (2) les courbes de pourcentage % HA , % A^- et dérivée;justifier.

4-Déduire de la courbe le pK_A de l'acide par une méthode précise ainsi que sa concentration.





Réponses

A1- L'équivalence est obtenue lorsque les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques de la réaction.

A2- Le volume à l'équivalence étant obtenu par la réponse précédente, le volume de la demi-équivalence s'en déduit ($V_{1/2eq} = 1/2V_{Eq}$) et il suffit alors de relever le pH pour ce volume

A3- $pH = pK_A$

A4- Le tableau montre dans les trois premières lignes que la relation perd de sa rigueur quand la dilution augmente.

Dans les lignes 4, 6 et 7 le phénomène est plus marqué

Dans les lignes 5, 8 et 9 la relation est faussée dès la première dilution la moins faible tandis que le pK_A de l'acide est plus faible

B1- $m = D_m t$

B2- $D_m = (m_f - m_i) / \Delta t$

B3- $V_B = m / \rho = D_m t / \rho = (m_f - m_i) t / (\Delta t \cdot \rho)$

C1- C'est pour le volume équivalent que la variation de pH est la plus forte - méthode des tangentes éventuellement.

Ou encore maximum de la dérivée de pH par rapport à V_B

C2- A l'équivalence $C_A V_A = C_B V_{BE}$ avec $V_{BE} = 24$ mL

C3- %HA = courbe jaune (diminue au cours du temps)

%A⁻ = courbe noire (augmente au cours du temps)

dérivée = courbe violette (pic marqué à l'équivalence)

C4- Après l'étude de la première partie, on se gardera bien d'utiliser la relation $pH = pK_A$ à la demi-équivalence même si le résultat est acceptable.

Le résultat rigoureux sera obtenu à partir de la relation $pH = pK_A + \log(B/A)$ lorsque $[B] = [A]$ soit en considérant l'intersection des courbes %HA et %A⁻

En ce point $V_B = 12$ mL et $pH = 3,1$ (sur la courbe de pH) : $pK_A = 3,1$