N° d'ordre :

393

1977 145

50376

THESE

50**376** 1977 **145**

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel WOZNIAK

Licencié ès Sciences Maître-Assistant à l'E.N.S.C.L.

APPROFONDISSEMENT DES METHODES POTENTIOMETRIQUES:

PROPRIETES ACIDES ET COMPLEXANTES

DES ACIDES PHOSPHONIQUES ET AMINOPHOSPHONIQUES



Soutenue le 6 juillet 1977, devant la commission d'examen

MM. B.

C.

Président et rapporteur

LOUCHEUX

TREMILLON

- E. NEUZIL
- G. NOWOGROCKI
- J. HEUBEL
- R. HUGEL
- P. PERROT

Rapporteurs

Examinateurs



08.03.1977

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE

DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

Astronomie

M. BACCHUS Pierre M. BEAUFILS Jean-Pierre M. BECART Maurice M. BILLARD Jean M. BIAYS Pierre M. BONNEMAN Pierre M. BONNOT Ernest M. BONTE Antoine M. BOUGHON Pierre M. BOURIQUET Robert M. CELET Paul M. COEURE Gérard M. CONSTANT Eugène M. DEBOURSE Jean-Pierre M. DELATTRE Charles DELHAYE Michel M. **DERCOURT** Jean M. Μ. DURCHON Maurice M. FAURE Robert M. FOURET René M. GABILLARD Robert M. GONTIER Gérard M. GRANELLE Jean-Jacques M. GRUSON Laurent M. GUILLAUME Jean M. HEUBEL Joseph M. LABLACHE-COMBIER Alain M. LACOSTE Louis M. LANSRAUX Guy M. LAVEINE Jean-Pierre M. LEBRUN André M. LEHMANN Daniel

Chimie Physique Physique Atomique et Moléculaire Physique du Solide Géographie Chimie Appliquée Biologie Végétale Géologie Appliqué Algèbre Biologie Végétale Géologie Générale Analyse Electronique Gestion des Entreprises Géologie Générale Chimie Physique Géologie Générale Biologie Expérimentale Mécanique Physique du Solide Electronique Mécanique Sciences Economiques Algèbre Microbiologie Chimie Minérale Chimie Organique Biologie Végétale Physique Atomique et Moléculaire Paléontologie Electronique Géométrie

Mme LENOBLE Jacqueline M. LINDER Robert M. LOMBARD Jacques M. LOUCHEUX Claude M. LUCQUIN Michel M. MAILLET Pierre M. MONTARIOL Frédéric M. MONTREUIL Jean M. PARREAU Michel M. POUZET Pierre M. PROUVOST Jean M. SALMER Georges M. SCHILTZ René Mme SCHWARTZ Marie-Hélène M. SEGUIER Guy M. TILLIEU Jacques TRIDOT Gabriel Μ. Μ. **VIDAL** Pierre M. VIVIER Emile M. WERTHEIMER Raymond

M. ZEYTOUNIAN Radyadour

Physique Atomique et Moléculaire Biologie et Physiologie Végétales Sociologie Chimie Physique Chimie Physique Sciences Economiques Chimie Appliquée Biochimie Analyse Analyse numérique Minéralogie Electronique Physique Atomique et Moléculaire Géométrie Electrotechnique Physique Théorique Chimie Appliquée Automatique Biologie Cellulaire Physique Atomique et Moléculaire Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

BELLET Jean Μ. **BKOUCHE Rudolphe** Μ. BODARD Marcel M. . **BOILLET Pierre** Μ. BOILLY Bénoni Μ. M. BRIDOUX Michel M. CAPURON Alfred M. CORTOIS Jean Mme DACHARRY Monique M. DEPREZ Gilbert M. DEVRAINNE Pierre Mme EVRARD Micheline M. GOSSELIN Gabriel M. GOUDMAND Pierre M. GUILBAULT Pierre M. HERMAN Maurice Mme LEHMANN Josiane M. LENTACKER Firmin M. LEROY Jean-Marie M. LOUAGE Francis M. MAIZIERES Christian Mle MARQUET Simone M. MIGEON Michel M. MONTEL Marc M. MONTUELLE Bernard M. NICOLE Jacques M. PAQUET Jacques Μ. RACZY Ladislas M. ROUSSEAU Jean-Paul Μ. SLIWA Henri

M. WATERLOT Michel

Physique Atomique et Moléculaire Algèbre Biologie Végétale Physique Atomique et Moléculaire Biologie Animale Chimie Physique Biologie Animale Physique Nucléaire et Corpusculaire Géographie Physique Théorique Chimie Minérale Chimie Appliquée Sociologie Chimie Physique Physiologie Animale Physique Spatiale Analyse Géographie Chimie Appliquée Electronique Automatique Probabilités Chimie Physique Physique du Solide Biologie Appliquée Chimie Appliquée Géologie Générale Electronique Physiologie Animale Chimie Organique Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel M. ANTOINE Philippe M. BART André Mme BATTIAU Yvonne Sciences Economiques Analyse Biologie Animale Géographie

Μ. **BEGUIN Paul** Μ. **BONNELLE** Jean-Pierre Μ. **BOSCQ Denis BREZINSKI Claude** Μ. Μ. **BRUYELLE Pierre** Μ. CARREZ Christian Μ. COQUERY Jean-Marie **CORDONNIER Vincent** Μ. Μ. COUTURIER Daniel Μ. CRAMPON Norbert Μ. **CROSNIER** Yves Μ. DEBRABANT Pierre Μ. DEGAUQUE Pierre Μ. **DELORME** Pierre DE PARIS Jean-Claude Μ. Μ. DHAINAUT André Μ. DELAUNAY Jean-Claude Μ. DERIEUX Jean-Claude Μ. DOUKHAN Jean-Claude Μ. DUBOIS Henri Μ. DUEE Gérard **DYMENT** Arthur Μ. Μ. **ESCAIG Bertrand** Μ. FAKIR Sabah FLAMME Jean-Marie Μ. Μ. FOCT Jacques FONTAINE Hubert Μ. Μ. FONTAINE Jacques Μ. FOURNET Bernard Μ. GAMBLIN André Μ. **GERVAIS Michel** GOBLOT Rémi Μ. **HECTOR** Joseph Μ. Μ. JACOB Gérard Μ. JOURNEL Gérard Μ. **KREMBEL** Jean Μ. LAURENT Francois Mle LEGRAND Denise Mle LEGRAND Solange Μ. LEROY Yves Μ. LHENAFF René Μ. LOCQUENEUX Robert Μ. MACKE Bruno Μ. MAHIEU Jean-Marie Μ. MESSELYN Jean Μ. MIGNOT Fulbert Μ. N'GUYEN VAN CHI Régine Μ. NOTELET Francis Μ. NUSSEMBAUM Maurice Μ. PARSY Fernand Μ. PAUPARDIN Colette Μ. PECQUE Marcel Μ. PERROT Pierre Μ. PERTUZON Emile Μ. **PETIT Francis** Μ. **PONSOLLE Louis** Μ. **POVY Lucien** Μ. RICHARD Alain Μ. ROGALSKI Marc Μ. ROY Jean-Claude Μ. SIMON Michel

Μ.

SOMME Jean

Mécanique Chimie Probabilités Analyse Numérique Géographie Informatique Psycho-Physiologie Informatique Chimie Organique Géologie Electronique Géologie Appliquée Electronique Physiologie Animale Mathématiques Biologie Animale Sciences Economiques Microbiologie Physique du Solide Physique Géologie Mécanique Physique du Solide Algèbre Technologie de Construction Génie Mécanique Physique Electronique Biochimie Géographie Gestion des Entreprises Algèbre Géométrie Informatique Physique Atomique et Moléculaire Biochimie Automatique Algèbre Algèbre Electronique Géographie Physique théorique Physique Physique Atomique et Moléculaire Physique Atomique et Moléculaire Analyse Numérique Géographie Electrotechnique Sciences Economiques Mécanique Biologie Physiologie Végétales Chimie Physique Chimie Appliquée Physiologie Animale Chimie Organique Chimie Physique Automatique Biologie Analyse Psycho-Physiologie Sociologie Géographie

- Mle SPIK Geneviève STANKIEWICZ François Μ. STERBOUL François Μ. TAILLEZ Roger Μ. THERY Pierre Μ. TOP Gérard Μ. TOULOTTE Jean-Marc TREANTON Jean-René Μ. Μ. VANDORPE Bernard Μ. VILLETTE Michel Μ. M. WALLART Francis WERNER Georges Μ.
- Mme ZIN-JUSTIN Nicole

Biochimie Sciences Economiques Informatique Biologie Electronique Sciences Economiques Automatique Sociologie Chimie Minérale Mécanique Chimie Informatique Algèbre A la mémoire de mon père

A la mémoire de mon premier maître, Monsieur Raymond HENO A Matthieu

A ma femme

A ma mère

Témoignage de profonde affection

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-chimie des Solutions du Centre de Recherches de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur Guy NOWOGROCKI, Maître de Conférences à l'Université de Picardie.

Je lui suis particulièrement redevable de l'orientation qu'il a su donner à ce travail et du soutien constant et efficace qu'il m'a apporté. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma vive reconnaissance et ma réelle admiration.

Monsieur TREMILLON, Professeur à l'Université de Paris VI, m'a fait le grand honneur de présider le Jury de cette thèse. Je le prie de croire à ma profonde gratitude.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur NEUZIL, Professeur à l'Université de Bordeaux II, pour avoir bien voulu examiner ce mémoire mais également pour l'intérêt bienveillant qu'il porte à ces travaux.

Je suis très reconnaissant à Monsieur LOUCHEUX, Professeur à l'Université de Lille I, de l'amabilité avec laquelle il a accepté de juger ce travail.

Monsieur le Professeur HEUBEL, Directeur de l'E.N.S.C.L., a bien voulu faire partie du Jury, qu'il soit assuré de mes sentiments respectueux et dévoués.

Mes remerciements vont également à Messieurs HUGEL, Professeur à l'Université de Reims, et PERROT, Maître de Conférences à l'Université de Lille I, pour avoir accepté d'être membres du Jury de cette thèse.

Mes camarades de laboratoire, et particulièrement Joël CANONNE, trouveront ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler avec eux.

Qu'Alain VERBERT sache combien j'ai apprécié sa collaboration et son amitié.

Enfin, je remercie sincèrement Madame LEMAN qui s'est si aimablement chargée de la frappe de ce mémoire.

PRINCIPAUX SYMBOLES

Α Forme totalement ionisée du coordinat Α Absorbance Concentration en A libre а В Nombre de protolytes présents dans la solution ajoutée С Concentration totale C_A Concentration totale en coordinat (Equation III.1) С_н Concentration totale des H liés (Equation III.3) С_м Concentration totale en cation (Equation III.2) CS Somme des concentrations des espèces en solution, H⁺ et OH⁻ exclus (Equation III.5) C₁,C_x Pour les mélanges, concentrations totales des protolytes faibles, dans la solution initiale et ajoutée (Equation I.1) $C_{x}^{0}, C_{x1}^{*}, C_{x2}^{*}$ Concentrations totales en carbonate ajouté (I -2.1) Indice relatif à une fonction calculée С D Nombre de protolytes présents dans la solution de départ E. Potentie1 E* Potentiel normal apparent (Equation I.2) Potentiels de jonction (Equation I.2) Eia,^Eib $= (v_{g} - v)/(v_{o} + v)/RTK_{p}$ G Concentration totale en acide fort (H > 0) ou en base forte (H < 0) H Titre moyen d'un réactif fort obtenu en négligeant le carbonate H = 10^{-pH}, transformée du pH expérimental Η Concentration en H⁺ libre h I Forme totalement ionisée d'un protolyte d'une solution à neutraliser Indice relatif aux espèces présentes dans la solution de départ i J Nombre de constantes de stabilité d'un acide donné Nombre de protons entrant dans M H.A, H.I,... j. = $\left(\sum_{j} \left[M_{q}H_{j}A_{p}\right]\right)/R$, nombre moyen de H entrant dans les complexes ī $(q, p \neq 0)$ j_a, j_h Coefficients des potentiels de jonction Constante d'équilibre liquide - gaz Kp Produit ionique de l'eau $\equiv \beta_{0-10}$ ĸw

- 1 -

	- 2 -	
kain	= $[M_{a}H_{i}A_{p}]/([M_{a}H_{i-1}A_{p}]h)$, constante de protonation	
k;	a jp a j i p ≡ k _{Oil}	
HA k	= [M H.A]/([M H. A _][HA]), constante de fixation du coordinat HA	
¶JP ⊾A	$= \begin{bmatrix} M + A \end{bmatrix} / (\begin{bmatrix} M + A \end{bmatrix} = \end{bmatrix}$ constants de firstion du coordinat A	
^к qјр	q j p q j p-1, constante de litación du coordinat A	
	Nombre de paramètres à affiner	
m	Concentration en m libre	
N	Nombre de protons initialement fixés à A, I, X	
NP	Nombre de points expérimentaux	
n	Indice de numération d'un point expérimental	
n	Nombre moyen de coordinats fixés à un atome central, employé ici	
	pour les complexes mononucléaires	
$ar{\mathbf{n}}_{\mathbf{H}}$	Nombre moyen de H liés, pour une espèce donnée ($\overline{n}_{H} \equiv \overline{j}$ où q = 0, p = 1)	
0	Exposant relatif à une concentration totale initiale	
0	Indice relatif à une constante d'intégration	
Ρ	Pente des électrodes (Equation I.4)	
P	Nombre de coordinats A dans M _a H _i A	
ā	= $\left(\sum_{n} \left[M_{n}H_{1}A_{n}\right]\right)/R$, nombre moyen de A entrant dans les complexes (q, p \neq 0)	
рХ	- log X	
q	Nombre d'atomes centraux M dans M H.A $q j p$	
$\overline{\mathbf{q}}$	= $\left(\sum q \left[M_{A}H_{A}A_{B}\right]\right)/R$, nombre moyen de M entrant dans les complexes	
	(q, p ≠ 0)	
R	= $\sum [M_q H_1 A_p]$, somme des concentrations des complexes (q, p \neq 0)	
S	Somme des carrés des résidus	
S	Sensibilité des électrodes (Equation I.2)	
\mathbf{r}	Indice relatif à une concentration totale	
U	Coefficient de corrélation	
V	Volume de réactif ajouté	
v	Volume initial de la phase gaz	
v	Volume initial de solution	
W	Terme de pondération	
X	Forme totalement ionisée d'un protolyte présent dans la solution ajoutée	
X	Indice relatif aux espèces présentes dans la solution ajoutée	
x, x	= $v \left \overline{H_v^o} \right / C_A^o v_o$, nombre d'équivalents de base ou d'acide forts ajoutés	
	par mole de coordinat (taux de neutralisation)	
У	Indication du potentiomètre: pH ou E	

α	Paramètre à affiner
β _{gip}	= $[M_{q}H_{1}A_{p}]/m^{q}h^{j}a^{p}$, constante globale de stabilité, échelle des concen-
151	trations; $\beta_{001} = \beta_{010} = \beta_{100} = 1$
* ^β gip	= $[M_{q}H_{i}A_{p}]/m^{q}H^{j}a^{p}$, constante globale mixte
β _i	Ξ β _{0il} , écriture simplifiée pour les acides seuls
β_1, β_2	Constantes globales de l'acide carbonique
γ	Coefficient d'activité
Δα	Correction à apporter au paramètre α
ε	Constante proche du potentiel normal ou de log γ (Equation I.4)
^e ia, ^e ib	Constantes proportionnelles à E _{ia} et E _{ib}
μ	Force ionique
ρ	Constante de proportionnalité de l'équation de Taft
σ	Ecart-type sur la variable d'affinement $\sigma = \sqrt{S/(NP - M)}$
σv	Ecart-type sur le volume
σ ² ov	Variance sur le volume
σ^2	Variance sur E ou pH
^{3σ} i	Estimation de l'incertitude sur un paramètre affiné
σ*	Pouvoir inducteur d'un substituant dans la loi de Taft

Divers

ln	Logarithme népérien
log	Logarithme décimal
[]	Concentration
{ }	Estimation d'un paramètre à affiner

Conventions

- Les concentrations sont exprimées en moles/ dm^3 (M)
- Pour simplifier les charges sont généralement omises
- Dans les écritures des formules développées du groupement phosphonique une seule forme de résonance est indiquée.

- 3 -

INTRODUCTION



Les propriétés acides et complexantes des acides phosphoniques et aminophosphoniques ont été jusqu'ici peu étudiées; leur connaissance présente néanmoins une importance certaine dans le domaine de la biochimie, et aussi pour les applications industrielles.

En effet, grand nombre d'acides aminoalkylphosphoniques sont les homologues phosphoniques des acides aminocarboxyliques naturels. A ce titre leur étude s'est fortement développée depuis l'isolement à partir d'organismes vivants des acides amino-2 éthylphosphonique (A1), amino-2 phosphono-3 propionique (A2) et plus récemment des dérivés N-méthylés de l'acide amino-2 éthylphosphonique (A3). KITTREDGE et HUGHES (A2) soulignent que la majorité des espèces contenant ces acides appartiennent au milieu marin, les phénomènes de complexation avec les cations du milieu ambiant devant alors jouer un rôle primordial. La distribution, l'isolement, l'identification, la biosynthèse et la préparation de tels composés donnent lieu à un nombre croissant de publications (A4). De plus, des études systématiques concernant, entre autres, la chromatographie ou l'électrophorèse (A5), la spectrométrie infrarouge (A6), les réactions de dégradation (A7) et de transamination (A8) ont été réalisées. Les structures des acides aminométhylphosphonique (A9) et amino-2éthylphosphonique (A10) sont décrites.

D'autre part, de nombreuses molécules chélatantes polyphosphoniques sont synthétisées et étudiées pour leurs propriétés séquestrantes en vue de leurs applications industrielles (détergents, adoucissants, traitements de surface ...). Ces composés contiennent souvent les motifs $>N-C-PO_3H_2$ ou $-C-PO_3H_2$ correspondants aux acides polyaminopolyphosphoniques ou polyalkylphosphoniques (qui s'avèrent plus intéressants que les polyphosphates). D'autres acides phosphoniques trouvent des applications analytiques dans les extractants (A11), les échangeurs d'ions (A12), les réactifs (A13)...

En étudiant les propriétés complexantes des motifs élémentaires, il doit être possible de dégager un certain nombre de relations simples faisant intervenir différents paramètres (pouvoir inducteur, acidité, stabilisation, empêchement stérique...). L'extrapolation de ces observations doit permettre de prévoir les propriétés d'un polydentate donné, ou mieux de choisir sa formule en combinant les motifs élémentaires précédents pour qu'elle soit la plus performante dans une application particulière.

Paradoxalement, la description des acidités et du pouvoir complexant des acides phosphoniques et aminophosphoniques simples n'avait jamais été entreprise systématiquement. On ne relève dans la bibliographie que quelques constantes d'acidité, généralement approximatives, les déterminations de complexes étant encore plus rares (A14). Pour combler cette lacune, nous avons choisi d'étudier un large éventail d'acides alkylphosphoniques substitués RPO_{3H_2} $[R = Me, Et, ClCH_2, Cl_2CH, Cl_3C, BrCH_2, Br_2CH, Br(CH_2)_2, ICH_2, HOCH_2, Me_3^{NCH_2}]$ et aminophosphoniques $R^1R^2NCR^3R^4(CH_2)_nPO_3H_2$ $[R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H, n = 0; 1; 2]$ $[R^1 = R^2 = H, n = 0(R^3 = H \text{ et } R^4 = Me; Et; Pr; Bu; iPr) (R^3 = R^4 = Me)]$

Comme ces composés sont des protolytes, la technique expérimentale de choix est la potentiométrie: elle atteint actuellement un grand degré de précision et permet de n'utiliser que des faibles quantités de produit, comme nous y étions contraints dans certains cas. La richesse d'information disponible dans de simples courbes de neutralisation ne peut être révélée que par l'utilisation judicieuse des techniques de l'informatique.

L'introduction de méthodes modifiées ou nouvelles a été rendue nécessaire pour surmonter les difficultés rencontrées dans l'exploitation des données, les méthodes existantes s'avérant souvent insuffisantes:

- en ce qui concerne l'étude des protolytes seuls, l'examen d'un grand nombre de courbes de neutralisation nous a amené à constater que les calculs habituels de constantes n'en donnent qu'une interprétation fragmentaire car ils négligent la contribution d'un grand nombre de paramètres. Entre autres, l'impureté carbonate perturbe fréquemment les manipulations et n'est que rarement

- 8 -

prise en compte de manière rigoureuse.

- la détection des complexes laisse une part trop grande à l'intuition: les meilleures méthodes de calcul peuvent conduire à des erreurs grossières si cette étape préliminaire est éludée.

- de nombreux programmes de calcul des constantes de complexation ont été décrits mais aucun n'envisage toutes les erreurs systématiques provenant des réactifs ou de la chaîne de mesure.

La considération de ces différents éléments nous a conduit, avant toute chose, à établir une chaîne de programmes répondant mieux à nos préoccupations. En dehors des déterminations purement théoriques de constantes, ces programmes doivent naturellement déboucher sur des applications analytiques par suite de leur aptitude à traiter différentes classes de paramètres.

Les résultats de notre travail seront donc exposés dans les chapitres Suivants:

- I. Exploitation des courbes de neutralisation des protolytes
- II. Détermination des constantes d'acides moyennement forts
- III. Méthode potentiométrique générale de caractérisation des complexes
- IV. Exploitation des courbes de neutralisation des protolytes en présence de cations
- V. Préparation des acides phosphoniques et aminophosphoniques
- VI. Propriétés acides et complexantes des acides phosphoniques et aminophosphoniques.



CHAPITRE I

EXPLOITATION DES COURBES DE NEUTRALISATION

DES PROTOLYTES



La première étape d'une étude concernant un protolyte est son analyse et sa caractérisation par dosage potentiométrique. L'insuffisance des méthodes actuelles, traduite en général par des divergences dans les résultats de la littérature, nous a amené à exploiter de manière plus générale les données expérimentales, en traitant le cas des mélanges puisque les réactants sont rarement exempts d'impuretés.

En effet, pour décrire exactement la courbe de neutralisation d'un protolyte suivie par potentiométrie ou pHmétrie, il est nécessaire de tenir compte d'un grand nombre de paramètres. Outre la force ionique et la température qui seront supposées constantes entrent en jeu:

- d'une part les grandeurs se rattachant aux constituants chimiques: ce sont les concentrations totales des espèces prédominantes et des impuretés (carbonate, protolytes forts ou faibles) ainsi que les constantes de stabilité correspondantes,

- d'autre part les caractéristiques de l'appareillage: potentiels normaux ou de jonction, sensibilité des électrodes en potentiométrie et défauts d'étalonnage en pHmétrie (décalage d'origine et de pente).

Un paramètre quelconque dépend plus ou moins fortement des autres, il est donc nécessaire de n'en négliger aucun lors de sa détermination. D'ailleurs au terme d'une revue des méthodes de détermination de volumes équivalents, ANFÄLT et JAGER (1) prévoient, sans toutefois la réaliser, que la méthode d'affinement de paramètres multiples donnera la meilleure précision. Le point de départ de cette méthode a été la réalisation d'un affinement simultané de la concentration totale et des constantes d'un polyacide avec recherche d'un protolyte totalement dissocié (NOWOGROCKI, VERBERT et WOZNIAK, 1973, programme non publié) dans le cadre d'une étude des acides diaminophosphoniques (2) pour lesquels les méthodes de détection du volume équivalent étaient inopérantes. Le programme de calcul a ensuite été repris et amélioré avec l'aide de CANONNE (3, 4).

Pour déterminer tous les paramètres énoncés précédemment, une expression du volume de réactif (\mathbf{v}_c) en fonction de tous les termes caractérisant les constituants (concentrations totales, constantes de stabilité, concentration en H⁺) est établie: celle-ci est couplée à l'expression donnant [H⁺] en fonction de l'indication de l'appareil (pH ou E) et des caractéristiques de la chaîne de mesure. L'exploitation des données expérimentales procède d'un ajustement par moindres carrés avec introduction d'un terme de pondération approprié qui permet de tenir compte des erreurs sur les deux variables volume et potentiel. Suivant la technique expérimentale utilisée, l'expression du volume de réactif est adaptée pour décrire au mieux le comportement du carbonate ajouté. Une technique universelle de prise en compte des équilibres liquide gaz (appliquée alors à H₂CO₃ \neq CO₂(gaz) + H₂O) est proposée, les manipulations sous courant d'azote étant remplacées par des manipulations en milieu fermé avec un certain volume de phase gaz. L'exposé théorique de cette méthode et de ses adaptations sera suivi de l'étude de trois exemples significatifs.

Un grand nombre de variables étant déterminées, nous pensons qu'elle pourra aussi bien intéresser l'analyste que le théoricien. Le programme de calcul aisément applicable à des calculateurs de laboratoire, autorise à de grands espoirs quant à l'automatisation complète des dosages potentiométriques. En effet, comme il est possible de déterminer les déréglages de la chaîne de mésure, l'étalonnage habituel des électrodes est remplacé par une standardisation interne à la méthode de calcul (détermination de la pente et de l'ordonnée à l'origine). De plus, par exemple dans le cas de mélanges, il est possible de trouver simultanément les concentrations et les constantes de dissociation, d'où possibilité d'analyse quantitative et qualitative. Finalement, la grande précision des résultats fait de cette méthode une première étape de choix en vue de l'étude des propriétés complexantes des protolytes.

Travaux antérieurs

La plupart des méthodes antérieures ne déterminent qu'une partie des paramètres précédents (constantes d'acidité ou concentration...), les autres, supposés connus, sont fixés dans les calculs ou ignorés. En général, seule une partie des données est utilisée; par exemple la région tampon pour le calcul

- 14 -

des constantes de stabilité, la zone d'équivalence pour le calcul des concentrations totales.

Les méthodes habituelles de détermination des constantes d'acidité (5, 6) supposent tous les autres paramètres connus. Cependant, pour un monoacide, certains auteurs augmentent la précision sur la constante d'acidité en éliminant la concentration totale par résolution d'un système d'équations (7), ou par itérations successives (8) ou en la calculant conjointement (9). Récemment BRIGGS et STUEHR (10) améliorent les résultats obtenus en affinant simultanément la constante d'acidité, la concentration de l'acide et celle d'une impureté totalement dissociée, tous les autres paramètres étant fixés ou négligés. Certaines permettent également d'obtenir les concentrations totales.

Généralement les concentrations totales sont déterminées à partir des volumes équivalents. De nombreuses méthodes basées sur une linéarisation des données du dosage, éventuellement avec l'aide d'approximations, aboutissent aux volumes équivalents par tracé d'un graphe ou par une régression linéaire. Une revue complète de ces méthodes est faite par IVASKA (11): parmi celles-ci on peut citer la méthode de GRAN (12) qui est la plus connue.

Différents auteurs se sont intéressés aux mélanges binaires. Les constantes d'acidité étant connues, AUERBACH et SMOLCZYK(13) établissent les équations donnant les concentrations et vont jusqu'à traiter le mélange d'un diacide et d'un triacide; deux points suffisent à FRISQUE et MELOCHE (14) pour analyser un mélange de deux monoacides. Or, INGMAN et STILL (15), élargissant les travaux de GRAN, montrent que volumes équivalents et constantes d'acidité sont des grandeurs dépendantes. Mc CALLUM et MIDGLEY (16) traitent un mélange d'acide fort et d'acide faible, envisageant un calcul itératif des coefficients d'activité et examinent les erreurs provoquées par l'inexactitude sur certains paramètres fixés.

IVASKA (11), outre l'étude des mono et diacides, dose un mélange de deux monoacides en obtenant leurs concentrations totales ainsi que le logβ de l'un des acides.

Les méthodes graphiques précédentes ne sont satisfaisantes que pour la détermination de deux inconnues au maximum. C'est pourquoi les techniques de minimisation sont également utilisées pour résoudre les mélanges à deux constituants dont les constantes d'acidité sont connues (17); INGMAN et Coll. (18) retrouvent les concentrations à 2% près pour des acides de pk distants de 0,2 unité. MEITES et Coll. (19) déterminent quatre paramètres: la concentration totale d'un sel, celle du réactif titrant, la constante d'acidité et le coefficient d'activité par résolution d'une équation du second degré en [H].

16 -

En potentiométrie, le potentiel normal et éventuellement les potentiels de jonction, peuvent être obtenus par les méthodes classiques (20, 21). Pour ce qui est de la pHmétrie, les caractéristiques réelles de la chaîne de mesure sont plus rarement introduites dans la détermination des autres paramètres. La réponse des électrodes est souvent supposée idéale, c'est à dire que ce sont les coefficients d'activité de H et de OH, ainsi que le produit ionique de l'eau théoriques qui sont utilisés. Toutefois quelques auteurs -entre autres Mc BRYDE (22), IRVING et Coll. (23) CARPENI et Coll. (24) - tiennent compte de la relation entre la concentration de H⁺ et l'indication de l'appareil. Seuls ROSSI, COMBET (25), TSIBANOV et Coll. (26) déterminent les défauts de réponse des électrodes (décalage d'origine et de pente) pour un dosage acide fort - base forte. KANKARE (27) réalise une méthode "potentiostatique" sans standardisation des électrodes avec cependant quelques restrictions: les constantes de stabilité des acides ainsi que la somme de leurs concentrations doivent être préalablement connues, le milieu suffisamment acide ([H] >> [OH]). BOS et LENGTON (28) procédant par élimination, déterminent la constante d'acidité d'un monoacide de concentration totale connue, et éventuellement le potentiel normal à partir d'une électrode non calibrée. Dans les cas précédents la réponse des électrodes doit être nernstienne. Par contre MONSTED et MONSTED (29) effectuent un calcul de [H] se rapprochant du nôtre: en plus du potentiel normal du système sont introduites des déviations à l'idéalité de l'électrode de verre (déréglage de pente et erreur basique).

Aucune de ces techniques de calcul n'envisage la présence d'impuretés initiales ou introduites par le réactif (carbonate par exemple).

Un certain nombre de programmes parmi ceux répertoriés dans les mises au point de ROSSOTTI, ROSSOTTI et WHEWELL (30) ou de CHILDS, HALLMAN et PERRIN (31) permettraient également de répondre partiellement au problème initialement posé. Parmi les programmes de calcul existants, celui de SILLEN et Coll. (32, 33) est le plus complet puisqu'un certain nombre de paramètres sont obtenus: potentiel normal et de jonction, concentration et constantes d'acidité d'un protolyte en tenant compte d'une impureté ("dirt acid") de constantes d'acidité connues.

1. ELEMENTS THEORIQUES

Les équations de base suivantes rattachent les paramètres caractérisant les constituants chimiques aux indications de l'appareillage.

1.1. EXPRESSION DU VOLUME DE REACTIF V

Dans le cas général où réactants et réactifs sont des mélanges de protolytes, les équations de conservation en protons relatives aux espèces initiales et ajoutées imposent la relation suivante, compte tenu de la dilution:

$$\frac{\mathbf{v}_{o}}{\mathbf{v}_{o} + \mathbf{v}} \left[\mathbf{H}_{i}^{o} + \sum_{i=1}^{i=D} \mathbf{N}_{i} \mathbf{C}_{i}^{o} \right] + \frac{\mathbf{v}}{\mathbf{v}_{o} + \mathbf{v}} \left[\mathbf{H}_{x}^{o} + \sum_{x=1}^{x=B} \mathbf{N}_{x} \mathbf{C}_{x}^{o} \right]$$
$$= \sum_{i=1}^{i=D} \sum_{j=0}^{j=J_{i}} \mathbf{j} \left[\mathbf{H}_{j} \mathbf{I} \right] + \sum_{x=1}^{x=B} \sum_{j=0}^{j=J_{x}} \mathbf{j} \left[\mathbf{H}_{j} \mathbf{X} \right] + \mathbf{h} - \left[\mathbf{O} \mathbf{H}_{x}^{o} \right]$$

Rigoureusement, H_i^o et H_x^o représentent -à un facteur multiplicatif prèsla concentration totale de l'anion d'un acide fort (H_i^o , $H_x^o > 0$) ou du cation d'une base forte (H_i^o , $H_x^o < 0$).

Les concentrations en H liés sont facilement calculables par l'intermédiaire des n_H définis dans le tableau de symboles

$$\sum_{0}^{J_{i}} \mathbf{j} [\mathbf{H}_{j}\mathbf{I}] = \bar{\mathbf{n}}_{\mathrm{Hi}} \sum_{0}^{J_{i}} [\mathbf{H}_{j}\mathbf{I}] = \frac{\mathbf{v}_{0}}{\mathbf{v}_{0} + \mathbf{v}} C_{i}^{0} \bar{\mathbf{n}}_{\mathrm{Hi}}$$
$$\sum_{0}^{J_{x}} \mathbf{j} [\mathbf{H}_{j}\mathbf{X}] = \bar{\mathbf{n}}_{\mathrm{Hx}} \sum_{0}^{J_{x}} [\mathbf{H}_{j}\mathbf{X}] = \frac{\mathbf{v}}{\mathbf{v}_{0} + \mathbf{v}} C_{\mathbf{x}}^{0} \bar{\mathbf{n}}_{\mathrm{Hx}}$$

Ce qui aboutit à l'expression générale donnant le volume de réactif v:

$$H_{i}^{o} + \sum_{i=1}^{i=D} C_{i}^{o} (N_{i} - \bar{n}_{Hi}) - h + [OH]$$

$$= v_{o} \frac{x=B}{-H_{x}^{o} - \sum_{x=1}^{x=B} C_{x}^{o} (N_{x} - \bar{n}_{Hx}) + h - [OH]}$$

Le volume v est rattaché aux constantes de stabilité par l'intermédiaire des \bar{n}_{Hx} et \bar{n}_{Hi} qui peuvent s'exprimer à partir de la concentration h et des constantes globales de stabilité; par exemple pour \bar{n}_{Hi} :

$$\bar{\mathbf{n}}_{\text{Hi}} = \frac{\sum j \beta_{ij} h^{j}}{\sum \beta_{ij} h^{j}}$$

Ce qui donne l'expression suivante, qui à chaque valeur de h expérimental fait correspondre un volume calculé v_c ; avec [OH] = $K_w h^{-1}$:



Suivant les valeurs attribuées à D, N_i , J_i , B, N_x , J_x , tous les types de dosage peuvent être traités. Inversement, on pourrait calculer h_c correspondant à un volume expérimental v par approximations successives sur (I.1).

Il faut maintenant introduire une expression donnant h en fonction du pH expérimental ou du potentiel E et des caractéristiques des électrodes et de l'appareillage; cette expression permettant également de tenir compte de déréglages éventuels de l'ensemble de mesure.

18 -

1.2. CONCENTRATION EN H

Ε

Е*

La concentration en H⁺ est calculée à partir de la différence de potentiel E ou de sa transformée, le pH expérimental.

Avec la chaîne suivante:

- Electrode de référence / Solution / Electrode de verre + nous avons, en potentiométrie, pour une température de 25°C et à force ionique constante:

=
$$E^* + 0,05916 \text{ s } \log \gamma_H h + E_{ia} + E_{ib}$$

avec

constante incluant les potentiels normaux des électrodes, le potentiel d'asymétrie ...,

s sensibilité de l'électrode de verre qui permet de tenir compte
 d'une réponse non Nernstienne,

Soit en admettant comme BIEDERMANN et SILLEN (21) que $E_{ja} = j_a \cdot h$ et $E_{jb} = j_b [OH] = j_b K_w h^{-1}$:

$$-\log h = \frac{E^{*}}{0,05916 \text{ s}} + \log \gamma_{\text{H}} + \frac{j_{a} h + j_{b} K_{w} h^{-1}}{0,05916 \text{ s}} - \frac{E}{0,05916 \text{ s}}$$
(1.2)

Pour parfaire cette expression il est possible d'y introduire des termes relatifs aux déviations à la linéarité de l'électrode de verre pour les fortes acidités ou alcalinités: en milieu fortement basique log γ_H h est remplacé par le terme empirique log(γ_H h + m M) où M est la concentration de l'ion alcalin. Nous avons considéré que ces déviations pouvaient être négligées dans la zone 2 < -log h < 12 en utilisant un électrolyte support à base d'ions K⁺.

Supposons que l'utilisation du potentiomètre en pHmètre corresponde à une conversion de E en pH suivant:

pH = A - BE

que nous mettrons, par commodité, sous la forme équivalente suivante:

$$pH = \frac{\delta - E}{0.05916 s^*}$$

 δ et s^{*} dépendent des réglages effectués sur le pHmètre (température, sensibilité, pH correspondant au zéro électrique, standardisation). Globalement, δ correspond à un décalage d'origine et s^{*} à une variation de pH proportionnelle à E donc à une pente des électrodes différente de l'unité. En remplaçant dans l'équation précédente:

$$-\log h = \frac{E^* - \delta}{0,05916 s} + \log \gamma_{\rm H} + \frac{j_{\rm a}h + j_{\rm b}K_{\rm w}h^{-1}}{0,05916 s} + \frac{s}{s}p{\rm H}$$
(I.3)

Le réglage habituel du pHmètre revient, schématiquement, à compenser E^{*} et à amener s^{*}/s à l'unité par l'utilisation de tampons appropriés; dans ce cas idéal:

$$-\log h = \log \gamma_{H} + \frac{j_{a}h + j_{b}K_{W}h^{-1}}{0,05916 \text{ s}} + pH$$

Inversement la connaissance de $\frac{E^{*} - \delta}{0,05916 \text{ s}} + \log \gamma_{\text{H}}$ et de s^{*}/s pour une manipulation donnée permet d'introduire comme "pH" l'indication du pHmètre utilisé sans étalonnage préalable de la chaîne de mesure.

1.3. REMARQUE: UTILISATION DES CONSTANTES MIXTES (3)

v_c

Lorsque h est directement relié à l'indication de l'appareil, c'est à dire que $j_a = j_b = 0$, $s^*/s = 1$ (version pH) ou s = 1 (version potentiel) on peut écrire:

$$h = H r_{u}^{-1}$$
 avec $H = 10^{-pH}$ ou $H = 10^{0,05916}$

H est d'ailleurs voisin de l'activité de H⁺. On définit alors les constantes mixtes ${}^{*}\beta_{ij} = [H_{j}I][I]^{-1} H^{-j}$ et ${}^{*}\beta_{xj} = [H_{j}X][X]^{-1}H^{-j}$. Les nombres moyens \bar{n}_{Hi} et \bar{n}_{Hx} s'expriment alors à l'aide de ce type de constantes, l'expression de v devenant:

$$H_{i}^{o} + \sum_{i=1}^{i=D} c_{i}^{o} \left(N_{i} - \frac{\sum_{i=1}^{j} f_{ij}^{*} f_{ij}}{\sum_{i=1}^{j} f_{ij}^{*} f_{ij}} \right) - \frac{H}{r_{H}} + \frac{r_{OH}}{H}$$

$$-H_{\mathbf{x}}^{\mathbf{o}} - \sum_{\mathbf{x}=1}^{\mathbf{x}} C_{\mathbf{x}}^{\mathbf{o}} \left(N_{\mathbf{x}} - \frac{\sum_{\mathbf{o}}^{\mathbf{j}} \mathbf{j}^{*} \beta_{\mathbf{x}\mathbf{j}} \mathbf{H}^{\mathbf{j}}}{\sum_{\mathbf{o}}^{\mathbf{j}} \beta_{\mathbf{x}\mathbf{j}} \mathbf{H}^{\mathbf{j}}} \right) + \frac{\mathbf{H}}{\mathbf{r}_{\mathbf{H}}} - \frac{\mathbf{r}_{\mathbf{O}\mathbf{H}}}{\mathbf{H}}$$

 $r_{\rm H}$ et $r_{
m OH}$ sont respectivement les réponses de l'électrode en milieu acide et basique et sont proches de $\gamma_{\rm H}$ et de $\gamma_{\rm H}$ K_w.

1.4. OBTENTION DES PARAMETRES INCONNUS

En schématisant, l'obtention des inconnues des expressions (I.1, I.2, I.3) revient à rechercher les valeurs des paramètres qui aboutissent à la meilleure coïncidence entre courbe expérimentale v = f(pH) et les courbes faisant intervenir les variables recalculées: $v_c = f(pH)$ et $v = f(pH_c)$. Les développements suivants en donnent la traduction mathématique.

1.4.a. Calcul de [H]

Pour faciliter le traitement des expressions (I.2, I.3) donnan -log h, un changement de variables est effectué

$$-\log h = \varepsilon + \varepsilon_{ja} h + \varepsilon_{jb} K_{w} h^{-1} + Py \qquad (I.4)$$

où y est l'indication de l'appareil (E ou pH)

Cette équation est résolue par approximations successives de manière à obtenir h correspondant à des ε , ε_{ja} , ε_{jb} , P et y donnés.

Remarque:

Lorsque les potentiels E sont utilisés, la connaissance de P, ε_{ja} et ε_{jb} permet aisément de remonter à s, j_a et j_b .

Rigoureusement, l'obtention de j_a , j_b n'est pas réalisable par l'intermédiaire de la donnée pH puisque s est alors inconnu: cependant, une bonne estimation de ces valeurs s'obtient en supposant que s = 1. De plus, en admettant que la sensibilité s est reproductible dans le temps relativement court nécessaire à une série de neutralisations, pour une chaîne de mesure donnée, il est possible d'utiliser directement ε_{ja} , ε_{jb} caractérisant ces électrodes, qu'il s'agisse de potentiométrie ou de pHmétrie.

Ces hypothèses sont validées par le fait que ε_{ja} , ε_{jb} sont entachés d'une grande incertitude, les termes ε_{ja} h et ε_{jb} K h influant trop peu dans l'expression (I.4)

1.4.b. Affinement par moindres carrés

. Choix d'une formule de pondération: réduction de variables

Dans toute courbe de neutralisation, les deux variables v et pH

(ou le potentiel E) sont entachées d'erreur: un affinement rigoureux reviendrait à minimiser la somme pondérée des carrés des résidus. En rappelant que y est l'indication de la chaîne de mesure et en introduisant les variances σ^2_{ov} et σ^2_{oy} de chacune des variables expérimentales, nous aurions:

 $S = \sum_{n} \frac{1}{\sigma_{ov}^{2}} (v_{n} - v_{nc}^{o})^{2} + \frac{1}{\sigma_{ov}^{2}} (y_{n} - y_{nc}^{o})^{2}$

Notons que, dans cette expression, annuler σ_{ov} ou σ_{oy} crée une indétermination; celle-ci peut être levée en considérant qu'une variance nulle traduit une précision infinie sur une variable qui ne doit donc plus figurer dans S. On retrouve alors les méthodes classiques d'affinement:

- d'une part sur v seul:

$$S = \sum_{n} \frac{1}{\sigma_{nv}} (\mathbf{v}_n - \mathbf{v}_{nc})^2$$

ce qui revient à minimiser les distances horizontales EC (voir figure)

- d'autre part sur y seul:

$$\mathbf{S} = \sum_{n} \frac{1}{\sigma_{\text{ov}}^2} (\mathbf{y}_n - \mathbf{y}_{nc})^2$$

qui consiste à minimiser les écarts verticaux EF. Dans le cas présent, il n'est pas facile d'expliciter $y_c = f(v)$; en conséquence nous admettrons que

$$(y_n - y_{nc}) \# (v_n - v_{nc}) \frac{\partial y_n}{\partial v_{nc}}$$

approximation d'autant plus valide que la courbe calculée est proche des points expérimentaux.

Il serait ardu, sinon impossible de calculer les coordonnées réelles v_c^0 et y_c^0 du point A. Nous avons, comme d'autres auteurs (29, 101, 105 entre autres) procédé à une réduction du nombre de variables: la même approximation que précédemment permet de confondre A et A' et d'obtenir:

$$S = \sum_{n} \frac{(v_n - v_{nc})^2}{\sigma_{ov}^2 + \sigma_{oy}^2 \left(\frac{\partial v_{nc}}{\partial y_n}\right)^2}$$

(1.5)



Les résidus correspondent alors à la distance du point expérimental à la courbe $y/\sigma_{oy} = f(v_c/\sigma_{ov})$. L'équation de propagation des erreurs (106) aboutit à un résultat identique.

Le terme $W_n = 1/(\sigma_{ov}^2 + \sigma_{oy}^2(\frac{\partial v_{nc}}{\partial y_n})^2)$ apparait donc comme un coefficient de pondération tenant compte des incertitudes sur les deux variables expérimentales. Les deux affinements limites évoqués ci-dessus deviennent des cas particuliers de la formule générale (I.5) ($\sigma_{oy} = 0$ ou $\sigma_{ov} = 0$)

. Affinement (voir cas général du chapitre V)

Rappelons succintement, qu'en partant de valeurs approximatives { α_m } des paramètres à affiner (H_i^0 , H_x^0 , C_i^0 , C_x^0 , β_{ij} , β_{xj} , ε , ε_{ja} , ε_{jb} et P) des corrections vont leur être progressivement appliquées pour tendre à minimiser S pour un nombre surabondant NP de points expérimentaux (v, E) ou (v, pH); avec

$$S = \sum_{i=1}^{NP} W_n (v_n - v_{nc})^2$$

- 23 -

Le développement des résidus en série de TAYLOR réduite aux termes du premier ordre, donne NP équations

$$(\mathbf{v}_{n} - \mathbf{v}_{nc}) = \sum_{m=1}^{M} \frac{\partial \mathbf{v}_{nc}}{\partial \ln \alpha_{m}} \frac{\Delta \alpha_{m}}{\alpha_{m}}$$

où les corrections relatives sont utilisées pour travailler sur des variables du même ordre de grandeur. Les $\Delta \alpha_m / \alpha_m$ obtenus par le calcul matriciel classique (chapitre V) sont appliqués jusqu'à convergence des résultats. Les expressions littérales des dérivées partielles se calculent aisément à partir des équations (I.1) et (I.4) (voir listing en fin de chapitre). Remarquons que les programmes habituels qui utilisent souvent des dérivations numériques rendent l'affinement multiparamétrique plus hasardeux.

. Programme de calcul et examen des résultats

- Un programme basé sur ce principe est écrit en ALGOL 60 pour ordinateur CII 10070; les entrées-sorties, suffisamment explicites dans le listing donné en annexe ne seront pas détaillées ici.

- Les conventions suivantes sont utilisées:

- Tout ce qui concerne la concentration d'un acide fort ou d'une impureté de type acide fort est noté positivement $(H_i^0, H_x^0 > 0)$; inversement $(H_i^0, H_x^0 < 0)$ dans le cas d'une base forte.

- Remarquons que dans le cas d'une base forte carbonatée, H_x^o peut représenter, soit la concentration totale en ion alcalin $[M^{\dagger}]$ ($N_x = 2$ dans l'expression I.1) soit uniquement la concentration en OH⁻ ($N_x = 0$). Evidemment les résultats sont les mêmes que l'on choisisse l'une ou l'autre possibilité.

- Tout paramètre peut être fixé ou affiné, ce choix est modifiable au cours de l'exécution d'un problème. Généralement, les termes peu influents sont gardés constants, les autres étant affinés. Pour obtenir un paramètre donné il faut donc choisir la manipulation appropriée.

- Lorsqu'une concentration devient extrêmement faible, l'espèce correspondante est automatiquement considérée comme absente et est rejetée de l'affinement.

- Dans des cas difficiles, il est possible par combinaison de manipulations effectuées dans les mêmes conditions de simplifier le problème en scindant la détermination en plusieurs parties. - Il est nécessaire de vérifier en fin de calcul que les résidus ne présentent pas de valeur aberrante et qu'ils sont repartis de façon aléatoire: la présence de groupements anormaux, de fluctuations uniformes traduit une erreur systématique ou une interprétation inexacte (oubli d'une espèce, erreur sur un paramètre fixé...); finalement l'écart-type $\sigma = \sqrt{W_n(v_n - v_{nc})^2(NP - M)^{-1}}$ doit être compatible avec les incertitudes expérimentales: sinon il est nécessaire de reconsidérer les hypothèses de travail.

- Il est préférable de rejeter les paramètres assortis d'une trop grande incertitude ou de les fixer lorsqu'ils sont déterminables par ailleurs (cas fréquent des paramètres négligeables). Il est courant de prendre trois fois l'écart-type (3 σ_i) comme erreur sur un paramètre.

- Il faut se méfier de la validité des valeurs de deux paramètres dont le coefficient de corrélation U_i est proche de l'unité: ceux-cí sont alors fortement dépendants et il est préférable de fixer l'un d'entre eux.

- L'affinement des constantes "partielles" $k_n = [H_nA][H_{n-1}A]^{-1}h^{-1}$ se déduit de celui des constantes globales. Nous avons vérifié

- d'une part que k est exactement le rapport des constantes globales: $k_n = \beta_n \beta_{n-1}^{-1}$

- que l'écart-type $\sigma_{\mathbf{k}_n}$ peut être calculé connaissant σ_{β_n} , $\sigma_{\beta n-1}$ et leur coefficient de corrélation U:

$$\sigma_{k_n}^2 = \left(\frac{\beta_n}{\beta_{n-1}^2}\right)^2 \sigma_{\beta_{n-1}}^2 + \left(\frac{1}{\beta_{n-1}}\right)^2 \sigma_{\beta_n}^2 - 2 \frac{\beta_n}{\beta_{n-1}^3} \sigma_{\beta_{n-1}} \cdot \sigma_{\beta_n} \cdot U$$

Remarque

Le principe des moindres carrés supposant qu'il n'existe pas d'erreurs systématiques, les résultats ne pourront être corrects qu'à condition d'affiner les paramètres sources de ces erreurs. Dans les méthodes de calcul habituelles, les erreurs systématiques affectent les concentrations des espèces prédominantes et surtout des impuretés lors de l'obtention des constantes de stabilité; inversement, l'introduction de constantes de stabilité approximatives et la méconnaissance des impuretés provoque le même type d'erreur lorsqu'un calcul de concentrations est réalisé. Dans tous les cas, l'omission ou la mauvaise connaissance des grandeurs caractéristiques à l'appareillage se répercute sur les autres valeurs calculées.

2. EXEMPLES D'APPLICATIONS

La méthode que nous venons d'exposer est une réalisation commune du laboratoire; sa validité a été testée sur de nombreux exemples expérimentaux décrits dans deux publications (3, 4). Ces exemples décrivent les neutralisations d'acides forts, de polyacides à fonctions séparées ou proches, de sels d'acides faibles mais aussi de mélanges d'acides de constantes d'ionisation voisines... En ne connaissant que le titre de la base, nous avons obtenu pour un mélange d'acide tartrique et d'acide citrique, toutes les concentrations inconnues y compris celles des impuretés ainsi que les constantes d'acidité, la chaîne de mesure n'étant pas standardisée; en plus des déterminations quantitatives, cette méthode permet une identification des espèces à partir de leurs constantes d'acidité.

Nous ne reprendrons pas ici tous ces résultats ni la totalité des conclusions qui en ont été tirées. Nous nous intéresserons principalement aux modalités d'application de cette méthode suivant le comportement de l'équilibre liquide-gaz

 $H_2CO_3(sol.) \stackrel{?}{\neq} H_2O + CO_2(g.)$

En effet, nos observations lors de l'interprétation de quantité de courbes de neutralisation nous ont amené à nous faire une idée du rôle fâcheux du carbonate souvent introduit par le réactif titrant. Ceci nous permet de proposer plusieurs solutions qui tiennent compte plus ou moins rigoureusement de cette impureté. Après quelques éléments théoriques concernant les équilibres liquide-gaz faisant intervenir un protolyte, trois exemples significatifs, réalisés avec des conditions expérimentales différentes seront décrits:

- le premier traite la neutralisation de Na_2CO_3 , en système fermé, avec une phase gaz de volume donné,

- le second est réalisé sur un mélange de protolytes, la solution étant isolée de la phase gaz; les résultats des différentes pondérations y seront également comparés,

- enfin le dernier exemple concerne le cas classique des manipulations effectuées avec passage d'un courant d'azote (système ouvert).

2.1. ELEMENTS THEORIQUES SUR LES EQUILIBRES LIQUIDE-GAZ: PROBLEME DE L'ACIDE CARBONIQUE

H₂CO₃ participe à un équilibre liquide-gaz

2.1.a. Système fermé

Pour que la conservation des masses s'applique à l'équation (I.1), il est nécessaire d'opérer en système fermé. L'équation protonique s'applique maintenant au nombre de moles, en incluant $CO_2(g)$ puisqu'il donne H_2CO_3 en solution. Les \bar{n}_{Hi} et \bar{n}_{Hx} relatifs au carbonate sont modifiés. On démontre aisément que les \bar{n}_{H} qui auraient dû être

$$\bar{n}_{\rm H} = \frac{2\beta_2 \, {\rm h}^2 + \beta_1 \, {\rm h}}{\beta_2 \, {\rm h}^2 + \beta_1 \, {\rm h} + 1}$$

deviennent quand il est tenu compte de CO₂(g):

$$\bar{n}_{\rm H} = \frac{2(1+G)\beta_2 h^2 + \beta_1 h}{(1+G)\beta_2 h^2 + \beta_1 h + 1}$$
(I.6)

avec

avec

$$\begin{cases} G = \frac{v_g - v}{v_o + v} \frac{1}{RT \cdot K_p} \\ v_g - v: \text{ volume de la phase gazeuse} \end{cases}$$

Rigoureusement, v doit être sorti de \bar{n}_{H} pour donner une équation du 2ème degré en v_c, ou bien il faut mener un calcul itératif pour obtenir v_c. Cependant le volume expérimental v peut être maintenu dans l'expression de G; cette approximation sera d'autant plus valide que les volumes v sont faibles, ou que la concentration du carbonate est inférieure aux autres. Il a été vérifié dans le cadre de l'exemple du paragraphe 2.2, que les deux procédés donnent les mêmes résultats. Une solution limite est d'annuler le volume $(v_g - v)$ ce qui nous ramène à la formule classique de v_c (I.1): cela consiste expérimentalement à isoler la solution à neutraliser par une couche d'huile de vaseline; ce procédé est séduisant mais comme nous le verrons (paragraphe 2.3) il est malheureusement plus délicat à mettre en oeuvre.

2.1.b. Système ouvert

Les manipulations classiques s'effectuent en milieu ouvert, avec passage d'un courant d'azote. Ceci provoque une diminution de H_2CO_3 en solution par déplacement d'équilibre. Pour une neutralisation effectuée par une base forte carbonatée, cela revient à dire que lorsqu'elle est ajoutée à un milieu suffisamment acide elle se comporte comme si elle ne contenait pas de carbonate; à l'inverse le CO_3^{2-} est conservé en milieu basique. Les cas intermédiaires sont envisageables: la concentration en carbonate étant alors plus faible que celle attendue. Précisons que le titre de la base à introduire dans les calculs est obligatoirement la concentration totale en ion alcalin $H_X^{O} = [M^+]_T = [OH^-]_T + 2 [CO_3^{2-}]_T$, qui seule est constante.

Avec ce type de neutralisation il n'est plus possible de proposer une interprétation rigoureuse. Les deux méthodes empiriques suivantes ont été utilisées:

- Hypothèse d'une discontinuité

Soit une courbe de neutralisation présentant deux zones tampon nettement distinctes. Nous supposons que dans chacune de ces régions le comportement du carbonate ajouté est homogène, mais qu'il existe une discontinuité entre celles-ci.



Dans le premier domaine de pH, le carbonate se comporte comme si sa concentration était C_{x1}^{*} , à partir du volume v^{*} de réactif celle-ci devenant C_{x2}^{*} . L'expression de v devient, en sortant le terme relatif au carbonate ajouté de la somme

- 28 -

globale:

$$\mathbf{v_{c}} = \mathbf{v_{o}} \frac{\mathbf{H_{i}^{o}} + \sum_{i=1}^{i=D} C_{i}^{o}(N_{i} - \bar{n}_{Hi}) + \frac{\mathbf{v_{v}^{*}}}{\mathbf{v_{o}}} (C_{x1}^{*} - C_{x2}^{*}) (2 - \bar{n}_{H}) - h + \frac{K_{w}}{h}}{-H_{w}^{o} - \sum_{x=1}^{x=B-1} C_{x}^{o}(N_{x} - \bar{n}_{Hx}) - C_{x2}^{*}(2 - \bar{n}_{H}) + h - \frac{K_{w}}{h}}$$

(1.7

Conventions:

 $\begin{cases} \text{lorsque } v < v^{*} & C_{x2}^{*} = C_{x1}^{*} \\ \text{lorsque } v > v^{*} & C_{x2}^{*} \neq C_{x1}^{*} \\ \text{H}_{x}^{0} \text{ titre total en ion alcalin} \\ \bar{n}_{H} \text{ nombre moyen de H liés au carbonate} \end{cases}$

Ce type de calcul peut être élargi à un plus grand nombre de régions tampons en augmentant les discontinuités. La recherche du volume v^{*} est possible (voir paragraphe 2.4). Pour que cette méthode soit envisageable il faut disposer de données de grande précision pour atténuer les corrélations entre paramètres.

- Fonction empirique de dégagement de CO2

Toute fonction empirique est envisageable. Nous avons choisi tout à la fois la plus simple et la plus extrême en supposant que le CO_2 dégagé est égal au H_2CO_3 qui se serait formé en milieu fermé. Ceci revient à remplacer dans l'expression (I.1) de v_c, la concentration C_x^o du carbonate par:

$$C_{x}^{o}\left(1-\frac{\beta_{2}h^{2}}{\beta_{2}h^{2}+\beta_{1}h+1}\right)$$
(I.8)

où β_1 et β_2 sont les constantes de formation de H_2CO_3 .

2.2. NEUTRALISATION EN SYSTEME FERME. PROTOLYTE PARTICIPANT A UN EQUILIBRE LIQUIDE-GAZ: EXEMPLE DE L'ACIDE CARBONIQUE

La technique la plus rigoureuse et la plus facile à mettre en oeuvre consiste à travailler en milieu fermé avec un certain volume de phase gaz (expression I.6). La neutralisation de HCl par Na₂CO₃ décrite ci après sert avant tout à valider ce procédé d'étude des équilibres liquide-gaz.

- 29 -
2.2.a. Partie expérimentale

La neutralisation de 100 cm³ (v_o) d'acide chlorhydrique (5.10^{-4} M) par le carbonate de sodium (5.10^{-2} M) est effectuée dans un vase thermostaté à 25°C, pour une force ionique de 0,100 M en KNO3. On prend simplement soin de rendre hermétique la cellule de titrage (TACUSSEL RM 06) par graissage des différents rodages. Avec un tel volume de solution initiale et en tenant compte du volume occupé par les électrodes et la pointe de seringue, le volume de la phase gaz (v_o) est de (190 ± 0,5) cm³.

Le réactif est ajouté à la seringue micrométrique GILMONT; la valeur du potentiel est notée lorsque la dérive; due à la dissolution du CO₂(g) formé, est au plus égale à 0,1 mV/mn (potentiomètre PHM 64 RADIOMETER). Dans ces conditions la manipulation dure 8 heures, les équilibres se stabilisant lentement dans la région tampon intermédiaire (voir figure l).

Il a été vérifié dans une autre manipulation que la pente des électrodes (verre "Schott, type U," référence au calomel) est nernstienne. Le calcul du potentiel normal de cette chaîne de mesure est conjoint à celui des autres paramètres.







(1) $v_g - v = 190 \text{ cm}^3$ (2), allure de la courbe pour $v_g - v = 0$

2.2.b. Résultats

Les calculs sont menés en introduisant l'expression (I.6) de $n_{\rm H}$ dans v (I.1).

Nous ne retiendrons ici que les valeurs résultant d'un affinement sur le volume v_c . Avec les données d'une seule manipulation il nous a été impossible de calculer simultanément K_p et β_2 qui sont fortement corrélés: effectivement, la variation du volume de la phase gaz est trop faible pour pouvoir distinguer correctement ces deux paramètres. Pour lever l'indétermination il faut disposer de la valeur de K_p ou d'au moins une manipulation effectuée avec un v_g différent: nous avons donc utilisé la constante β_2 obtenue antérieurement (3, 4) en travaillant sous huile de vaseline, dans ce cas:

$$(\mathbf{y}_{g} - \mathbf{v}) = 0$$
 et $\begin{cases} \log \beta_{2} = 15,92 \pm 0,05 \ (3\sigma) \\ \log \beta_{1} = 9,78 \pm 0,02 \ (3\sigma) \\ \sigma_{y} = 0,017 \ cm^{3} \end{cases}$

Lorsque cette valeur de β_2 est utilisée, les résultats obtenus correspondent à la première colonne du tableau I: la valeur log K_p = - 1,45 est en bon accord avec celle de la littérature: -1,47 (78). Evidemment, en fixant log K_p à -1,47, on obtient des valeurs proches des précédentes (tableau I, colonne 2). Cependant, dans notre cas, comme ces deux paramètres sont fortement dépendants, l'important est de pouvoir traiter les problèmes ultérieurs avec un seul couple (β_2 , K_p); dans ces conditions, le produit (1 + G) β_2 est correct bien que G et β_2 soient entachés d'une légère incertitude.

Le terme $(v_0 - v)/(v_0 + v)$ varie de 1,900 à 1,854 durant la neutralisation: à la limite il peut être considéré comme constant, compte tenu des autres erreurs expérimentales (voir l'écart-type sur le volume). Cette approximation entraîne le changement de variable suivant:

$$\left(1 + \frac{\mathbf{v}_{g} - \mathbf{v}}{\mathbf{v}_{o} + \mathbf{v}} \cdot \frac{1}{\mathbf{RT} \cdot \mathbf{K}_{p}}\right) \beta_{2} \# \beta_{2}^{*} = \operatorname{cste}$$

Le paramètre β_2^* ainsi calculé (tableau I) n'est valable que si le terme G reste sensiblement constant, c'est à dire que si les caractéristiques géométriques de la cellule et le volume v_o sont maintenus pour les manipulations ultérieures.

La concentration totale en carbonate est correctement retrouvée; la précision sur log β_1 , comparée à celle provenant de la manipulation sous huile,

TABLEAU I:			
No: Vo Vo Pa	mbre de points expérim lume initial de soluti lume initial de la pha ramètres fixés H ^O _i = K _W = s = o _{ov} =	entaux: 35 on: 100,0 cm ³ se gaz: 190,0 cm ³ 5.10^{-4} M 1,40.10 ⁻⁴ 1,000 (expression (I.2 1 $\sigma_{oy} = 0$))
Paramètres	β ₂ fixé	K _p fixé	Changement de variable $\beta_2^* = f(K_p, \beta_2)$
$log\beta_{i} (3\sigma_{i})$ $log\beta_{2} (3\sigma_{i})$ $logK_{p} (3\sigma_{i})$ $C_{x}^{o} = [Na_{2}CO_{3}]_{x}(3\sigma_{i})$ $\varepsilon (3\sigma_{i})$	9,788 (0,007) 15,92 -1,45 (0,03) 4,94.10 ⁻² (0,02.10 ⁻²) 5,916 (0,001)	9,788 (0,007) 15,90 (0,02) -1,47 4,94.10 ⁻² (0,02.10 ⁻²) 5,916 (0,001)	9,788 (0,007) $\log \beta_2^* = 16,42$ (0,02) 4,94.10 ⁻² (0,02.10 ⁻²) 5,916 (0,001)
écart∸type σ _v	$2,42.10^{-3}$ cm ³	$2,42.10^{-3}$ cm ³	$2,46.10^{-3}$ cm ³

est accrue. L'interprétation des données est, dans ce cas extrême, très satisfaisante et l'on peut escompter que, dans une neutralisation où le carbonate n'est qu'une impureté, ce procédé conduira à d'excellents résultats.

Inversement, si β_1 , β_2 , K_p ou β_2^* sont connus, le couple d'électrodes, en milieu fermé, devient également indicateur en P_{CO_2} , ce qui permet de tenir compte du carbonate dans toute neutralisation. Remarquons que pour une composition donnée de la solution (NaHCO₃, CaCO₃...) et avec du CO₂ provenant de l'extérieur, le système que nous venons de décrire est analogue aux premiers procédés utilisés pour la détermination de CO₂ dans les gaz (79, 81), les électrodes actuelles à P_{CO₂} interposant une membrane perméable entre gaz et solution (82).

Nous pensons pouvoir améliorer aisément ces résultats:

- d'une part en perfectionnant cette technique expérimentale (diminution du volume de la phase gaz et utilisation d'une pompe péristaltique pour accélérer la mise en équilibre, milieu extérieur de même température que la solution pour éviter les gradients de température entre phase gaz et solution..)

- d'autre part en multipliant les manipulations, avec des volumes v variables pour mieux distinguer K_{p} de β_{2} .

Bien qu'elle soit la plus avantageuse, la technique que nous venons d'exposer est inédite pour ce qui est des neutralisations suivies par potentiométrie. Elle permet de tenir compte aisément et rigoureusement, de l'impureté carbonate qui est inévitable lorsqu'une base forte est utilisée; tout autre équilibre liquide - gaz se traite de la même façon à condition que le gaz se comporte comme un protolyte $(SO_2, NH_3, NO_2...)$. Nous utiliserons systématiquement dans l'avenir ce type de procédé, garant de la reproductibilité des résultats, en espérant qu'il se généralisera au détriment de la technique utilisant le passage d'un courant d'azote au dessus de la solution (voir le paragraphe 2.4).

Nous envisageons d'autres débouchés pour l'équation introduite pour l'étude des équilibres liquide-gaz (I.6) puisque dans le cas d'un protolyte extractible les expressions obtenues sont comparables. Une application intéressante de l'extraction liquide-liquide peut être alors envisagée dans le cas du dosage des mélanges. En effet, des protolytes d'acidité très proche peuvent présenter des extractibilités différentes: on observera alors un glissement de leurs propriétés acides ($\beta \rightarrow (1 + G)\beta$) ce qui facilitera leur discrimination par pHmétrie (cas analogue à celui de la figure 1).

2.3. NEUTRALISATION EN SYSTEME FERME: DOSAGE D'UN MELANGE D'ACIDES HYDROXYMETHYL-PHOSPHONIQUE ET CHLOROMETHYLPHOSPHONIQUE

L'introduction d'huile de vaseline tourne la difficulté provoquée par les équilibres liquide-gaz en annulant le volume de la phase gaz: l'expression (I.1) de v_c est directement utilisable. Malheureusement les manipulations sont rendues beaucoup plus délicates, les électrodes risquant d'être contaminées par l'huile lors de leur retrait de la solution, rendant ainsi leur comportement non reproductible. Nous profiterons de cet exemple pour valider la méthode de calcul, l'acidité proche des deux espèces rendant ce test plus significatif. De plus, nous optons pour ce mélange car il aurait pu être rencontré lors de la préparation de HOCH₂PO₃H₂ qui utilise les mêmes réactants que celle de C1CH₂PO₃H₂. Un mélange de HOCH₂PO₃H₂ et de C1CH₂PO₃H₂ a été synthétisé à partir des acides purs et neutralisé par NaOH (Fig. 2,3).Les constantes de stabilité et la composition du mélange, rassemblées dans le tableau III sous la

- 33 -

dénomination "valeurs attendues" sont obtenues à partir des neutralisations des composés seuls.



Fig. 2 - Courbes de neutralisation du mélange et de ses constituants pour des taux de neutralisation x intermédiaires

HOCH₂PO₃H₂
ClCH₂PO₃H₂
Mélange

2.3.a. Partie expérimentale

La préparation des acides chlorométhylphosphonique et hydroxyméthylphosphonique sera décrite ultérieurement (chapitre V), ces composés difficilement recristallisables, sont isolés à l'état de sels monosodiques C1CH₂PO₃HNa et HOCH₂PO₃HNa, qui, par passage sur résine échangeuse de H⁺, régénèrent les acides correspondants. Les neutralisations sont effectuées à 25°C \pm 0,05°C en milieu KNO₃ 0,100 M. La base forte, de titre connu, est délivrée par une seringue micrométrique "GILMONT" de 2,5 cm³, qui permet de lire les volumes à 2.10⁻⁴ cm³ près. La solution est isolée par une couche d'huile de vaseline.

Les potentiels sont mesurés à l'aide d'un pHmètre "RADIOMETER PH M 64" donnant une résolution de 0,1 mV ou de 0,001 unité de pH. La chaîne de mesure, constituée d'une électrode de verre ("SCHOTT, type U")et d'une électrode de référence au calomel ("INGOLD, type 303"), est dans le cadre de cette manipulation standardisée à l'aide de tampons phtalate (pH(S) = 4,008) et borate (pH(S) = 9,180); dans ces conditions, l'indication du pHmètre est le "pH expérimental".

2.3.b. Résultats

Placé dans l'hypothèse d'un mélange totalement inconnu, l'affinement a d'abord été mené en considérant le mélange comme un protolyte seul: les paramètres moyens sont ainsi obtenus (Tableau II).

TABLEAU II:					
Zone de pH: 2,8 < pH < 10,8 Nombre de points: 72 Volume initial: 49,00 cm ³ H ₂ CO ₃ : log β_1 = 9,78, log β_2 = 15,9 $\varepsilon_{ja} = \varepsilon_{jb} = 0$ $\sigma_{ov} = 1, \sigma_{oy} = 0$					
Expression (I.1)	Paramètres	Valeurs fixées	Valeurs affinées	3σ _i	
D = 1 $N_1 = 2 J_1 = 2$	C_1^0 $\log B_{11}$ $\log B_{12}$ H_1^0		2,012.10 ⁻³ 6,97 9,1 9.10 ⁻⁵	0,007.10 ⁻³ 0,03 0,2 2.10 ⁻⁵	
B = 1 $N_1 = 0$ $J_1 = 2$	$H_{x}^{o} = [OH_{x}^{-}]_{x}$ $C_{1}^{o} = [CO_{3}^{2-}]_{x}$ $\varepsilon \sim \log \gamma_{H}$ K_{w} P	-9,817.10 ⁻²	1,4.10 ⁻³ -0,03 1,32.10 ⁻¹⁴	0,5.10 ⁻³ 0,03 0,08.10 ⁻¹⁴	
$\sigma_{\rm v} = 2.6.10^{-3}$ cm	"3				

- 35 -

Il serait possible de conclure à l'existence d'un composé pur, mais l'écart-type élevé pour une manipulation de ce genre et la dérive progressive des écarts ($v_n - v_{nc}$), indiquant une erreur systématique, présagent l'existence d'un mélange.

Les résultats précédents permettent un choix grossier des caractéristiques de ce mélange: la somme des concentrations des composants et l'acidité de l'espèce prédominante correspondront à la concentration moyenne; les valeurs relatives aux impuretés, à ε et K peuvent être retenues pour l'affinement. Toutes ces "valeurs introduites" en début de calcul sont rassemblées dans le tableau III.

TABLEAU III								
						M Valeurs affinées $(3 \times \sigma_{.})$		
Expression (1.1)		Valeurs fixées	Valeurs introduites	Valeurs attendues	$\sigma_{\rm DV} = 1$ $\sigma_{\rm OY} = 0$	$\sigma_{ov} = 1/3$ $\sigma_{oy} = 1$	$\sigma_{ov} = 0$ $\sigma_{oy} = 1$	$\sigma_{ov} = 1/3$ $\sigma_{oy} = 1$
$D = 2$ $N_{1} = 2$ $J_{1} = 2$	с <mark>°</mark> -[носн ₂ ро ₃ н ₂] _і		1,6.10 ⁻³	1,922.10 ⁻³ (±0,010.10 ⁻³	1,927.10 ⁻³ (0,021.10 ⁻³)	1,926.10 ⁻³ (0,015.10 ⁻³)	1,919.10 ⁻³ (0,015.10 ⁻³)	1,919.10 ⁻³ (0,010.10 ⁻³)
N ₂ =2 J ₂ = 1	log β ₁₁		6,97	6,970 (±0,005)	6,961 (0,043)	6,953 (0,045)	6,949 (0,062)	6,976 (0,011)
	log B ₁₂		9,1	8,64 (±0,02)	8,6 2 (0,35)	8,50 (0,56)	8,38 (1,14)	8,71 (0,13)
	с [°] -[сісн ₂ Р0 ₃ н ₂] _і		0,4.10 ⁻³	$1,077.10^{-4}$ (± 0,01.10 ⁻⁴)	1,12.10 ⁻⁴ (0,20.10 ⁻⁴)	1,13.10 ⁻⁴ (0,15.10 ⁻⁴)	1,21.10 ⁻⁴ (0,15.10 ⁻⁴)	1, 19. 10 ⁻⁴ (0, 11. 10 ⁻⁴)
	log β ₂₁		8,0	6,169 (±0,005)	6,149 (0,084)	6,144 (0,070)	6,159 (0,080)	6,173 (0,044)
	H ^o i		9.10 ⁻⁵	$2,5.10^{-5}$ (±1.10 ⁻⁵)	1,2.10 ⁻⁵ (0,7.10 ⁻⁵)	1,1.10 ⁻⁵ (0,5.10 ⁻⁵)	1,0.10 ⁻⁵ (0,3.10 ⁻⁵)	1,3.10 ⁻⁵ (0,3.10 ⁻⁵)
$B = 1$ $N_1 = 0$ $J_1 = 2$	$H_{x}^{o} = [OH^{-}]_{x}$ $C_{1}^{o} = [CO_{3}^{2-}]_{x}$	-9,817.10 ⁻²			5,5.10 ⁻⁴ (1,2.10 ⁻⁴)	5,4.10 ⁻⁴ (0,8.10 ⁻⁴)	5,5.10 ⁻⁴ (0,5.10 ⁻⁴)	5,8.10 ⁻⁴ (0,5.10 ⁻⁴)
	ε				-0,064 (0,010)	-0,070 (0,020)	-0,076 (0,042)	-0,064 (0,010)
	ĸ				1,53.10 ⁻¹⁴ (0,2.10 ⁻¹⁴)	1,57.10 ⁻¹⁴ (0,2.10 ⁻¹⁴)	1,59.10 ⁻¹⁴ (0,3.10 ⁻¹⁴)	1,46.10 ⁻¹⁴ (0,03.10 ⁻¹⁴)
	P				0,998 (0,004)	0,998 (0,003)	0,998 (0,003)	1
° - \/	$\frac{\sqrt{\sum W_n (v_n - v_n)^2}}{NP - M}$				2,8.10-4	4,0.10 ⁻⁴	8,0.10 ⁻⁴	4,1.10 ⁻⁴

- 36 -

La seule hypothèse de départ concerne le nombre d'acidités de l'impureté qui peut cependant être obtenu en reproduisant l'affinement avec des valeurs différentes jusqu'à l'obtention d'un écart-type minimum. Le tracé d'un "diagramme d'écart" (34) peut être utile à l'estimation du nombre de fonctions.

2.3.c. Influence de la pondération sur les résultats

A titre comparatif, différentes pondérations ont été utilisées: les cas extrêmes sont les affinements menés sur le volume ($\sigma_{oy} = 0$) ou sur le pH ($\sigma_{ov} = 0$). Leurs écarts types ($\sigma_v = 2,8.10^{-4}$ et $\sigma_y = 8,0.10^{-4}$)sont d'ailleurs compatibles avec les incertitudes attendues sur le volume délivré par la seringue micrométrique ($\sim 2.10^{-4}$) et sur le pH (mieux que 0,001): ceux-ci permettent de choisir le rapport σ_{ov}/σ_{ov} à introduire dans

$$W = \frac{1}{\sigma_{ov}^2 \left(1 + \frac{\sigma_{oy}^2}{\sigma_{ov}^2} \left(\frac{\partial v_c}{\partial y}\right)^2\right)}$$

Dans le calcul il est alors tenu compte des erreurs sur les deux variables expérimentales. L'écart-type obtenu pour $\sigma_{oy}/\sigma_{ov} = 3$ est difficilement comparable aux précédents, car, contrairement à ceux-ci, il ne correspond pas à une grandeur caractéristique sur la courbe v = f(pH): en effet, les résidus représentent ici la distance du point expérimental à la courbe calculée $pH/\sigma_{oy} = f(v_c/\sigma_{ov})$. Ceci explique d'ailleurs les résidus plus importants observés en figure 3d.

La figure 3a permet de comparer les poids \sqrt{W}_n à l'allure de la courbe de neutralisation et de conclure que l'affinement sur le pH revient à donner une importance considérable aux points de l'équivalence ($\partial pH/\partial v$ élevé); c'est un gros désavantage car en pratique c'est l'endroit où la dérive de l'électrode de verre devient notable (milieu faiblement tamponné). L'affinement sur le volume attribue le même poids à chaque point et la pondération intermédiaire $(\sigma_{oy}/\sigma_{ov} = 3)$, bien que relative à une erreur sur le pH trois fois supérieure à celle sur le volume atténue fortement l'importance des zones de forte pente.

Les figures 3b, c, d représentent l'évolution des résidus suivant le type d'affinement:

- lorsque les résidus sur le volume sont minimisés (fig. 3b), les écarts sur le pH qu'ils provoquent (EF, Fig. 3) deviennent importants dans les zones de forte pente.



- pour un affinement mené sur le pH (Fig. 3c) les résidus (pH - pH_c) présentent deux légers décrochements dans les zones d'équivalence ce qui s'explique en partie par une lecture du pH plus imprécise. Les différences ($v_n - v_{nc}$) par un effet inverse de celui observé en 3b diminuent lorsque $\partial pH/\partial v$ augmente.

- la pondération σ_{oy}/σ_{ov} = 3 (Fig. 3d) aboutit à des diagrammes de résidus ($v_n - v_{nc}$) et (pH - pH_c) se rapprochant de ceux obtenus pour un affinement sur le volume.

Tous les résidus sont du même ordre de grandeur dans les zones tampon où les variations faibles de $\partial v/\partial pH$ rapprochent les valeurs des termes de pondération W_n . Ceci laisse prévoir que dans ces domaines, toutes les pondérations aboutiront à des résultats similaires.

La répartition des résidus sur lesquels est basé le calcul ne présente pas d'anomalie majeure, les écarts-types correspondants étant de l'ordre de la précision de l'appareillage, ce qui permet d'avancer que l'interprétation des données expérimentales est correcte.

Quant aux résultats par eux-mêmes, ils se recoupent compte tenu du domaine d'incertitude qui est pris ici égal à trois fois l'écart-type sur la valeur. On note cependant que les résultats de la version pondérée ($\sigma_{oy} = 3\sigma_{ov}$) sont très proches de ceux obtenus pour ($\sigma_{ov} = 1, \sigma_{oy} = 0$). Comme il fallait s'y attendre à l'examen de la figure 3a, l'affinement sur le pH où les poids augmentent dans les zones d'équivalence donne des écarts-types sur les concentrations (C_1^o , C_2^o , $[CO_3^{2-}]_x$, H_1^o) meilleurs que dans l'affinement sur le volume: ce dernier favorisant la précision sur toutes les constantes de stabilité (β_{11} , β_{12} , β_{21} , K_w) et sur ε .

Pour ce qui est du choix entre les différentes versions, on peut conclure que bien qu'il soit préférable de tenir compte des erreurs sur les deux variables expérimentales en introduisant les σ_{ov} et σ_{oy} appropriés il est cependant possible d'utiliser

- d'une part l'affinement sur le seul volume qui intéressera surtout le théoricien puisque la précision sur les constantes de stabilité est accrue,

- d'autre part l'affinement sur le pH permettra à l'analyste d'obtenir les concentrations avec une précision meilleure, mais avec la réserve émise au sujet de la stabilité de la réponse des électrodes à l'équivalence. De plus, signalons que la convergence est beaucoup plus difficile, les valeurs à affiner devant être assez proches des valeurs finales.

· 39 -

Tous les résultats se rejoignent dans les régions tampon où la pente $\partial v/\partial pH \sim constante$.

2.3.d. Discussion des résultats

Pour un mélange, l'affinement est donc possible même en partant de valeurs de paramètres très éloignées de la réalité (voir les "valeurs introduites" au tableau III). De plus, cet exemple était défavorable puisque tous les protolytes, y compris le carbonate (log β_2 - log β_1 = 6,1), ont des constantes d'acidité voisines.

Les paramètres sont correctement retrouvés compte tenu de l'incertitude 30; certaines valeurs sont même restituées très fidèlement.

Pour mieux tester les possibilités de la méthode, le nombre de paramètres affinés est maximum (10 sur 11), mais il est évident que celui-ci peut être réduit en fixant les valeurs connues par d'autres évaluations (K_w , P, concentration du carbonate, constantes d'acidité...). La diminution du nombre de variables à affiner améliore en général les incertitudes sur les autres paramètres (voir tableau III avec P = 1)

La neutralisation effectuée en milieu fermé permet d'obtenir le concentration en carbonate, même faible, avec une bonne précision.

La pente des électrodes est retrouvée: la standardisation préalable des électrodes devient donc inutile.

La valeur β_{12} qui mesure la première dissociation de HOCH₂PO₃H₂ (pK₁₂ = log β_{12} - log β_{11} = 1,6) est entachée d'une erreur élevée. Il s'agit d'une acidité moyennement forte, habituellement difficile à déterminer par pHmétrie. De plus, comme il fallait s'y attendre, le coefficient de corrélation entre β_{12} et ε est élevé, ce qui augmente les écarts-types sur ces valeurs: il faudrait logiquement fixer l'une de ces valeurs, par exemple β_{12} qui peut être obtenu avec une bonne précision (3) par neutralisation de HOCH₂PO₃H₂ seul. La constante β_{22} relative à l'acidité moyennement forte de ClCH₂PO₃H₂, bien qu'obtenue lors de l'affinement, n'a pas été retenue car le 3 σ_1 correspondant était trop important.

L'erreur 3 σ_i sur les concentrations du mélange est sensiblement constante et voisine de 1,5.10⁻⁵: on peut donc espérer trouver une valeur inconnue supérieure ou égale à celle-ci, dans ce cas elle représenterait un pourcentage de 0,7% environ. En travaillant dans une zone suffisamment restreinte où la contribution de l'impureté est maximale et en fixant la valeur de la constante d'acidité correspondante on améliorerait encore cette limite.

La "valeur attendue" pour H_i^0 , qui a été calculée à partir des H_i^0 relatifs aux composés seuls, a moins de signification étant donné qu'elle est peu reproductible chacun de ces H_i^0 étant respectivement entaché de 3 σ_i élevé.

La valeur $H_i^0 = 10^{-5}$ n'est pas surprenante, l'impureté acide correspondante provient du mode d'obtention des acides (voir partie expérimentale), les sels $C1CH_2PO_3HNa$ et $HOCH_2PO_3HNa$ peuvent être légèrement souillés par un sel neutre qui par échange d'ions libère une petite quantité d'acide fort. Le milieu support peut également fournir une faible quantité de H⁺. Mais une autre éventualité est envisageable: la présence d'une impureté plus acide que $C1CH_2PO_3H_2$ qui, vu sa faible concentration est presque totalement dissociée et se comporte donc comme un acide fort. Toutefois il est difficile d'être catégorique car la limite de détection est atteinte.

2.4. ETUDES EN SYSTEME OUVERT: INFLUENCE DU CARBONATE SUR LES CONSTANTES DE STABILITE DES ACIDES N-ALKYLAMINOMETHYLPHOSPHONIQUES

Toutes les manipulations relatives aux acides phosphoniques ont été effectuées de manière classique, avec passage d'un courant d'azote au dessus de la solution. Ceci évite la dissolution du CO₂ extérieur mais présente l'inconvénient d'entraîner celui formé en solution, donc de faire varier la concentration totale en carbonate. Il est donc intéressant de voir si dans ces conditions le carbonate influe sur les courbes de dosage et si les éléments proposés au paragraphe 2.1 sont utilisables. De plus, comme un grand nombre de courbes de neutralisation ont été exploitées en affinant sur le volume, nous examinerons rapidement le rôle de la pondération sur les résultats en vue de savoir si ces valeurs antérieures peuvent être conservées.

Dans ce paragraphe, l'affinement est essentiellement utilisé pour obtenir les constantes de stabilité des acides; les concentrations totales, au même titre que le produit ionique de l'eau... seront considérés comme paramètres secondaires. Les conclusions, tirées à partir de moyennes de résultats, ne seront évidemment valables que pour ces exemples particuliers ou d'autres s'en approchant.

2.4.a. Partie expérimentale

Pour avoir une idée des comportements moyens du carbonate et de la pondération, douze courbes de neutralisation de quatre acides différents

- 41 -

(acides N-méthylaminométhylphosphonique, NN-diméthylaminométhylphosphonique, N-éthylaminométhylphosphonique, NN-diéthylaminométhylphosphonique) sont utilisées à raison de trois courbes par composé. Pour cela des solutions de ces acides $(v_o = 50,00 \text{ cm}^3)$ en milieu KNO₃ 0,100 M sont neutralisées par la potasse, à une température de 25°C ± 0,05°C et avec passage d'un courant d'azote au-dessus de la solution. L'allure d'une courbe type est représentée par la figure 4. La base forte est ajoutée avec une microburette de 1 cm³, le volume pouvant être lu à 0,002 cm³ près; un pHmètre "RADIOMETER PHM 64" permet une résolution de 0,001 unité de pH. La chaîne de mesure, constituée d'une électrode de verre et d'une électrode de référence au calomel, est standardisée à l'aide des tampons phtalate (pH(S) = 4,008) et borax (pH(S) = 9,180); dans ces conditions la pente de l'électrode est fixée à 1 dans les calculs.



- 42 -

Le terme ε , proche alors de log γ_H , est déterminé pour le même couple d'électrodes, à partir d'un dosage acide fort-base forte, on obtient:

$$\varepsilon = -0,077 \pm 0,001$$

soit

La potasse est dosée par le phtalate acide de potassium, le titre total $H_x^o = -[K^+]_T = -0,1006 \pm 0,001$, qui seul reste constant, est retenu pour les calculs ultérieurs

2.4.b. Résultats et discussion

Dans ce paragraphe, pour un affinement donné, les valeurs des paramètres et des incertitudes (3 σ_i) portées dans les tableaux IV et V sont les moyennes des résultats relatifs à chacune des douze courbes de neutralisation.

Libérons nous d'abord du rôle de la pondération. D'après la résolution de l'appareillage (pHmètre, burette) la pondération correcte correspond à $\sigma_{ov}/\sigma_{oy} = 1$. Le tableau IV permet de comparer les valeurs moyennes des résultats obtenus avec $\sigma_{ov}/\sigma_{oy} = 1$ ainsi qu'avec les poids extrêmes ($\sigma_{ov} = 1$, $\sigma_{oy} = 0$) et ($\sigma_{ov} = 0$, $\sigma_{oy} = 1$), dans le cas d'un affinement typique de C_1^0 , β_{11} , β_{12} du protolyte initial ainsi que de la concentration du carbonate ajouté.

Il a été vérifié à l'aide de tous les affinements décrits par la suite (voir tableau V), que la pondération influait toujours de la même façon sur les résultats, principalement en ce qui concerne les domaines d'incertitude.

Les conclusions confirment celles du paragraphe précédent, à savoir que l'affinement sur le pH (σ_{ov} = 0) défavorise particulièrement les constantes de stabilité. Les résultats des affinements sur le volume et sur la distance du point expérimental à la courbe calculée (σ_{ov}/σ_{oy} = 1) sont presque identiques ce qui justifie, dans ce cas, l'utilisation de l'affinement sur v_c pour l'obtention des constantes de stabilité. Pour simplifier, la suite de l'exposé sera donc basé sur les résultats obtenus avec des poids W_n = 1.

Les calculs sont maintenant menés en utilisant différentes stratégies de complexité variable, certaines d'entre elles rejoignant les méthodes habituelles de détermination des constantes d'acidité. Les en-têtes des colonnes du tableau V décrivent les expressions utilisées ainsi que les conditions du calcul: celles-ci diffèrent principalement dans les procédés utilisés pour tenir compte du carbonate et dans le nombre de paramètres obtenus. Seules les valeurs affinées sont affectées de trois fois leur écart-type.

- 43 -

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
TABLEAU IV: Influence de la pondération						
$H_{\mathbf{x}}^{\circ} = [K^{\dagger}]_{\mathbf{T}} = -0,1006$						
€ = −	$\varepsilon = -0,077$					
H ₂ CO ₃ :	$\log \beta_{1} = 9,78$; log	$\beta_2 = 15,9$				
Nombre	de points moyen par	courbe: 38				
	Affinement sur le pH	Affinement pondéré	Affinement sur le volume			
	$\sigma_{\rm oy} = 1$, $\sigma_{\rm ov} = 0$	$\sigma_{oy} = \sigma_{ov} = 1$	$\sigma_{ov} = 1$, $\sigma_{oy} = 0$			
C ^o (±3σ _i)	2,990(±0,009).10 ⁻³	3,002(±0,006).10 ⁻³	3,002(±0,007).10 ⁻³			
$\log \beta_{11} (\pm 3\sigma_i)$	11,181(±0,064)	11,147(±0,016)	11,149(±0,013)			
$\log k_{12} = \log \beta_{11} (\pm 3\sigma_i)$	5,271(±0,005)	5,2 7 5(±0,002)	5,275(±0,002)			
carbonate ajouté (±3ơ _i)	$2,3(\pm 0,3).10^{-3}$	$1,9(\pm 0,2).10^{-3}$	$1,9(\pm 0,2).10^{-3}$			
log K _w (±3σ _i)	-13,843(±0,023)	-13,843(±0,005)	-13,843(±0,003)			
écart-type σ	4,1.10 ⁻³	0,67.10 ⁻³	0,85.10 ⁻³			

Nous ne détaillerons ici que le mode d'obtention des paramètres lorsque la concentration du carbonate est supposée différente dans les deux zones tampon (tableau V, colonne l). Le calcul est conduit de manière particulière à partir de l'expression (I.7):

- tout d'abord il faut choisir le volume v^* (ou le pH^{*}) pour lequel la discontinuité dans le comportement du carbonate est la plus probable. Ce choix est guidé en effectuant différents affinements avec des v^* différents: le tracé de $v^* = f(écart-type \sigma_v)$ présente un minimum pour le volume v^* le plus favorable. Nous obtenons $v^* = 1,47$ cm³ qui est légèrement inférieur au volume équivalent (v 1,52 cm³), le pH^{*} correspondant est voisin de 6,9, ce qui d'ailleurs nous facilitera la tâche lors de l'étude des complexes (voir chapitre V).

- un affinement global de C_1^0 , β_{11} , k_{12} , C_{x1}^* , C_{x2}^* et K_w montre une corrélation importante entre C_1^0 , C_{x1}^* , C_{x2}^* et K_w qui gène la convergence. Cet inconvénient ne peut être évité dans le cas présent car la précision des

données expérimentales est insuffisante: il faudrait travailler avec des volumes de la qualité de ceux du paragraphe 2.3 ($\sigma_v # 3.10^{-4} \text{ cm}^3$). Une solution consisterait à fixer K_w qui est calculable dans une autre manipulation (neutralisation d'un acide fort par une base forte). Nous préférons utiliser une technique différente. Nous séparons les paramètres fortement corrélés en deux groupes: en partant des valeurs obtenues lorsque la concentration du carbonate est supposée constante (tableau V, colonne 4) nous affinons alternativement (C_1^0 , C_{x1}^* , C_{x2}^*) et (β_{11} , k_{12} , K_w) jusqu'à convergence. La valeur la plus probable de K_w est ainsi obtenue, elle est d'ailleurs très proche de la valeur attendue; celle-ci est alors fixée dans l'affinement des autres paramètres C_1^0 , β_{11} , k_{12} , C_{x1}^* , C_{x2}^* .

L'examen de l'ensemble des résultats montre dans tous les cas que la prise en compte du carbonate réduit l'écart-type σ_v , traduisant une nette amélioration de l'interprétation des données (voir Fig. 5). D'après ce qui a été dit au paragraphe 2.1.b il est normal de trouver dans la zone la plus acide (v < v) une concentration en carbonate C_{x1}^{*} inférieure à celle obtenue dans la seconde (tableau V, 1); le courant d'azote n'y déplace pas totalement l'équilibre $H_2CO_3 \neq CO_2(g) + H_2O$. Pour des concentrations faibles en carbonate, pour des temps courts nécessaires à une manipulation et lorsque le domaine de ph recouvre en partie le log k, de H2CO3 (6,1), il subsiste donc une certaine quantité de carbonate. Nous pouvons retenir les résultats de ce type de calcul, car bien qu'il augmente légèrement l'écart-type, il est plus satisfaisant d'un point de vue chimique. L'utilisation d'une loi empirique (I.8) de dégagement de CO, (tableau V, 2), bien qu'imparfaite, traduit le même phénomène, les résultats se rapprochant assez des précédents. L'affinement des constantes de stabilité de H_2CO_3 , à C_x^o constant, (tableau V, 3) en donne des estimations grossières qui recoupent les valeurs attendues: un glissement de celles-ci est cependant observable ce qui est une manière de traduire la variation du comportement du carbonate. Lorsque la concentration en carbonate est supposée constante (tableau V, 4), les résultats commencent à s'écarter des précédents, mais ils sont encore très acceptables malgré un C_x^{o} manifestement trop important.

Intéressons nous maintenant aux constantes β_{11} et $k_{12} = \beta_{12}/\beta_{11}$ dont la figure 5 décrit l'évolution. Lorsqu'il est tenu compte du carbonate, les valeurs diffèrent très peu, au plus de quelques millièmes. Les méthodes plus classiques (tableau V, 5. 6. 7 ou Fig. 5, 5.6.7) où le carbonate est négligé, puis K_w fixé... font dévier d'une façon importante les constantes de stabilité. Ceci est particulièrement net en milieu basique: suivant l'hypothèse de calcul, log β_{11} fluctue entre 11,067 et 11,205, soit un domaine de 0,14 unité!

TABI	LEAU V: Influence du type d	'affinement		
	$\sigma_{ov} = 1 , \sigma_{oy} =$ $H_{x}^{o} = -[K^{\dagger}]_{T} = -0, 10$ $\overline{H_{x}^{o}} = -[K^{\dagger}]_{T} + C_{x}^{o} =$ $\varepsilon = -0,077$ Nombre moyen de po	0 06 (① ② ③ ④) -0,0987 (⑤ ⑥ ⑦) ints par courbe: 38		
ander ander der Konsteinen Angeste einen geschen Angeste		0	0	3
Solution initiale	$\begin{bmatrix} C_1^0 & (\pm 3\sigma_1) \\ \log \beta_{11} & (\pm 3\sigma_1) \\ \log k_{12} & (\pm 3\sigma_1) \end{bmatrix}$	3,010(±0,015)10 ⁻³ 11,140(±0,010) 5,278(±0,004)	3,022(±0,005)10 ⁻³ 11,133(±0,013) 5,2/9(±0,002)	3,012(±0,015)10 ⁻³ 11,138(±0,017) 5,277(±0,003)
Solution ajoutée	Base forte H_x^o carbonate C_x^o (±3 σ_i) carbonate C_{x1}^* (±3 σ_i)	-0,1006 0 $1,6 (\pm 0,6)10^{-3}$ $2,0 (\pm 0,3)10^{-3}$	-0,1006 1,4 (±0,2)10 ⁻³ 0	-0,1006 1,6 (±0,5)10 ⁻³ 0
	$\begin{bmatrix} c_{12}c_{13}c_{13} \\ log \beta_1 \\ log \beta_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{12}c_{13}c_{13} \\ t_{12}c_{13}c_{13} \\ t_{12}c_{13}c_{13} \end{bmatrix}$	9,78	9,78 15,9	9,6 (±0,3) 15,8 (±0,4)
	log K _w (±3ơ _i)	-13,848*	-13,839 (±0,004)	-13,840 (±0,005)
	écart-type σ v	1,00.10 ⁻³ cm ³	0,99.10 ⁻³ cm ³	$0,74.10^{-3}$ cm ³

① Concentration en carbonate différente dans les deux zones tampons, expression (I.7)
 Volume de réactif où se produit la discontinuité v^{*}= 1,47 , pH^{*} = 6,9
 (*) 30₁ n'a pas de signification, car log K_u provient d'un affinement alterné

2 Concentration en carbonate variant suivant une loi empirique, expression (I.8)

(3) Concentration en carbonate C_x^{o} constante: affinement des constantes de stabilité de H_2^{CO}

(4) Concentration en carbonate C_x^o constante

(5) Concentration en carbonate supposée nulle, la concentration en base forte est fixée à une valeur moyenne $\overline{H_x^0} = -0,1006 + C_x^0$ (C_x^0 étant la valeur obtenue en (4))

6 K, fixé

⑦ Fixation de la concentration totale de l'acide à étudier C₁⁰ déterminée par la méthode des trois tangentes

۷	<u>(</u>)	6	0	
3,002(±0,007)10 ⁻³ 11,149(±0,013) 5,275(±0,002)	3,002(±0,008)10 ⁻³ 11,067(±0,026) 5,291(±0,005)	3,013(±0,017)10 ⁻³ 11,205(±0,025) 5,296(±0,012)	$3,002.10^{-3}$ 11,190(±0,015) 5,292(±0,010)	
-0, 1006	-0,0987	-0,0987	-0,0987	
$1,9 (\pm 0,2) 10^{-3}$	0	0	0	
Ο	0	0	0	
0	0	0	0	
9,78	0	0	0	
15,9	0	0	0	
-13,843 (±0,003)	-13,845 (±0,012)	-13,794	-13, 794	
0,85.10 ⁻³ cm ³	3,9.10 ⁻³ cm ³	8,6.10 ⁻³ cm ³	9,0.10 ⁻³ cm ³	

avec affinement de C_1^0 , β_{11} , k_{12} , K_w

réduction du nombre de paramètres à affiner





- Rayon du cercle = 30

- La numérotation se réfère aux en-têtes du tableau V

L'introduction de la valeur théorique $\varepsilon = -\log \gamma_H$ aurait fait dériver encore plus les constantes d'acidité. Les valeurs de log k₁₂ sont plus cohérentes puisque le milieu est mieux tamponné, d'où une influence moindre des autres paramètres.

Avec ces méthodes classiques, l'écart-type 3 σ_i sur les constantes de stabilité est moins significatif car il ne tient pas compte des omissions ou des erreurs introduites par les paramètres fixés. L'écart-type global σ_v indique d'ailleurs que l'interprétation est de moins en moins bonne lorsque le nombre de paramètres fixés croît (Fig. 5). Les considérations précédentes expliquent les divergences constatées dans la bibliographie: les constantes d'acidité calculées sans précautions vont dépendre fortement des conditions expérimentales locales (présence de carbonate, non vérification de la réponse des électrodes ou autre erreur systématique) et ne seront donc valables qu'à un moment donné, pour un réactif donné... La méthode que nous proposons, en tenant compte d'un maximum de paramètres, aboutit à des constantes de stabilité réellement reproductibles. Nous l'avons vérifié pour l'acide aminométhylphosphonique (NH₂CH₂PO₃H₂) qui a été étudié à cinq périodes différentes, de 1968 à 1972, avec électrodes et réactifs différents: la reproductibilité entre les log β_{11} et log k₁₂-que l'on peut chiffrer par le calcul de l'écart-type existant entre ces valeurs- est excellente puisqu'elle est de 0,005 unité sur log β (ce qui correspond à la résolution de l'appareil utilisé!).

Pour conclure ce paragraphe, nous pouvons dire que les objectifs que nous nous étions fixés sont atteints. Il est possible d'utiliser les manipulations effectuées sous courant d'azote. Les observations précédentes guident alors nos stratégies futures. Lorsque la concentration en carbonate est faible (inférieure à 1%) nous la maintiendrons constante (C_x^o). Lorsque $C_x^o > 1\%$, nous utilisons la technique qui suppose une discontinuité $(\ddot{C}_{x1}^{*} \neq C_{x2}^{*})$: les acides phosphoniques s'y prètent particulièrement bien car leurs acidités sont nettement distinctes. Nous fixons alors K_w ou le rapport C_{x1}^*/C_{x2}^* qui peut être connu pour des acides de force équivalente. Signalons qu'il est également possible de fixer C_{x1}^* ou C_{x2}^* dans les calculs: par exemple dans le traitement des données d'un dosage acide fort-base forte, il est facile de fixer $C_{x1}^* = 0$ tant que le pH est suffisamment acide, etc... Cette technique n'est pas parfaite mais semble la plus logique à défaut de moyens plus rigoureux. Une série de manipulations comparatives, en milieu fermé (voir paragraphes 2.2 et 2.3) et en milieu ouvert avec passage d'un courant d'azote, mais avec des données plus précises, est actuellement en cours. Les premières constatations semblent valider cette méthode de travail: le nombre de résultats est encore insuffisant pour en tirer des enseignements définitifs.

- 49 -



ANNEXE I

1		ć.	'BEGIN'	COMMENT!	DOSAGES ACIDE BASE
2				• • • • •	PROBLEME DES EQUILIBRES LIQUIDE GAZ
3		t		r	GENERAL ISATION AU CAS DES MELANGEST
4	. :	:	TTFGE	R' LIJIKIL	.N.Q.R.T.NBINC, ND, NP, NB1, NBT, NBX, NVA, TN, ECR, IMP, REMISEL
5)	TREAT	4L. YO. VO. VF	R.HI.HO.CXI.CX2.RTKP,H.HH.HI.HX.PH.E.EJA.EJB.P.KW.
6	់រ	1 - L	50V, 50Y	. SDY . SDV . SL	UM, SOM, S, SSI, SSX, W, DV, DY, DR, DNDH, CFC, DFX, DFI, DVH, DVDY,
7	1	:	PHLIJAH	JSH, DPH, G	, NUC, DFC, RC, NU, DE, VC;
.8	. I	:	TINTEGE	RI TARRAYI	CO(/]:20/)+[N(/0:80/);
9.	I	2	TOEAL !!	PROCEDUREI	DATA(IN);"INTEGER""ARRAY"IN; "FORTRAN";
10	1	1	TN(207)	t=0 i	
- L1, -	1	8 ° 1	*READ!(105+L1)*F0P	R'1 #= [* STEP * [* UNT [L * 20*DO* (CO(/]/)) ;
12		t.	LITTEOP	4AT! (20A4);	1
13		8	*WRITE*	(108, L1) "F	nR'1:=1'STEP'1'UNTIL'20'D0'(CO(/1/));
14	_ 1	٤.,	MI +=1/L	1(10);	
15	1	L	+ DEAD + (105+12)10+	NO, NB1, NB, NBX, NC, TN, VD, VG, VR, 1HP1
16	1	1	1211500	4AT (71,3F)	•••••••••
17	-1	:	NRT I #NB	1+48X141=Hi	D+NB+NRT+12;
18	1	8	TREGINT	'INTEGER'	ARRAY' AFF(/1+N/);
19	. 1	ŀ	PREGINE	ARRAY! V.	, Y(/(:NP/), B](/1:ND+(:10/), BX(/):NB+(:10/),
20	. 1	5	C1+11+J	1,EI,F1,S1,	, SJI, SJJI (/ I IND/),
21	. 1	ŧ	CX+HX+1	XIEXIEXISX.	, SJX, SJJX(/IINB/);
22	1	1	H. 80.7.	DF DULZINA	/),MAT(//1N//IN/);
27	1	B	-ISWITCH	• AIGI=ETI	•FT2+FT3,FT4+ET5+ET6+ET7+ET8+FT9+ET10+ET11+ET12+
24		2	FT13+FT		ANT N W M CON INDY.
25			PROCED	URE RESAL	
25	. 1	2	VALIE	N; "INTLGER"	THE REAL SUME ARRAT MATEY WE
21	1	1	TLASFI T	1327	N K
20			* 10 D N *		
24	1		• A GRAY •		
3110				=1'51 <u>6</u> 0'}''	INTIC NTHERE IT ACTIVITY ACTIVITYA ACTIVITYA ACTIVAACTIVAACTIVAACTIVAACTIVA
70				INTER SECTOR	A A MARTINE A ADDA ADECIMA
36			- FURT	JI=1 'JILP TID(/)/) I	AND F ADD / MAT// L.J./////ADD///THENT/REGINT
34		•	BIG:=HA	T(/J,J/):K	
35			TIETARS	(31G)=0'TH	FU! 'GOTO'IMP:
35			R(/K/):	= TRUE : P(/K/)1=[1
37		1	01/8/11	=1/BIG;MAT	(/K+K/):=01
38	1	1	*****	THEN	TO+C1:
39.		:	FOR J	1=1 'STEP'	I 'UNTIL' K-I 'DO' 'BEGIN'
40	1	Ľ	P(/J/):	≈!1∆ TL/J≠K/) ist="TFTR(/J/)"THEN+ 1 "ELSE! -1:
41	· 1	8	01/3/11	=S#HAT(/J+I	K/)*Q(/K/);
42	1	B	HATEZJ	K/)=0;*ENr	n*;
43	. 1		CITT	K=4'THEN**(GOTO'C2;
44	·	1	FORIJI	=K+1'STEP!	I HINT IL INIDON BEGINI
45	<u> </u>	L	S1=11F1	R(/J/)'THE	NY-LYELSEY LI
46	, i 4	r -	P(/J/):	=S#MAT{/K.	.1/);
47	1	₿j÷.	0(/J/):	=-HAT(/K.J.	/)+Q(/K/);
48	. 1		HAT(/K.	JZ) # =0; *EN	
49		B	COLIFOR	JITISTEP	*! 'UNIIL'N'UN'
50		5	FOR KI	=J'STEP'I'I	INTIL'N'DOT BEGIN'
			14.6 T (/ .] +	K/)+=MA1(/.	J+K/1+P(/J/1=J(/K/);
5.3			MAT		
54		5 · `		U/JI=7A1(/. 	
5.				=1*516,011	THE FERTING THAT I AND THAT THE TANK AND THE
55			6041-00		· / / / · · · · · · · · · · · · · · · ·
54		6		0 T W V Z 1 Z 1 F T	17J775 CNU *
57			······		
57			+=03+ 11	-14-11 TSTE	PT TUTILLT N TUUT
50			-91491([3112004	シントビンスロイズト マントビンスロイズ	//////////////////////////////////////
60 1	· · •		1, 1 F T UKM D 1 1 H D A / /	041 (5590221) Nation	
61	•		0.01.000//		
62	¥.		0780.4400 0780.4400	44347378886 (/d=9/3+44	2/1//10/217 2/2///
63	•		C/1:-00/	///=/////////	
14			0x21=004	/1-7/1:=80	///////
65	1		HX1=901/	N=6/)1=8(/	(1-6/);



H1 #=B0(/N-5/):=B(/H-5/); 66 ÷ 1 KWI=RO(/N-4/)I=B(/N-4/); FI=B0(/N-3/)I=B(/N-3/); 67 64 P:=B0(/N-2/):=B(/N-2/); 69 - **t** F.IA: = A0(/N-1/):= A(/N-1/); 70 12. 71 F 10 += BO(/1/) += B(/11/) + .1. *WRITE*(108,E1)NP.VO.81,AFF(/N-11/),NC.82.AFF(/N-10/),RTKP.AFF(/N-9/). 72 1 CY1+AFF(/N-8/)+CX2+AFF(/N-7/)+HX+AFF(/N-6/)+H1+AFF(/N-5/)+KW+AFF(/N-4/)+ F+AFF(/N-3/)+D+AFF(/N-2/)+EJA+AFF(/N-1/)+EJB+AFF(/N/)+ 73 1. 74 * FILIFORHAT' (///X, INOMBRE DE POINTS', 10X, 13/X, 75 1 'VOLUME INITIAL'+9X+E8+3//X+ ' BETA I CARB '+4X+E15+5+15+' 76 NBRE H LIES+,15/X. 77 * BETA 2 CARB *+4X+E15+5+15/X+ 78 2 IZRT*KP +,4X,E15.5,15/X. 79 CARBONATE 1 1,4X,E15.5,15/X, AD. 1 " CARBONATE 2 ".4X.E15.5.15/X. 81 'CONC DU REACTIE FORT',4X,E15.5,15/X. 82 1 *CONC FORTE INITIALE', 5X, E15.5, 15/X. 83 1 *CSTE MIXTE DE L EAU*,5X,E15,5,15/X+ *DECALAGE DE ZERO* +8X,E15,5,15/X R 4 +8X+E15+5+15/X+ 35 *PENTE DES ELECTRODES +, 4X, E15, 5, 15/X, 86 ' INNCTION ACIDE', IOX, E15.5.157X. 87 INNCTION BASIQUE ',5X+E15+5+15); 88 *WRITF*(108+E2); 89 FORMAT' (///X. + CARACTERISTIQUES DE LA SOLUTION INITIALE'/41(++ +)); 90 . 91 1 .=01 . 2 FOR! IN=1 'STEP' I 'UNTIL' ND 'DO' 'BEGIN' 92 1 90EA5+(105+L4)41(/1/)+J1(/1/)+C1(/1/)+AFF(/NBT+1/)+ 93 2 1.41 "FORMAT" (21,E+0,1); 94 2 ₫÷. WRITF+(108,E3)1,C1(/1/),AFF(/NBT+1/),N1(/1/); 05 F3: FORMAT' (//X, 'CONC DF L ESPECE', 14, 6X, E15+5, 15/X, 96 +NB&F_DE_H_LES',16//); BO(/NBT+1/);=B(/NBT+1/);=C1(/1/); 97 98 99 "FOR . JI=1 'STEP' I 'UNTIL' JI(/1/) 'DO' 'BEGIN' 1 100 Li=L+I; *READ*(105+L5)81(/1,J/),AFF(/L/); 101 LSI *FORMAT* (E+0+1): 102 103 R0(/L/):=9(/L/):=R1(/1,J/); WRITE+(108+E4) J+B1(/1+J/), AFF(/L/); 104 F41 "FORMAT" (20X, "BFTA", 13, F15, 4, 5X, 13); 105 1 106 TEND : TEND : : 1 107 +WRITE+(108,E5); .8 FREIFORMAT'(///X++CARACTERISTIQUES DE LA SOLUTION AJOUTEE'/40(**')): 108 . 3 FOR! II=1 'STEP' | 'UNTIL' NB 'DO' 'BEGIN' 109 . 1 +QEAD+(105+L4)HX(/1/)+JX(/1/)+CX(/1/)+AFF(/NBT+ND+1/); 110 *WRITF*(109,E3)1+CX(/1/)+AFF(/NBT+ND+1/)+NX(/1/)+ 111 BO(/NBT+ND+1/):=B(/NBT+ND+1/):=CX(/1/); 112 FOR' JI=1 'STEP' | 'UNTIL' JX(/1/) '00' 'BEGIN' 113 114 11=1+11 115 +0EAD+(105+L5)8X(/1,J/)+AFF(/L/); BO(/1/):=B(/L/):=BX(/1+J/): 115 +WRITE+(109,E4) J, RY(/1,J/), AFF(/L/); 117 1 FIND : 'FND' 118 'FND';'FND'; nva:=0;'FOR' [i=1 'STEP' | 'UNTIL' N 'D0' NVA:=NVA+AFF(/I/); 'FOR' ji=1 'STEP' | 'UNTIL' NP 'D0' 'BEGIN' 119 120 V(/J/):=DATA(IN):V(/J/):=DATA(IN); 121 122 FNDI 1.2.3 RFO: 124 *#EAD*(105+L6)SOV,SOY; I.KITFORHATT(2F+3)1 125 1WRITF (108, E6) SOV, SOY: 126 EKI FORMAT'LIHI, SIGMA V 1. F9.4.5X. SIGMA Y 1. F9.4); 127 128 T1=01 129 RFI 1 130 REMISEIS0: SUMI=SOMI=SDVI=SDVI=0; 131 132 Ti=T+1: "FOR! [:=! 'STEP' : 'UNTIL' NVA 'DO' 'BEGIN'-Z(/1/)!=0: 133 FOR JIT STEP I UNTIL' NVA 'DO' HAT(/1+J/) =0: 134 135 1611011 "IF' IMP=1 'OR' T=TN 'THEN' 'WRITE'(108,E7); 136 F-1+FOPHAT'(////.3X, 'PH,F',AX, '-LOGH',5X, 'V',7X, 'W',7X, '(RESIDU',3X. 137 +v-vc+,5X, 'Y-YC)1000'+/,64(!*!)/); 138 +FORT JI=1 'STEP' I 'UNTIL' NP 'DO' 'BEGIN' 139 FOOMENTY CONCENTRATION FN H & PARTIR DU POTENTIEL: 140 ₽41+=PH:=€+P+Y(/J/); 141 RFT:JAH:=EJA+EXP(-PH/HL);JRH:=EJB+K#+EXP(PH/ML); 142 143 DOH:=(PH)-PH+JAH+JBH)/(I+JAH/HL+JBH/ML); PHI=PH+OPH: 11F' ARS(DPH)> 1F'-5 'THEN' 'GOTO' RET! 144 HITERP(-PH/ML); TOUTTENTT NORE HOVEN DE H LIES AU CARBONATE 145 146 DERIVEEI 147 `qi]=37V0+(VC-V(/J/))/(VC+V(/J/)); 143 1460;=44*81+2*4+4*(1+0)*80; 149 DFC:=1+H+81+H+4+(1+6)+82: 150 RC1=NUC/DEC;

- 52 -

151 DNDH:=(4+H+H+(1+G)+B2+H+B1)/DEC-RC+RC; 152 COMMENT ! NORES HOYENS DE H LIES AUX ACIDES FONCTIONS ANNEXES: 153 SSX1=SS11=0; . 154 FOR! LISTEP! I 'UNTIL' NB 'DO' 'BEGIN' . SX(/L/):=SJX(/L/):=SJJX(/L/):=9:HH:=1: +FOR+ 1:=1 *STEP+ I *UNITL+ JX(/L/) *D0* *BEGIN* HH:=HH+H: 155 1 156 1 157 Sx(/L/):=SX(/L/)+Bx(/L,1/)+HH; . 158 SJX(/L/):=SJX(/L/)+1+BX(/L+1/)+HH1 159 SJJX(/L/):=SJJX(/L/)+I+I+BX(/L+1/)+HH; 160 "END": FX(/L/):=SJX(/L/)/(1+SX(/L/)); 161 162 SSX:=SSX+(NX(/L/)=FX(/L/))*CX(/L/); 163 1 END 11 t 164 FOR LI = I 'STEP' I 'UNTIL' ND 'DO' 'BEGIN' 1 SI(/L/):=SJ1(/L/):=SJ1(/L/):=O:HH:=1; 'FOR' 1:=1 'STEP' : 'UNT1' J1(/L/) 'DO' 'BEGIN' HH:=HH#H: 165 t 166 167 S1(/L/)==SI(/L/)+R1(/L+1/)+HH; \$J1(/L/):=SJ1(/L/)+T*B1(/L,T/)*HH; 168 169 SJJ1(/L/):=SJJ1(/L/)+1+1+R1(/L+1/)+HH; 170 'END'I 171 F1(/L/):=SJ1(/L/)/(1+S1(/L/)); 172 SSI1=SSI+(N1(/L/)=F1(/U/))+C1(/L/); 173 FND: 174 "COHMENT" CALCUL DU VOLUME DE REACTIF; 175 NUI=HI+SSI-H+KW/H: 176 DEI=-HX-SSX+H-KW/H; 177 TF' V(/J/) VR THEN' BEGIN' 178 DFI=DE-CXI*(NC-RC); 179 VCI=VO*NU/DE;DFCI=DNDH+VC+CXI; FLSE' BEGIN 180 FND NUI=NU+VR+(CX1-CX2)+(NC-RC)/V01 181 . DET=DE-CX2+(NC-RC): 182 1 VCI=VO+NU/DE;DFCI=DNOH+(VR+(CXI-CX2)+VC+CX2); 183 184 *END*1 185 DVI=V(/J/)-VCI *COMMENT' BLOC DE CALCUL DES DERIVEES DEI 186 187 DFI:=DFX:=0; FOR I I= I 'STEP' I 'UNTIL' ND 'DO' 'BEGIN' 188 E1(/1/):=-V0+C1(/1/)/(1+51(/1/))/DE; 189 190 DF1:=DF1+V0+C1(/1/)+(SJJ1(/1/)/(1+S1(/1/))+F1(/1/)+F1(/1/)); 191 FNDI FOR ! II=1 'STEP' I 'UNTIL' NB 'DO' 'BEGIN' 192 193 Ex(/1/):==VC+CX(/1/)/(1+SX(/1/))/DE; 1 194 DFX+=DFX+VC+CX(/1/)+(SJJX(/1/)/(1+SX(/1/))-FX(/1/)+FX(/1/)); 1 195 151011 196 Ri=LI=NI FOR OIT ISTEPT I UNTIL' NO 'DO' 'BEGIN' HHITI 197 198 199 FOR' II=1 'STEP' I 'UNTIL' J1(/0/) 'DO' 'BEGIN' HHI=HH+H; Li=L+I: *1F* AFF(/L/)=1 'THEN' 'BEGIN' RI=R+1; 200 D^P(/P/):=E1(/0/)+HH+B1(/0,1/)+(1-F1(/0/)); 201 "FND', "FND'; "END'; "FOR' DI=1 'STEP' | 'UNTIL' NB 'DO' 'BEGIN' HHI=1; 202 203 +FOR+ I=1 'STEP' I 'UNTIL' JX(/Q/) 'DO' 'BEGIN' HHI=HH+H; 204 205 ti≈L+1; 206 !!F! AFF(/L/)=! 'THFN! 'BEGIN' R!=R+!; DF(/R/):=EX(/0/)+HH+8x(/Q,1/)+(1-FX(/Q/)); 207 FND+1'END'1'END'1 FOR+ 1=1 'STEP' 1 'UNTIL' ND 'DO' 208 209 +IF+ AFF(/NBT+I/)=1 'THEN+ 'BEGIN' RI=R+1; 210 211 DF(/P/):=V0+C1(/1/)+(N1(/1/)-F1(/1/))/DE; 212 +END+1 'FOR' 1:=1 'STEP' : 'UNTIL' NB 'DO'
'IF' AFF(/N3T+ND+1/)=1 'THEN' 'BEGIN' RI=R+1; 213 214 DF(/R/):=VC+CX(/1/)+(NX(/1/)-FX(/1/))/DE: 215 216 IEND : 217 "COMMENT" LES DEUX DERIVERS SUIVANTES NE SONT VALABLES QUE SI CXI=CX21 1 *1F* AFF(/N-11/)=1 *THEN* *BEGIN* P1=R+11 218 1 219 DF(/R/):==VC+B[+Cx]+H+([-RC)/DEC/DF; . 220 1511011 . 221 +IF! AFF(/N=10/)=1 +THFN! !SEGIN! R#=R+1; 222 DF(/R/):=+VC+92*(c+1)+CX1*H+H+(2+RC)/DEC/DE; 223 "END": 224 ITE! AFE(/N-9/)=1 ITHEN! IREGIN! RI=R+1; 225 DF(/R/))==VC+G+CX(+R2+H+H+(2+RC)/DEC/DE: 226 FNDII #IF + AFF(/N-8/)=1 *THEN* *BEGIN* R:=R+1; *IF* V(/J/)<VR *THEN*</pre> 227 228 229 DF(/R/):=VC+CX1+(NC-RC)/DE 'ELSE' DF(/R/):=VR+CX1+(NC-RC)/DE; 230 1 ERO 11 +iF+ AFF(/H-7/)=1 +THEN+ +4EG[N+ R+#R+]; +iF+ V(/J/)>VR +THEN+ 231 232 DF(/R/):=CX2+(VC-VR)+(NC-RC)/DE 'ELSE' DF(/R/):=0; 233 234 FEND 11 .



- 54 -

TIF! AFF(/H-6/)=1 THEN! TREGIN! RI=R+11 235 . 236 DF(/R/):=VC+HX/DE: 237 TEND'I 1 *1F* AFF(/N-5/)=1 *THEN* 'BEGIN' R:=R+11 238 1 239 DF(/R/):=V0+H1/DE: 1 240 "END" t DVHi=(VO+VC)*(H+KW/H)+DFI+DFX+DFCI241 1 DVH:=DVH/(ML+EJA+H-FJB+KW/H)/DE; 242 1 243 DVDY:=P+DVH; ITE AFF(/N-4/)=1 ITHENI BEGIN' RI=R+1: 244 DF(/P/):=KW*(VO+VC)/DE/H+KW*EJB+DVH/H; 245 246 IFND1: *1F* AFF(/N-3/)=1 *THEN* *BEGIN* R1=R+11 247 . DF(/R/):=E+OVH; 248 . 249 +FND+: "IF' AFF(/N-2/)=1 "THEN" "REGIN" RI#R+1; 250 251 DF(/R/):=P+DVH+Y(/J/); 252 +FND+: 253 *1F* AFF(/N-1/)=1 *THEN* *BEGIN* R##R+1; 254 DF(/P/):=EJA+DVH+H: . 255 FNDI 1 *IF* AFF(/N/)=1 *THEN* *REGIN* RI=R+1; 256 1 257 DF(/R/):=EJB+KW+DVH/H; . 258 IENDI: 1 'COMMENT' CALCUL DFS CORRECTIONS & APPORTER AUX PARAMETRES: w1=1/(SOV+SOV+SOY+SOY+DVDY+DVDY); 259 240 261 DRI=DV+SQRT(W); SUM:=SUM+W*DV*DV: 262 *IF* IMP=1 'OR' TETN 'THEN' 'BEGIN' 263 264 DY = -DV/DVDY; 265 +WRITE+(108,E8)Y(/.1/),PH,V(/J/)+W,1000+DR,1000+DV,1000+DY1 266 FAI ! FOPMAT' (F9+4+3F8+3+3F9+3); FNDI 267 FOR ! II=1 'STEP' : 'UNTIL' NVA 'DO' 'BEGIN' 268 Z(/1/):=Z(/1/)+0V+DF(/1/)+W: +FOR+ K:=1 'STEP' I 'UNTIL' NVA 'DO' 269 1 270 . MAT(/1.K/):=MAT(/K.1/):=MAT(/1.K/)+DF(/1/)+DF(/K/)+W; 271 . 8 FRND': 'END': 272 8 SI=SORT(SUH/(NP-NVA)); 273 : IF' THPET 'OR' TETN 'THEN' 274 . 275 +WRITF+(108+E9)VR; F9: 'FOPMAT'(//,X, 'VOLUME DISCONTINUITE', F12+3); 276 RESMI(MAT, NVA, 7, DR, SOM, SING) + 277 1 icoto' BON;SING:'WPITF'(108,E9A); E9A:'FORMAT'(//,X.'MATRICF SINGULIERE');'GOTO' FIN; 278 BON: SOMI = SORT ((SUM-SOM) / (NP-NVA)) ; 280 1 ITF! 281 IMP=1 'OR' T=TN 'THEN' 'BEGIN' 1 +WRITF+(108,E10)5,50M,T: 282 1 EID: FORMATICHI, 5X, 'ECART TYPE 1', E15+5//6X, 283 1 +FCART TYPE 2',E15+5//25X+ +RESULTAT DU CYCLE*,15); 294 285 . +WRITE*(108,E11); 286 1 Fil: 'FORMAT'(/,18x, 'NOUVELLE VALEUR', 3X, '3*EC.TYPE',4X, '10g BFTA',3X,'3*DX/X/2.3',/+69('*')); 287 288 289 'END'I 1 290 Ri=0: . *FOR* I:=1 'STEP' i 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN' DF(/1/):=01 291 1 +1F+ AFF(/1/)=1 +THEN+ +REGIN+ RI=R+1; +1F+ DB(/R/)>10 +THEN+ DB(/R/)=10; 292 293 1 "IF' I=N-6 'OR' I=N-5 'OR' I=N-3 'OR' I=N-1 'OR' I=N 'OR' DR(/R/)>0 294 1 THENT BEGINT 295 1 296 B(/1/):=B(/1/)*(1+DB(/R/)): +ROTO+ VAL; +END+; +(F+ DB(/R/)<+2+3 +THEN+ DB(/R/)==-2+3; 297 298 B(/1/):=B(/1/)*EXP(DB(/R/)); 299 300 VALI B(/1/)*SQRT(MAT(/R+R/)); 301 DF(/1/)= FND I FND' ; 302 *FOR* [:=NBT+1 'STEP' | 'UNTIL' N 'DO! 'BEGIN' 303 "IF' 1<N-4 'AND' ARS(B(/1/))<'E'-10 'AND' AFF(/1/)=1 'THEN' 'BEGIN' 304 BO(/1/)1=0;AFF(/1/)1=0;NVA1=NVA-1;REMISE1=1; 305 FND I FND I 306 "IF' IMP=1 'OR' TETN 'THEN' 'BEGIN' LI=01 307 . 'FOR' JI=1 'STEP' | 'UNTIL' ND 'DO'
'FOR' II=1 'STEP' | 'UNTIL' JI(/J/) 'DO' 'BEGIN' LI=L+II 308 . 309 1 *#RITF*(108,E12)J.T.B(/1/).3*S*DF(/L/).ML*LN(8(/L/)). 310 1 311 3+HL+S+DF(/L/)/B(/1/): 1 F121 'FORMAT' (/X, 'ACIDE', 13/7X, 'BETA', 13, 2816.5, 2810.4) + 312 1 313 TENDT +WRITF+(108+E13); 314 1 FI3: FORMAT'(69('+')//); FOR: JI=1 'STEP' 1 'UNTIL' NB 'DO' +FOR: II=1 'STEP' 1 'UNTIL' JX(/J/) 'DO' 'BEGIN' LI=L+1; 315 . 316 1 317 . *WRITF*(108,F12)J,1,B(/1/),3*S*DF(/L/),HL*LN(B(/L/)), 318 . 319 3+HL+S+DF(/L/)/B(/L/); . 320 FND 1

321 +WRITF+(108,E13)+ FOR TIENBTHI STEPT I TUNTIL' N TOOT BEGINT 322 2 'IF' 1<=NBT+ND 'THEN' 'REGIN' ECRI=1;'GOTO' TEXT: 'END'; 323 TIFT IK=N-12 THENT TBERINT ECRI=21 GOTOT TEXTI 325 326 *FHD * r 1 327 FCR1=1+14-N; 1 TEXT: WRITE' (108, AIG(/ECR/)); 328 ETISIFORHATICHASI CONC OF L ESPECE INITIALE); 329 330 FT2: FORMATICH-, CONC DE L ESPECE AJOUTEE'): 1 ET3: "FORMAT" (IH-+ BETA I CARBONATE"); 331 332 FT4: "FORMAT" (1H-, " BETA 2 CARBONATE"); 333 ETS: FORMATICIH- + GAZ 1/RT+KP 1); 12 FTG: FORMAT' (1H-++ CARB IERE PARTIE *); 334 FT7: FORHAT' (1H-++ CARB 2FME PARTIE ') 1 335 336 ETB: FORMAT'(IH+++ CONC FORTE AJOUTEE'); FT9: 'FORMAT' (IH-, ' CONC FORTE INITIALE') ; 337 . FTID: FORMATICIH-. + CSTE MIXTE DE L EAU!); 338 FT11: FORMAT'(1H-. + DECALAGE DE ZERO'); FT12: FORMAT'(1H-. + PENTE D ELECTRODE'); 339 340 341 FTISHFORMATILIN-. + JONCTION ACIDE); 1); 342 FTIG: FORMATICIH-, JONCTION BASIQUE +WRITF+(108+E14)B(/1/)+3+S+DF(/1/); 343 E14: FORMAT' (30X, F12+5, 5X, '3+EC+TYPE', E11+3); 344 345 FND': FND': ITE REMISE = I 'THEN' 'BEGIN' 'FOR' II= I 'STEP' I 'UNTIL' N 'DO' 346 347 R(/1/):=BO(/1/):T:=0: +FND+1 348 349 1 .= 01 FCR+ 11=1 'STEP' i 'UNTIL' ND 'DO' 'BEGIN' CI(/1/)1=8(/NBT+1/)1 350 +FOR+J:=1+STEP+1+INT1L* J1(/1/) *D0* *BEGIN* L:=L+1:B1(/1+J/):=B(/L/): 351 352 "FND": "END": 353 FOR* 11=1 'STEP' I 'UNTIL' NB 'DO' 'BEGIN' CX(/1/)I=B(/NBT+ND+1/)I 2 +FOR+.1:=1+STEP+1+UNTIL+ JX(/I/) 'DO' 'BEGIN' L:=L+1+BX(/I+J/):=B(/L/); 354 355 FND : FND ; R1:=R(/N-11/);B2:=P(/N-10/);RTKP:=B(/N-9/);CX1:=B(/N-8/); 356 357 CY2:=R(/N-7/);HX:=R(/H-6/);H1:=B(/N-5/);KW:=B(/N-4/); 358 F1=B(/N-3/);P1=B(/H-2/);EJA1=B(/H-1/);EJB1=B(/N/); *IF* T=TN *THEN* *RFGIN* *WRITE*(108,F15); 359 FIS: FORMAT' (5(/), x, 'MATRICE DE CORRRELATION'//); 360 'FOR' li=! 'STEP' I 'UNTIL' NVA 'DO' 'BEGIN' 'FOR' JI=I+I 'STEP' I 'UNTIL' NVA 'DO' 361 362 MAT(/1,J/):=MAT(/1,J/)/SORT(MAT(/1,1/)*MAT(/J,J/)); *WRITF*(108,E16)NVA~1,*FOR* J:=1+1 *STEP*1*UNTIL*NVA*DO* (MAT(/1,J/)); 363 364 365 FIG: FORMAT' (NF8.3): FND 1 366 367 ICCTO: REG: IFND': IF' S/SOM<1.0001 ITHEN' TI=TN-1; 368 369 370 ICOTO RE: t 371 2 FIN: FUDI: 372 +FND+1 373 +FND+

BUS LILLE



CHAPITRE II

DETERMINATION DES CONSTANTES

D'ACIDES MOYENNEMENT FORTS



Les acides phosphoniques ont une acidité moyennement forte, correspondant à une ionisation presque totale: pour les acides aminophosphoniques, cette dissociation est celle du composé protoné

$$> \dot{\mathbf{N}}\mathbf{H} - \mathbf{R} - \mathbf{PO}_{3}\mathbf{H}_{2} \neq > \dot{\mathbf{N}}\mathbf{H} - \mathbf{R} - \mathbf{PO}_{3}\mathbf{H}^{-} + \mathbf{H}^{+} (\mathbf{H}_{3}\mathbf{A}^{+} \neq \mathbf{H}_{2}\mathbf{A} + \mathbf{H}^{+})$$

tandis que pour les autres acides phosphoniques nous avons

$$RPO_{3}H_{2} \neq RPO_{3}H^{-} + H^{+} \qquad (H_{2}A \neq HA^{-} + H^{+})$$

Les méthodes d'étude de ces acides sont marginales et utilisent essentiellement la conductimétrie et la spectrophométrie (35), dans notre cas, la première technique n'est pas envisageable car nous désirons connaître les constantes de stabilité à une force ionique donnée.

Le programme d'affinement précédent n'a pas été utilisé car nous ne disposions pas de suffisamment de données en milieu très acide. De plus, des fluctuations même insignifiantes de certains paramètres (décalage d'origine, pente des électrodes...) entraînent des erreurs importantes, surtout lorsque la concentration du protolyte est faible (cas de neutralisations classiques).

La méthode que nous proposons est basée sur l'optimisation de la précision des mesures et s'applique à la potentiométrie et la spectrophotométrie; la détermination s'effectuant sans moyen de calcul important.

Le principe consiste à comparer, grâce à une technique expérimentale appropriée, deux solutions, de force ionique fixée par addition d'un sel de fond: - l'une d'acide moyennement fort de concentration totale connue

- l'autre d'acide fort dont la concentration [H⁺] peut être connue à tout moment; par dilution de celle-ci on cherche à amener les deux solutions à avoir le même [H⁺]; le calcul de la constante de stabilité est ensuite aisé.

Ce principe sera appliqué aux monoacidités, mais il est généralisable aux polyacidités moyennement fortes.

1. METHODE POTENTIOMETRIQUE

1.1. PARTIE THEORIQUE

Cette méthode a été exclusivement utilisée pour l'étude de la première protonation des acides aminophosphoniques, qui est moyennement forte et distincte des suivantes. Les calculs sont appliqués à ces cas particuliers.

l°/ Soit une première solution contenant l'acide à étudier qui se dissocie selon

$$H_3A^+ \neq H_2A + H^+$$
 $k_3 = \frac{[H_3A]}{[H_2A]h}$

et dont la concentration totale est:

$$C_{A} = [H_{3}A^{\dagger}] + [H_{2}A]$$

Pour obtenir la protonation de l'acide —qui existe initialement sous la forme H_2A —il faut ajouter un acide fort, ici HCl, de concentration totale

 $C_1 = [C1]_1$

La neutralité électrique impose (sans y faire figurer les ions du sel de fond):

$$[H_3A^+] + h_1 = [C1^-]_1$$

2°/ Prenons par ailleurs un acide fort (HCl) de concentration C₂ connue C₂ = h₂ = $[C1_2]$

Si les deux solutions ont la même concentration en H⁺, nous aurons

$$h_1 = h_2 = C_2$$

soit

$$k_3 = \frac{c_1 - c_2}{(c_A - c_1 + c_2)c_2}$$

1.2. PARTIE EXPERIMENTALE

Il s'agit maintenant d'amener les solutions au même pH, ou potentiel. Lorsque l'indication du potentiomètre est la même pour les solutions (1) et (2), celles-ci ont même log h d'après les expressions (I.2) ou (I.3) (à condition que la force ionique soit la même dans les deux milieux).

Pour cela nous utilisons la technique suivante:

- le pH de la solution (1) de concentration^SC_A et C₁ connues, en milieu KNO₃ 0,1 M est mesuré à 25°C,

- puis le couple d'électrodes est plongé dans un volume v_o connu d'acide fort à la concentration C_2^o en milieu KNO₃ 0,1 M. Si le pH est inférieur au précédent, on l'amène à la valeur précédente par addition, à la microburette, d'un volume v de solution isotonique en KNO₃, d'où C₂ = C₂^o v_o/(v_o + v).

Plusieurs cycles sont ainsi effectués sur les mêmes solutions. La première détermination est la plus délicate, mais dès que l'on a une estimation de k_3 il est facile de préparer la solution d'acide fort pour que $h_1 \# h_2$.

1.3. OPTIMISATION

La précision du pHmètre doit être la meilleure possible. Un potentiomètre"PHM 64 RADIOMETER" au 1/1000^e d'unité pH est utilisé. Une électrode de verre de faible résistance ("INGOLD LOT 201") est choisie pour sa réponse rapide, atténuant ainsi les phénomènes de dérive.

La solution stock d'HCl est dosée par gravimétrie de AgCl, la soude utilisée pour déterminer le titre de la solution stock d'acide phosphonique est étalonnée par le même HCl. Les titres de solutions stock sont exprimés en moles/kg (masse dans l'air). Une masse connue (non corrigée de la poussée de l'air), diluée dans un volume donné, aboutit aux concentrations désirées. La force ionique est fixée à 0,1 M en KNO₃ par addition de KNO₃.

Les perturbations entrainées par les faibles variations de force ionique $(\mu_1 - \mu_2 = C_1 - C_2)$ étant masquées par les incertitudes expérimentales, nous considérons que celle-ci reste constante. Il serait toutefois envisageable d'en tenir compte en supposant que ces variations influent sur log γ_H (expressions (I.2), (I.3)) suivant la formule de DEBYE et HÜCKEL. La solution la plus commode, quand cela est possible, est d'imposer $\mu >> C_1$, C_2 . Signalons que μ dépend de la charge du protolyte, nous verrons dans ce qui suit que $\mu_1 = \mu_2$ pour un acide neutre H_2A .

- 62 -

La standardisation de la chaîne de mesure, bien que possible à l'aide de la solution d'acide fort, n'est pas nécessaire.

1.4. RESULTATS

A titre d'exemple, une expérience sur l'acide aminométhylphosphonique donne pour valeurs:

- dans le protolyte à étudier $C_A = 1,0042.10^{-2}$ $C_1 = 0,7943.10^{-2}$

dans l'acide fort
$$C_2 = 0,7727.10^{-2}$$

pour une indication de l'appareil pH = 2,134 (pHmètre non standardisé) Soit:

$$k_3 = 2, 8_4$$

log $k_3 = 0, 4_5$

avec

$$\mu_1 - \mu_2 \# 2.10^{-4} \text{ M}$$

Ces déterminations sont reproduites plusieurs fois, cependant leur nombre est trop faible pour pouvoir obtenir l'écart-type sur k₃; nous nous contenterons d'une estimation grossière de l'erreur à partir du calcul classique.

$$\frac{\Delta k_3}{k_3} = \frac{1}{C_1 - C_2} (\Delta C_1 + \Delta C_2) + \frac{1}{C_A - C_1 + C_2} (\Delta C_A + \Delta C_1 + \Delta C_2) + \frac{\Delta C_2}{C_2}$$

Le premier terme est prépondérant.

 ΔC_1 est une erreur sur une concentration ($\Delta C_1/C_1 \le 10^{-3}$), tandis que C_2 fait intervenir de surcroit l'erreur du pHmètre (Δ (pH)<10⁻³)soit au pire $\Delta C_2/C_2 = 10^{-3} + 2,3.10^{-3}$. Sachant que $\Delta C_A/C_A \le 5.10^{-3}$, nous aurons:

 $\Delta k_3 \sim 0,5$ et $\Delta (\log k_3) \sim 0,07$ L'erreur sera d'autant plus imposante que $(C_1 - C_2)$ est faible, c'est à dire que l'acide devient plus fort.

Les valeurs moyennes obtenues pour différents acides aminophosphoniques sont rassemblées dans le tableau suivant:

Acide	log k ₃ (∿ ∆log k ₃)
aminométhylphosphonique	0,44 (0,07)
amino-1 éthylphosphonique	0,47 (0,07)
amino-1 méthyl-1 éthylphosphonique	0,55 (0,06)
amino-1 méthyl-2 propylphosphonique	0,62 (0,05)
amino-1 pentylphosphonique	0,58 (0,05)
amino-2 éthylphosphonique	1,12 (0,02)
amino-3propylphosphonique	1,63 (0,01)

BUS

2. METHODE SPECTROPHOTOMETRIQUE

Le principe de la méthode est le même que le précédent, mais cette fois c'est un indicateur coloré dont l'absorbance mesurée par spectrophotométrie permet de comparer les concentrations en H^+ des deux solutions. Cette méthode est générale car elle s'applique aux acides ne présentant pas de spectre d'absorption, ou qui tout au moins n'interfère pas avec celui de l'indicateur: elle présente alors l'avantage de ne pas demander la connaissance de coefficients d'extinction ε des différentes formes du protolyte.

Cette "méthode de zéro" est une variante expérimentale de celle de VAN HALBAN et BRÜLL (36) qui a été généralisée par ailleurs pour des polyacides (2).

2.1. PARTIE THEORIQUE

Cette technique a servi essentiellement à l'étude des acides phosphoniques $XCH_2PO_3H_2$ (abréviation H_2A). Comparons deux solutions en milieu KNO_3 0,1 M, à 25°C; la première contient un mélange d'acide à étudier et d'indicateur coloré (HI, constante k_T) de concentrations totales

$$C_{A} = [H_{2}A] + [HA] \text{ avec } k_{2} = \frac{[H_{2}A]}{[HA]h}$$
$$C_{I} = [HI] + [I] \text{ avec } k_{I} = \frac{[HI]}{[I]h}$$

et $[HA] + [I] = h_1$

$$\mu_1 = 0, 1 + h_1$$

Dans la seconde, un acide fort (HCl) remplace H_2A soit

 $[C1] + [I] = h_2$

 $\mu_2 = 0, 1 + h_2$

et
- 66 -

Deux solutions de même absorbance ont les mêmes [I] et [HI], comme $\frac{[\text{HI}]}{[I^{-}]} k_{I}, \text{ les concentrations en H}^{+} \text{ sont identiques, soit } h_{1} = h_{2}, k_{I} \text{ restant}$ constant car la force ionique est inchangée (à la différence de l'exemple traité en potentiométrie).

En comparant les deux neutralités électriques, on déduit que

$$[HA] = C_2$$

$$k_2 = \frac{C_A - C_2}{C_2(C_2 + [I])}$$

La concentration de I⁻ est déterminée à partir de l'absorbance A, les absorbances limites A_T et A_{HT} des formes basiques et acides étant connues:

$$[I] = \frac{A - A_{HI}}{A_{I} - A_{HI}} C_{I}$$

N.B.: Pour un acide aminophosphonique on démontre que

$$k_{3} = \frac{c_{1} - c_{2}}{(c_{A} - c_{1} + c_{2})(c_{2} + [\bar{1}])}$$

 C_1 étant la concentration d'acide fort de la solution 1. Cette fois, la force ionique μ_1 est différente de celle de la solution d'acide fort ($\mu_1 - \mu_2 = C_1 - C_2$) Si la constante k_I est exactement connue, h_1 est directement déductible de [I] et C_1 , mais les risques d'erreurs sont considérablement accrus.

2.2. PARTIE EXPERIMENTALE

La force ionique est fixée à 0,100 M en KNO_3 , la température à 25°C. La longueur d'onde de travail est de 432 nm, le trajet optique étant de l cm. L'indicateur coloré choisi doit présenter une variation suffisante d'absorbance dans la zone de pH concernée; pour minimiser l'erreur photométrique la concentration C_1 la plus favorable correspond à $\mathbf{A} \sim 0,43$. Nous travaillons ici avec le 2,6 dinitrophénol ("Produit R S CARLO ERBA") indicateur de la série de MICHAELIS, dont les formes limites, à 432 nm, ont pour coefficients d'extinction:

- 1

$$\varepsilon_{\text{HI}} = 9 \text{ dm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$
$$\varepsilon_{\text{T}} = 7,8.10^3 \text{ dm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ cm}$$

L'indicateur peut être considéré comme monocolore.

La concentration C_I s'obtient par dosage pHmétrique classique, le domaine de concentration étant $10^{-3} < C_I < 2.10^{-3}$. Une courbe d'étalonnage **A** = f(-log h), pour C_I donné, permet de connaître la valeur approchée de h₁ d'une solution inconnue (si la courbe d'étalonnage est rigoureuse on retrouve la technique utilisée dans un travail antérieur (37)).

Tout d'abord l'absorbance de la solution l (C_A , C_I , h_1) est mesurée par rapport au milieu support—car les acides étudiés n'absorbent pas—d'où [I]. Cette valeur de A, par l'intermédiaire de la courbe d'étalonnage, permet en outre de choisir la concentration de l'acide fort qui sera légèrement supérieure à ce h_1 approximatif. Ensuite les opérations sont sensiblement parallèles à celles de la potentiométrie: les absorbances de l'indicateur dans les deux solutions vont être amenées à la même valeur par dilution du volume initial v_0 d'acide fort ($v_0 = 50,00 \text{ cm}^3$). Cette opération nécessite le montage de la figure l.



Fig. 1 - Montage spectrophotométrique

- 67 -

Le diluant isotonique en KNO_3 (0,100 M) et indicateur(C_I) est ajouté à la microburette: la détermination précise du volume v de diluant qui égale les absorbances s'obtient par extrapolation de $\Delta \mathbf{A} = \mathbf{A}_2 - \mathbf{A}_1 = f(\mathbf{v})$, d'où C_2 et accessoirement $d(\Delta \mathbf{A})/d\mathbf{v}$ (voir calcul d'erreur). Les cellules de mesure et l'air du compartiment mesure sont thermostatés à 25°C ± 1°C: un montage avec vase thermostaté extérieur et cuve de mesure à circulation de solution 2 serait plus commode. Un barbotage intermittent d'azote -saturé en eau à 25°C- homogénéise la solution 2. Le non respect de ces contraintes expérimentales peut altérer les Valeurs des absorbances.

Au préalable, le zéro de l'ensemble de mesure est réalisé en plaçant la même solution l dans les cuves l et 2; ce zéro est d'ailleurs vérifié en fin de manipulation pour une éventuelle correction.

Toutes les mesures sont opérées à ouverture de fentes constante (0,1 mm) sur spectrophotomètre JOUAN (Spectral DF 170) dont la résolution est de 0,001 unité d'absorbance.

Les concentrations initiales $(C_A, C_2^o, C_I, 0, 1 \text{ M en KNO}_3)$ s'obtiennent par pipetage, à l'aide de verrerie étalonnée, de solutions plus concentrées, puis dilution appropriée. La préparation des solutions d'acides phosphoniques est relatée dans le chapitre V.

2.3. RESULTATS

L'acide iodométhylphosphonique donne les résultats suivants, la concentration totale de l'indicateur C_I étant de 1,89.10⁻³ M

C _A .10 ³	c ₂ .10 ³	Α	[I].10 ³	[H ⁺].10 ³	log k ₂
9,96 ₆	8,60 ₄	0,543	0,068	8,672	1,26
ä	8,59 ₄	0,525	0,065	8,659	1,27
11	8,52 ₀	0,536	0,067	8,587	1,30

- Pour les acides phosphoniques de formule H2A, l'erreur sur k2 s'écrit

$$\frac{\Delta k_2}{k_2} = \frac{1}{C_A - C_2} (\Delta C_A + \Delta C_2) + \frac{\Delta C_2}{C_2} + \frac{1}{C_2 + [I]} (\Delta C_2 + \Delta [I])$$

- 68 -

- Les acides aminophosphoniques H_3A^{\dagger} nécessitent l'addition d'une concentration C₁ d'acide fort et donnent

$$\frac{\Delta k_3}{k_3} = \frac{1}{C_1 - C_2} (\Delta C_1 + \Delta C_2) + \frac{1}{C_A - C_1 + C_2} (\Delta C_A + \Delta C_1 + \Delta C_2) + \frac{1}{C_2 + [I]} (\Delta C_2 + \Delta [I])$$

Aux termes $\Delta[I]$ et [I] près, qui d'ailleurs sont négligeables, les erreurs sont les mêmes qu'en potentiométrie.

L'erreur inhérente à la technique expérimentale se répercute sur C_2 et s'ajoute aux incertitudes sur les concentrations totales ($\Delta C_A/C_A < 5.10^{-3}$, $\Delta C_1/C_1 < 10^{+3}...$). $\Delta C_2/C_2$ est déterminé à partir de la variation d'absorbance en fonction du volume de diluant $\Delta A = f(v)$ dont la pente est ici de 0,01; sachant que le zéro de l'appareil fluctue sur 0,002 unité, nous avons:



soit

$$\frac{\Delta C_2}{C_2} = 5.10^{-3}$$

Les principales erreurs sont donc inhérentes à la mesure des absorbances ou de leur différence. Il faut surtout veiller, puisqu'une précision de l'ordre de 0,001 sur l'absorbance est requise, à ce que les cuves de mesure soit rigoureusement parallèles: ce décalage lors du positionnement des cuves est la principale cause d'erreur et risque de redoubler $\Delta C_2/C_2$.

Le tableau suivant regroupe les résultats relatifs à l'acidité moyennement forte d'acides phosphoniques et aminophosphoniques; les valeurs représentent la moyenne d'environ quatre déterminations.

Acide	log k ₂	(∿ ∆log k ₂)
Chlorométhylphosphonique	1,04	(0,05)
dichlorométhylphosphonique	0,7	(0,1)
trichlorométhylphosphonique	0,78	(0,08)
bromométhylphosphonique	1,15	(0,04)
bromo-2 éthylphosphonique	1,62	(0,02)
iodométhylphosphonique	1,27	(0,04)
hydroxyméthylphosphonique	1,70	(0,02)
	log k ₃	(∿ ∆log k ₃)
N-méthylaminométhylphosphonique	0,64	(0,07)
NN-diméthylaminométhylphosphonique	0,45	(0,11)
N-éthylaminométhylphosphonique	0,53	(0,08)

CONCLUSION

Ces méthodes générales permettent d'obtenir les constantes de stabilité de mono ou polyacides moyennement forts, ce type de constantes étant rarement accessible par d'autres techniques. Pour pallier aux erreurs, qui risquent de perturber fortement les résultats, leur mise en oeuvre doit être extrêmement soignée.

Les valeurs obtenues seront commentées dans un chapitre descriptif ultérieur. CHAPITRE III

METHODE POTENTIOMETRIQUE GENERALE

DE CARACTERISATION DES COMPLEXES

LII BRITINAHD

DAGE LOCATION TO A CARLENAL

BE CARACTERISTICS DES COMPLEXES

Les caractéristiques des acides étant connues, nous pouvons maintenant envisager l'étude des complexes formés avec les ions métalliques. Comme tous les composés polyfonctionnels, les acides phosphoniques sont susceptibles de former des complexes mixtes protonés de formule générale $M_qH_jA_p$ (j<0 correspondant aux espèces hydroxylées). L'aboutissement de leur étude sera la détermination des valeurs caractéristiques: q, j, p et des constantes de stabilité β_{qjp} . La technique expérimentale de choix est, comme pour les protolytes, la pHmétrie puisque les équilibres font intervenir le proton.

Nous situerons tout d'abord les aspects théoriques du problème: pour traiter un cas général il est nécessaire de disposer de données expérimentales de précision suffisante et couvrant un grand domaine de concentrations; celles-ci autorisent différentes stratégies de résolution qui cependant font toujours intervenir les éléments suivants:

- Détermination, ou estimation, des formules des complexes prédominants (q, j, p). Cette étape est primordiale puisque les calculs suivants en sont tributaires, et ceci d'autant plus que le système est compliqué.

- Calcul des constantes de stabilité β_{qjp} par les méthodes classiques (graphes, courbes normalisées...), ce calcul pouvant être exact dans les cas simples mais en général approximatif.

- Affinement des constantes de stabilité par un programme approprié (voir chapitre IV) et recherche d'espèces supplémentaires.

La méthode que nous proposons généralise la première étape en la couplant à la détermination des β_{qjp} , et ceci sans hypothèses initiales. Afin de situer son importance nous parlerons rapidement des procédés actuellement utilisés.

- 73 -

Méthodes par essais successifs

. Méthodes graphiques couplées aux méthodes d'affinement

Une tendance consiste à combiner recherche des espèces en solution et obtention des β_{qjp} : par intuition, à partir de considérations simples ou d'analogies avec des systèmes existants, des hypothèses peuvent être émises sur la nature des complexes (q,j,p). L'utilisation de courbes normalisées ou de toute autre méthode graphique (38) permet par comparaison avec des valeurs expérimentales, telles que les concentrations totales et libres en constituants et leurs fonctions transformées, de calculer des constantes de stabilité justifiant a posteriori l'existence des complexes initialement introduits; ceci à condition de pouvoir diviser les résultats expérimentaux en plusieurs parties où coexistent au plus, trois complexes. Les méthodes graphiques utilisées seules n'aboutissent à de bons résultats que dans les cas simples. Un exemple de déterminations graphiques est décrit dans l'annexe III.1; il concerne l'obtention de constantes de stabilité par extrapolations, l'approximation consistant à supposer que la formation des complexes est successive.

Cette méthode n'est toutefois pas générale et s'avère longue car elle nécessite le calcul de courbes normalisées ou de fonctions transformées et une retouche continuelle des hypothèses initiales. Ce procédé a été utilisé, avec déjà beaucoup de difficultés, dans le cas de complexes mixtes $M_q H_j A_p$ où le nombre total des formules concevables est plus important. Cependant, une accélération est possible par l'utilisation directe de calculateurs. Le programme PSEUDOPLOT (39) permet de comparer les courbes découlant de l'expérience à celles calculées à l'aide de HALTAFALL (40) où les concentrations totales et les présumées constantes sont introduites; des remaniements progressifs de ces dernières sont nécessaires.

Finalement, ces procédés fournissent rarement toutes les formes prédominantes; une recherche des autres complexes est alors nécessaire à l'aide d'un programme d'affinement: de nouvelles formules plausibles (q, j, p) avec des constantes raisonnables (β_{qjp}) sont alors introduites et affinées. Si la correspondance entre valeurs expérimentales et recalculées est meilleure, les complexes sont conservés pour un affinement global de toutes les valeurs. Malheureusement, les essais doivent être très nombreux, surtout si un grand nombre de combinaisons de q, j, p est envisagé.

. Utilisation directe des techniques d'affinement

Les programmes d'affinement sont de plus en plus utilisés directement,

sans déterminations graphiques préalables. La recherche des espèces consiste à tester systématiquement les valeurs de (q,j,p, β_{qjp}) et leurs combinaisons qui améliorent la correspondance entre valeurs expérimentales et valeurs calculées. Cette méthode est très longue et fait une trop grande part à l'intuition. De grandes précautions doivent être prises, en effet, les valeurs de β_{qjp} soumises à l'affinement doivent être d'autant plus proches de la réalité que le système à étudier est compliqué, sinon l'affinement diverge et des complexes réellement présents sont alors rejetés! A l'inverse, il y a quelquefois risque d'obtenir des constantes de stabilité de complexes qui n'existent pas (voir par exemple (41), (42)).

Méthodes d'intégration

Dans les cas précédents, les concentrations libres peuvent être obtenue en fin de calcul, mais dépendent évidemment du choix des complexes. Les méthodes suivantes emploient une approche exactement contraire: les concentrations libres des constituants du système sont d'abord obtenues sans hypothèse initiale, on accède alors plus aisément à la formule des complexes et à leurs constantes de stabilité. Cette interprétation plus rigoureuse des données expérimentales est possible grâce aux méthodes combinant dérivation et intégration d'un certain nombre de paramètres (concentrations totales, concentrations libres mesurables); pour simplifier, nous les regrouperons sous la dénomination "méthodes d'intégration".

L'aspect mathématique de ces méthodes d'intégration a été développé, pour les complexes polynucléaires, par HEDSTRÖM (43, 44), LEFEBVRE (45), et surtout SILLEN (46) qui, à l'aide de raisonnements différents, ont abouti à des formules théoriques équivalentes;celles-ci permettent de calculer:

- les concentrations libres non accessibles expérimentalement,

- une fonction permettant d'accéder à la composition moyenne des complexes (45, 46).

Pour des complexes polynucléaires du type M_{qp}^{A} , la méthode MESAK, introduite par SILLEN, a été utilisée (46 à 50) pour le calcul de leur composition moyenne. Elle est schématiquement la suivante: à partir de concentrations connues (C_A , C_M , a) on peut calculer d'une part m par les méthodes d'intégration et d'autre part une fonction rattachée à la somme des concentrations ("reciprocal nuclearity") permettant de déterminer la composition moyenne \bar{q} , \bar{p} et donc les formules M_{qp}^A possibles. Pour des concentrations (C_A , C_M , a, m) connues, VADASDI (55) obtient p et q à partir des valeurs propres d'une matrice. ÖSTERBERG (51 à 54) a élargi cette méthode, du point de vue théorique, aux complexes mixtes $M_{H,A}$; mais malheureusement la formule d'intégration utilisée pour obtenir \bar{q} , \bar{j} , \bar{p} est difficilement exploitable à moins d'utiliser une approximation grossière ($C_M >> m$); de plus, elle nécessite la connaissance de (C_A , C_M , C_H) et de deux concentrations libres, par exemple h et m. BERTIN (57) à partir des formules de la surface potentiométrique de LEFEBVRE calcule la composition moyenne des complexes. Mais dans tous les cas, la réalisation pratique des différentes étapes n'est pas détaillée et semble approximative, certains auteurs signalent d'ailleurs que ce traitement approché altère les résultats et risque de fausser les conclusions.

Notre premier but est de généraliser les formules d'intégration à un système à trois constituants: M, H et A, en conciliant s'il en était besoin les points de vue des écoles française et scandinave (74). Les équations théoriques sont adaptées de façon à ce qu'un minimum de paramètres expérimentaux, facilement accessibles (C_M , C_A , C_H et h) permette de calculer:

- les concentrations libres m et a
- la composition moyenne des complexes \overline{q} , \overline{j} , \overline{p} et les valeurs de q, j, p - les constantes de stabilité approximatives

Mais notre objectif principal est la mise en oeuvre de ces méthodes: en effet, les expressions théoriques (voir paragraphe 1) sont plus aisées à établir qu'à appliquer. Par exemple, et comme nous le verrons par la suite, le calcul d'un seul triplet \bar{q} , \bar{j} , \bar{p} nécessite plusieurs interpolations, déterminations de pentes, calculs de surfaces et de constantes d'intégration: la théorie devient inefficace si ces étapes ne sont pas correctement menées. A notre connaissance, seuls SARKAR et KRUCK (56) y prêtent attention, uniquement pour le calcul de a et m (voir paragraphes concernés).

La précision des résultats est fortement tributaire des différents stades intermédiaires du calcul qui ont été testés à l'aide d'un exemple simulé en vue de choisir la technique mathématique appropriée. Cet exemple est basé sur les complexes cuivriques des acides aminoalkylphosphoniques.

1. EQUATIONS GENERALES DE TRAITEMENT DES DONNEES POTENTIOMETRIQUES

1.1. EQUATION FONDAMENTALE

La réaction globale de formation d'un complexe, en tenant compte de la formation des espèces acides ou hydroxylées, s'écrit:

les complexes hydroxylés correspondant aux valeurs négatives de j. Pour conserver l'homogénéité d'écriture, les constantes relatives à l'acide seul seront écrites β_{0j1} , les constantes d'hydrolyse du cation métallique β_{qj0} et enfin β_{001} et β_{100} seront égaux à l'unité et permettront de traiter les formes non liées A et M comme des complexes particuliers. Cependant, dans le cas où le complexe contiendrait à la fois des ions H et OH: $M_{qi}(OH)_{k}A_{p}$ cette méthode ne permettra de retenir que la formule $M_{qj}H_{A}$ avec j = i - k; des considérations autres que potentiométriques (I.R., Rayons X, etc...) seront éventuellement nécessaires pour lever l'indétermination.

Nous supposerons dans tout ce qui suit, être dans un milieu de force ionique constante et en l'absence de précipité. Avec toutes ces conventions, le bilan des trois constituants se met sous la forme:

$$C_{A} = \sum_{q,j,p} p[M_{q}H_{j}A_{p}] = \sum_{q,j,p} p\beta_{qjp} m^{q}h^{j}a^{p}$$
(III,1)

(III, 2)

$$C_{M} = \sum_{q,j,p} q[M_{q}H_{j}A_{p}] = \sum_{q,j,p} q_{\beta}_{qjp} m^{q}h^{j}a^{p}$$

$$C_{H} = \sum_{q,j,p} j[M_{q}H_{j}A_{p}] - h + [OH] = \sum_{q,j,p} j\beta_{qjp} m^{q}h^{j}a^{p} - h + [OH]$$
(III,3)

dont la valeur expérimentale est donnée par

$$C_{H} = (N + \bar{x} - x)C_{A} - h + [OH]$$
 (III,4)

$$C_{S} = \sum_{q,j,p} \left[M_{q}H_{j}A_{p} \right] - h - \left[OH \right] = \sum_{q,j,p} \beta_{qjp} m^{q}h^{j}a^{p} - h - \left[OH \right]$$
(III,5)

$$dC_{S} = \left(\sum_{q,j,p} q\beta_{qjp} m^{q-1}h^{j}a^{p}\right)dm + \left(\sum_{q,j,p} j\beta_{qjp} m^{q}h^{j-1}a^{p} - 1 + \left[\frac{OH}{h}\right]\right)dh$$

$$+ \left(\sum_{q,j,p} p\beta_{qjp} m^{q}h^{j}a^{p-1}\right)da$$

$$dC_{S} = \left(\sum_{q,j,p} q\beta_{qjp} m^{q}h^{j}a^{p}\right)dln m + \left(\sum_{q,j,p} j\beta_{qjp} m^{q}h^{j}a^{p} - h + [OH]\right)dln h$$

$$+ \left(\sum_{q,j,p} p\beta_{qjp} m^{q}h^{j}a^{p}\right) dln a$$

$$\frac{dC_{S} = C_{M} \cdot dln m + C_{H} \cdot dln h + C_{A} \cdot dln a}{dL_{S} = C_{M} \cdot dln m + C_{H} \cdot dln h + C_{A} \cdot dln a}$$

L'expression (III,6) ne peut être employée directement car les variables a et m ne peuvent, en général, être connues. Nous sommes donc amenés à effectuer des changements de variables en introduisant de nouvelles fonctions où les paramètres directement accessibles à l'expérience joueront un rôle particilier. Cette équation fondamentale permettra de calculer toutes les formules d'intégration relatives aux complexes mixtes, quelques unes de celles-ci ayant d'ailleurs été obtenues par d'autres auteurs utilisant des voies différentes.

(III,6)

1.2. CALCUL DES CONCENTRATIONS LIBRES a ET m

Dans le cas général, les variables expérimentalement disponibles sont C_A , C_M , C_H et h. Les variations de celles-ci permettront d'aboutir aux concentrations manquantes a et m à l'aide des fonctions auxiliaires suivantes (voir également la référence 46).

1.2.a. Fonction auxiliaire F

Il est possible d'éliminer dln m et dln a de l'équation (III,6) à l'aide de la fonction F définie par:

$$F = C_{S} - C_{A} \ln a - C_{M} \ln m \qquad (III,7)$$

$$dF = dC_S - C_A dln a - ln a dC_A - C_M dln m - ln m dC_M$$

Soit

d'où

La différentielle de C_c se calcule aisément:

$$dF = C_{H} \cdot d\ln h - \ln a \cdot dC_{A} - \ln m \cdot dC_{M}$$
(III,8)

D'après (III,8)
$$\left(\frac{\partial F}{\partial \ln h}\right)_{C_A,C_M} = C_H$$

On déduit facilement F à l'aide de la formule d'intégration suivante, l'indice (0) étant affecté à la constante d'intégration obtenue pour la valeur h₀ de la variable:

$$F = F_0 + \left[\int_{h_0}^{h} C_H \cdot d\ln h \right]_{C_A} , C_M \text{ constants}$$
(III,9a)

et également ln a et ln m

$$\ln a = -\left(\frac{\partial F}{\partial C_{A}}\right)_{h, C_{M}}$$

$$\ln m = -\left(\frac{\partial F}{\partial C_{M}}\right)_{h, C_{A}}$$
(III,9c)

D'autres expressions sont calculables, en effet,

$$\left(\frac{\partial^{2} F}{\partial \ln h \cdot \partial C_{A}}\right)_{C_{M}} = \left(\frac{\partial C_{H}}{\partial C_{A}}\right)_{h, C_{M}}$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial C_A \cdot \partial \ln h}\right)_{C_M} = - \left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln h}\right)_{C_A}, C_N$$

donc

$$-\left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln h}\right)_{C_{A},C_{M}} = \left(\frac{\partial C_{H}}{\partial C_{A}}\right)_{h,C_{M}}$$

$$\ln \frac{a}{a_0} = - \begin{bmatrix} h \begin{pmatrix} \partial C_H \\ \partial C_A \end{pmatrix} & d \ln h \end{bmatrix} C_A, C_M \text{ constants}$$
(III, 10a)

de même nous aurons

79 -

$$\left(\frac{\partial^{2} F}{\partial \ln \cdot \partial C_{M}}\right)_{C_{A}} = \left(\frac{\partial C_{H}}{\partial C_{M}}\right)_{h, C_{A}} = -\left(\frac{\partial \ln m}{\partial \ln h}\right)_{C_{M}, C_{A}}$$

$$\ln \frac{m}{m_0} = - \left[\int_{h_0}^{h} \left(\frac{\partial C_H}{\partial C_M} \right)_{h, C_A} \cdot d\ln h \right]_{C_M, C_A \text{ constants}}$$
(III, 10b)

Dans (III, 10a) et (III, 10b) log peut remplacer ln.

1.2b. Fonction auxiliaire G

Soit la fonction G définie par:

$$G = C_{A} \cdot \ln a + C_{M} \cdot \ln m + C_{H} \cdot \ln h - C_{S}$$
 (III, 11)

en opérant comme précédemment, on a:

$$dG = \ln a.dC_{A} + \ln m.dC_{M} + \ln h.dC_{H}$$
(III, 12)

on en déduit:

$$G = G_0^+ \left[\int_{C_{H_0}}^{C_H} \ln h \cdot dC_H \right]_{C_A} , C_M$$
 (III, 13a)

$$\ln a = \left(\frac{\partial G}{\partial C_{A}}\right)_{C_{H}}, C_{M}$$
(III, 13b)

$$\ln m = \left(\frac{\partial G}{\partial C_{M}}\right)_{C_{H}}, C_{A}$$
(III, 13c)

ou encore

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial C_H \cdot \partial C_A}\right)_{C_M} = \left(\frac{\partial \ln h}{\partial C_A}\right)_{C_H}, C_M = \left(\frac{\partial \ln a}{\partial C_H}\right)_{C_A}, C_M$$

$$\ln \frac{a}{a_0} = \left[\int_{C_H}^{C_H} \left(\frac{\partial \ln h}{\partial C_A} \right)_{C_H}, C_M \cdot dC_H \right]_{C_A} (III, 14a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial C_H \cdot \partial C_M}\right)_{C_A} = \left(\frac{\partial \ln h}{\partial C_M}\right)_{C_H} = \left(\frac{\partial \ln m}{\partial C_H}\right)_{C_H} = \left(\frac{\partial \ln m}{\partial C_H}\right)_{C_M}$$
, C_A

$$\ln \frac{m}{m_0} = \left[\int_{C_{H_0}}^{C_H} \left(\frac{\partial \ln h}{\partial C_M} \right)_{C_H}, C_A \cdot dC_H \right]_{C_M}, C_A$$
(III, 14b)

1.2c. Fonctions auxiliaires G' et F'

Les formules de ce paragraphe sont apparentées à celles de la "méthode de la surface potentiométrique" utilisée surtout par les auteurs français (45 et entre autres 57 à 60); elles sont évidemment équivalentes aux précédentes (74) et ne font qu'utiliser des variables expérimentales transformées. Elles ont été introduites pour montrer la cohérence entre méthodes d'intégration et qu'à partir de l'équation de base (III,6), il est possible de démontrer, par un choix judicieux de variables intermédiaires, un grand nombre d'équations théoriques.

En effet, il est parfois intéressant d'exprimer toutes les valeurs en fonction de la concentration totale de l'un des constituants, A par exemple.

$$C'_{H} = \frac{C_{H}}{C_{A}}$$
; $C'_{M} = \frac{C_{M}}{C_{A}}$; $C'_{S} = \frac{C_{S}}{C_{A}}$; $F' = \frac{F}{C_{A}}$ et $G' = \frac{G}{C_{A}}$

$$dC'_{S} = \frac{C_{A} \cdot dC_{S} - C_{S} \cdot dC_{A}}{C_{A}^{2}} = \frac{dC_{S}}{C_{A}} - C'_{S} \cdot d\ln C_{A}$$

 $dC'_{S} = dln a + C'_{M} dln m + C'_{H} dln h - C'_{S} dln C_{A}$

$$G' = \ln a + C'_{M} \cdot \ln m + C'_{H} \cdot \ln h - C'_{S}$$
$$dG' = \ln m \cdot dC'_{M} + \ln h \cdot dC'_{H} + C'_{S} \cdot d\ln C_{A}$$

d'où

$$\mathbf{C}' = \mathbf{G}_0' + \left[\int_{\mathbf{C}_H'}^{\mathbf{C}_H'} \ln \mathbf{h} \cdot \mathbf{d} \mathbf{C}_H' \right]_{\mathbf{C}_M'} \mathbf{c}_A$$

le terme $\int_{H_0}^{C'_H}$ ln h.dC'_H étant appelé "surface potentiométrique".

82 -

$$\ln m = \left(\frac{\partial G'}{\partial C'_{M}}\right)_{C'_{H}}, C_{A}$$

$$C'_{S} = \left(\frac{\partial G'}{\partial \ln C_{A}}\right)_{C'_{H}}, C'_{H}$$

(III, 15b)

$$C'_{S} = \left(\frac{\partial G}{\partial \ln C_{A}}\right) C'_{H}, C'_{M}$$

(III, 15c)

$$\ln a = G' + C'_{S} - C'_{M} \cdot \ln m - C'_{H} \cdot \ln h \qquad (III, 15d)$$

de même

$$F' = C_{S}' - \ln a - C_{M}' \cdot \ln m$$

$$dF' = C_{H}' \cdot d\ln h - C_{S}' \cdot d\ln C_{A} - \ln m \cdot dC_{M}'$$

$$F' = F_{0}' + \left[\int_{h_{0}}^{h} C_{H}' \cdot d\ln h \right]_{C_{A}} \cdot C_{M}'$$

l'intégrale étant la "surface potentiométrique réduite"

$$\ln m = -\left(\frac{\partial F'}{\partial C_{M}'}\right)_{h,C}$$

(III, 16b)

(III, 16a)

$$C_{\rm S}^{\dagger} = -\left(\frac{\partial F^{\dagger}}{\partial \ln C_{\rm A}}\right)_{\rm h, C_{\rm M}^{\dagger}}$$
(III, 16c)

$$\ln a = C_{S}' - F' - C_{M}' \cdot \ln m$$
 (III, 16d)

En réalité, LEFEBVRE (45) utilise comme variable la quantité de soude consommée: $\bar{n} = x + (h - [OH])/C_A$, au lieu de C'_H, soit $d\bar{n} = - dC'_H$.

Il est bien évident que dans le cas de G' et F' les formules ne sont plus symétriques en a et m; mais on retrouverait des expressions semblables à (III,15a.b.c.d. et III,16a.b.c.d.), où (A,a) remplace (M,m) en définissant des fonctions similaires F" et G" par rapport à C_M:

$$C_{H}^{"} = \frac{C_{H}}{C_{M}}; \quad C_{A}^{"} = \frac{C_{A}}{C_{M}}; \quad C_{S}^{"} = \frac{C_{S}}{C_{M}}; \quad F^{"} = \frac{F}{C_{M}}; \quad G^{"} = \frac{G}{C_{M}}$$

1.2d. Constantes d'intégration

Les constantes d'intégration I_0 (F_0 , G_0 , a_0 ; m_0 , etc...) sont les valeurs particulières des fonctions ou des inconnues, relatives à la variable d'intégration, au point de départ du calcul. Les seules hypothèses de cette méthode résident donc dans l'obtention de ces I_0 qui dépendent, en fait, de données connues (C_{M_0} , C_{A_0} , C_{H_0} , h_0 , β_{qj0} et β_{0j1}) et inconnues (β_{qjp} ; q, p $\neq 0$).

- Si les conditions expérimentales le permettent, on se place en milieu suffisamment acide où la complexation est négligeable ($\beta_{qjp} = 0$ pour q, p $\neq 0$), les I₀ sont alors calculables à l'aide des expressions (III,1), (III,2), (III,3).

- Sinon, dans le même cas que précédemment, il faut supposer l'existence de quelques complexes, les plus acides en particulier, pouvant encore être éliminés par combinaison de (III,1), (III,2), (III,3).

L'important est que toutes les constantes d'intégration soient calculées avec les mêmes hypothèses; les résultats obtenus sont excellents (voir suite) car l'influence des I_0 est faible si ph₀ est correctement choisi. S'il est nécessaire d'aller plus loin, il faut affiner les I_0 à partir des β_{qjp} obtenues à l'aide des I_0 approximatifs.

- 83 -

Ces calculs entrent dans le domaine du particulier et seront traités en détail dans l'exemple pratique (voir 3.2.).

1.2e. Remarques

Autres travaux

Des formules relatives aux complexes mixtes ont été démontrées et utilisées par d'autres auteurs: ÖSTERBERG (51 à 54, 61 à 63) a généralisé les calculs de SILLEN (46) pour obtenir log $\frac{a}{a_0}$ (voir III,10a); plus récemment, VAN POUCKE (64) reprend les mêmes calculs à partir des potentiels chimiques, Mc BRYDE (65) en introduisant d'autres paramètres utilisés dans la formation des complexes obtient des équations équivalentes. LEFEBVRE (45) emploie également des expressions comparables à celles obtenues en 1.2c. Cependant ces cas sont particuliers car m n'est pas déterminé par méthode d'intégration mais obtenu directement à l'aide d'une électrode indicatrice en M. Seuls BERTIN (57), puis SARKAR et KRUCK (56) effectuent un calcul simultané de a et m.

Equations analogues

Les expressions démontrées précédemment sont relatives aux données les plus facilement accessibles C_A , C_M , C_H , h; les variables C_H , h que nous appelerons "variables associées" jouant un rôle particulier dans les équations d'intégration. Cependant, le nombre de ces formules n'est pas limitatif, car il est possible en effectuant une permutation des variables associées, de remplacer le couple C_H , h par C_A , a ou C_M , m dans la mesure où elles peuvent être obtenues expérimentalement. De telles équations pourraient par exemple être utilisées dans le cas où la mesure de ln m est possible à l'aide d'une électrode indicatrice en M; une des formes possibles a été employée par ÖSTERBERG (51 à 54):

$$\log \frac{a}{a_0} = -\frac{1}{29,58} \left[\int_0^{C_M} \left(\frac{\partial E_M}{\partial C_A} \right)_{h,C_M} \cdot dC_M \right]_{h,C_A}$$

où E_M dépend du potentiel de l'électrode indicatrice donc de m.

Calcul de h et équations introduisant les constantes mixtes

Toutes les équations précédentes s'appliquent rigoureusement avec la concentration h qui est calculable à partir de l'équation (I.4)

-log h = ε + ε_{ja} h + ε_{jb} K h⁻¹ + Py (y = E, pH)

Cependant, il est commode pour bon nombre de calculs de pouvoir utiliser directement les grandeurs expérimentales E ou pH. Par exemple si pH est utilisé, ceci ne sera intéressant que si l'équation (I.4) se simplifie de manière à pouvoir écrire:

$$-\log h = \varepsilon + pH$$

en posant pH = - logH on aboutit à h = Hr_H^{-1} (voir remarque 1.3. du chapitre I). Rappelons que ce cas est courant et correspond à des potentiels de jonction négligeables avec utilisation d'électrodes étalonnées (p = 1). On définit alors les constantes mixtes ${}^{*}\beta_{gip}$, pour j $\neq 0$, où H remplace h.

Il est facile de vérifier, que tout en conservant les définitions de C_A , C_M , C_H et C_S (III,1,2,3,5), l'équation (III,6) devient:

$$dC_{S} = C_{A}.dln a + C_{M}.dln m + C_{H}.dlnH$$

Mais il faut remarquer que dans C_S et C_H figurent toujours h et [OH] avec h = Hr_H^{-1} ; en général, l'incidence de cette transformation est négligeable lorsque h et [OH] sont inférieurs aux concentrations C_A , $\sum_{A} [M_{q}H_{j}A_{p}]$. Sinon, par exemple en milieu très acide ou très basique, il est qjp nécessaire, par étalonnage de connaître la relation exacte entre activités et concentrations.

Toutes les équations sont alors à modifier en remplaçant h par H et éventuellement logH par - pH; par exemple, l'équation (III,10a) devient:

$$\ln \frac{a}{a_0} = - \left[\int_{H_0}^{H} \left(\frac{\partial C_H}{\partial C_A} \right)_{C_M, H} d\ln H \right]_{C_A, C_M}$$
(III, 17a)

ou mieux

$$\log \frac{a}{a_0} = \left[\int_{pH_0}^{pH} \left(\frac{\partial C_H}{\partial C_A} \right)_{C_M, pH} \cdot dpH \right]_{C_A, C_M}$$
(III, 17b)

Cette dernière d'ailleurs a été utilisée pour nos travaux antérieurs (66 à 69).

Autres cas

La formule fondamentale (III,6) peut être appliquée:

- d'une part au cas réduit des complexes polynucléaires MA

- 85 -

 $(C_{\rm H}.dln h = 0)$ et permet de retrouver -à l'aide de différentes fonctions auxiliaires- les premières formules d'intégration introduites par HEDSTRÖM (43, 44), SILLEN (46) et LEFEBVRE (45); les données de départ étant $C_{\rm A}$, $C_{\rm M}$ et une grandeur reliée à m ou a. Les complexes hydroxylés $M_{\rm q}H_{\rm -j}$ ($C_{\rm A}.dln a = 0$) sont étudiés à partir de $C_{\rm M}$, $C_{\rm H}$ et pH.

- d'autre part à d'autres complexes mixtes $M_q X_x A_p$, où la concentration de X libre peut être obtenue par potentiométrie.

Théoriquement, elle est généralisable sans difficulté aux complexes mixtes à quatre constituants mais son utilisation pratique requiert alors un très grand nombre de courbes expérimentales. Seuls des moyens puissants de saisie des données (titrimètres automatiques ...) et de traitement de ces données (calculateur) peuvent permettre de résoudre de tels problèmes.

1.3. COMPOSITION MOYENNE DES COMPLEXES

Ayant déterminé à chaque (ph, C_A , C_M) les concentrations libres a et m et une des fonctions auxiliaires (F, G, F', G" ...) il est facile de connaître C_S (équations III,7,11,15c,16c). En utilisant les constantes d'acidité β_{0j1} et β_{qj0} obtenues par neutralisation de A et M seuls, la somme des concentrations des formes complexées R se calcule alors aisément:

$$R = C_{S} - \sum_{j}^{\beta} \beta_{0j} \mu^{j} a - \sum_{q,j}^{\beta} \beta_{qj0} m^{q} h^{j}$$
(III,18)

et par suite la composition moyenne des complexes, à l'aide des équations (III,1,2,3):

$$\bar{q} = \frac{C_{M} - \sum_{j=1}^{q} \beta_{qj0} m^{q} h^{j}}{R}$$
(III, 19a)

$$\vec{j} = \frac{C_{H} - \sum_{j} j \beta_{0j1} h^{j} a - \sum_{q,j} j \beta_{qj0} m^{q} h^{j}}{R}$$
(III, 19b)

$$\overline{p} = \frac{C_{A} - \sum_{j}^{\beta} \beta_{0j1} h^{j} a}{R}$$
(III, 19c)

Les formules précédentes sont également valables en utilisant les constantes mixtes, c'est à dire en remplaçant $\beta_{0j1} h^j$ par $\beta_{0j1} H^j$ et $\beta_{qj0} h^j$ par $\beta_{qj0} H^j$.

La connaissance de \overline{q} , \overline{j} , \overline{p} et de leur évolution en fonction des conditions opératoires permet de formuler des hypothèses raisonnables sur la composition des complexes présents (q, j,p) et éventuellement sur leur domaine d'existence.

MARTIN et Coll. (74, 75) se limitent à la variation relative \overline{N} du nombre total d'espèces pour un rapport C_{A}/C_{M} donné: en schématisant, cela reviendrait à travailler dans un plan bissecteur de F (voir figure 1).

Les autres travaux antérieurs concernant la composition moyenne des complexes (51, 52, 57) ont déjà été évoqués dans l'introduction.

- 87 -

2. EXPLOITATION DES FORMULES THEORIQUES

Les formules théoriques de base étant démontrées, il faut maintenant considérer les différentes étapes nécessaires au calcul des inconnues (a, m, q, J, p) à partir des données (C_A , C_M , h, C_H). Pour expliciter cette exploitation nous avons choisi les formules se rapportant à la fonction F (III,9a à 10b). La fonction G aurait tout aussi bien pu être utilisée, en permutant les variables associées C_H et h.

La résolution d'un cas général nécessite la connaissance d'un grand nombre de quadruplets (C_A , C_M , h, C_H) ou (C_A , C_M , h, F) suivant que les étapes (III,10a-10b) ou (III,9a-9b-9c) sont utilisées.

2.1. OBTENTION DE (C_A, C_M, h, C_H) OU (C_A, C_M, h, F)

Pour les formules d'intégration relatives à F, la variable réelle est C_{H} (ou F) qui doit être connue pour différentes valeurs fixées de C_{A} , C_{M} , h: alors que la connaissance directe de C_{A} , C_{M} est facile, celle de C_{H} (ou F) pour des valeurs fixées de la variable associée h ne peut, en général, provenir directement de l'expérience; pour cela il faut effectuer une interpolation qui permet à l'aide des valeurs expérimentales -que pour distinguer nous notons ici C_{H}^{*} (ou F^{*}), h^{*}- d'obtenir C_{H} (F) h, h ayant une valeur choisie à l'avance.

- l'intégration de $C_{H}^{*} = f(\ln h^{*})$ donne F^{*} pour différents C_{A} , C_{M} ; par la suite la connaissance de F^{*} = f(ln h^{*}) permet par interpolation de calculer F relatif à ln h, d'où

$$(C_A, C_M, h, F)$$

- ou bien, l'interpolation est effectuée d'abord à partir de $C_{\rm H}^{*}$ = f(ln h^{*}) ou $C_{\rm H}^{*}$ = f(pH), d'où

 (C_A, C_M, h, C_H)

il est alors éventuellement facile de calculer F, ce qui donne:

 $(C_{\Lambda}, C_{M}, h, F)$



Le schéma suivant rassemble les différentes étapes possibles:

2.2. ORGANIGRAMMES D'OBTENTION DES INCONNUES a, m, \bar{q} , \bar{j} , \bar{p}

Les figures (1, 2) représentent l'allure des surfaces $F = f(C_A, C_M)$ et $C_H = f(C_A, C_M)$ à un h constant, obtenues à partir des données précédentes. La représentation complète des données est constituée par la famille des surfaces relatives aux différents h. Pour $C_A = 0$, C_H ou $F = f(C_M)$ correspondent à l'hydrolyse de M seul, à un ph donné (β_{qj0}) . Pour $C_M = 0$, C_H ou $F = f(C_A)$ sont obtenues à partir des espèces ne contenant que A, H (constantes d'acidité β_{0j1}).

2.2a. Fonction $F = f(C_A, C_M)_h$

La surface équi-ph, $F = f(C_A, C_M)_h$ (Fig. 1) donne: - d'une part ln $a = \left[-\left(\frac{\partial F}{\partial C_A}\right)_{h,C_M} \right]_{C_A} = C_{Ai}$ qui, au point C_{Ai} est

la pente de la tangente à cette surface équi-ph se trouvant dans le plan de C_{M} constant; c'est donc la tangente au point C_{Ai} à la courbe $F = f(C_{A})_{h,C_{M}}$.

- d'autre part ln m est calculé à partir de la tangente à la courbe $F = f(C_M)_{h,C_A}$.



Fig. 1 - Surface équi-ph, $F = f(C_A, C_M)_h$

L'organigramme suivant récapitule les stades du calcul, en partant des quadruplets obtenus précédemment:



Equations (III, 19a, b, c)



Fig. 2 - Surface équi-ph, $C_{H} = f(C_{A}, C_{M})_{h}$

Les pentes des tangentes à la surface équi-ph, $C_{H} = f(C_{A}, C_{M})_{h}$ sont $\begin{bmatrix} \begin{pmatrix} \partial C_{H} \\ \partial C_{A} \end{pmatrix}_{h, C_{M}} \end{bmatrix}_{C_{A} = C_{Ai}}^{au \text{ point } C_{Ai}}, à la \text{ courbe } C_{H} = f(C_{A})_{h, C_{M}} \text{ (contenue dans le}$ plan de C_{M} constant) et $\begin{bmatrix} \begin{pmatrix} \partial C_{H} \\ \partial C_{M} \end{pmatrix}_{h, C_{A}} \end{bmatrix}_{C_{M} = C_{Mi}}^{au \text{ point } C_{Mi}} au \text{ point } C_{Mi} a \text{ la courbe } C_{H} = f(C_{M})_{h, C_{A}}$

(plan de C_A constant). L'intégration de ces pentes, suivant les formules (III,10a-10b), donnant respectivement ln $\frac{a}{a_0}$ et ln $\frac{m}{m_0}$. Les étapes du calcul se représentent comme suit:



Equations (III, 19a, b, c)

La conclusion principale est que dans ces calculs interviennent toujours les étapes d'interpolation, d'intégration et de dérivation; la précision des résultats dépendra d'abord des données expérimentales initiales (C_A , C_M , C_H , h) mais surtout de l'exactitude apportée dans la réalisation de ces diverses étapes.

BUS

2.3. CAS SIMPLIFIES

Un cas pratique important est constitué de l'utilisation partielle des méthodes d'intégration pour le calcul des concentrations libres manquantes, lorsque par d'autres moyens plus simples (38) il est montré que les complexes sont homonucléaires -fréquemment q = 1- ou homocoordinés. Par exemple, pour q constant, l'obtention des constantes de stabilité est simplifié et le calcul de a seul peut être effectué à partir des faisceaux $C_{\rm H} = f(C_{\rm A})_{\rm h}$ pour un seul $C_{\rm M}$, ce qui suffit en général pour résoudre le problème. Pour les formes homocoordinées le calcul de m peut suffire.

2.4. TECHNIQUES MATHEMATIQUES

Toutes les opérations nécessaires à la résolution d'un tel système sont réalisables individuellement de manière graphique, c'est à dire "manuelle" (66 - 69). Toutefois, le traitement d'un grand nombre de données se révèle rapidement fastidieux et pénible. L'utilisation d'un ordinateur, même de faible capacité, permet une économie de temps appréciable tout en assurant une précision accrue. Nous avons donc recherché pour les différentes étapes des méthodes numériques qui soient facilement programmables; localement, pour des calculateurs BULL GAMMA M 40 et CII 10070, les divers programmes et sous-programmes ont été écrits en ALGOL 60 (les listings des programmes sont donnés en annexe de ce chapitre).

2.4a. Interpolation

Si le nombre de points expérimentaux sur une courbe est suffisamment élevé, l'interpolation graphique peut être acceptable; dans les zones à forte courbure, toutefois, l'imprécision pourra devenir notable.

Pour le calcul numérique, il existe plusieurs méthodes efficaces. Etant donné l'allure des courbes obtenues lors d'une étude potentiométrique, la méthode de LAGRANGE du 3ème degré donne en général de très bons résultats.

Soit la courbe expérimentale y = f(x) pour laquelle un certain nombre de points sont connus (fig. 3a); soit à calculer y(X). Il faut d'abord rechercher les quatre points expérimentaux dont l'abcisse encadre X: c'est à dire x_1 et x_2 inférieurs à X et x_3 et x_4 supérieurs à X. y(X) est alors donné par:

$$y(X) = \sum_{i=1}^{i=4} a_i y_i$$

(III, 20)

$$a_{i} = \frac{k \neq i}{\prod_{k \neq i} (x_{i} - x_{k})}$$
$$k \neq i$$

avec

Ceci revient à calculer les coefficients de la courbe du 3ème degré passant par x_1 , x_2 , x_3 et x_4 . Si les points expérimentaux sont assez proches, cette approximation est largement suffisante.

2.4b. Intégration

C'est, dans tous les cas, l'opération que l'on peut rendre la plus précise. La méthode dite "des trapèzes" est la plus commode et la plus rapide. La surface sous la courbe y = f(x) comprise entre les abcisses x_0 et x_1 (fig. 3b) est décomposée en petites surfaces assimilables à des trapèzes et l'intégrale est donnée par:

$$\int_{x_0}^{x_1} y \, dx = \sum \frac{y_i + y_{i+1}}{2} (x_{i+1} - x_i)$$
(III,21a)

Pour que l'erreur soit négligeable, il faut que les intervalles x_{i+1} - x_i soient suffisamment petits; si, de plus, ces intervalles ont été choisis égaux à une valeur e (le "pas"), on obtient une formule de récurrence facile d'emploi:

$$\int_{x_0}^{x_{i+1}} y \, dx = \int_{x_0}^{x_i} y \, dx + \frac{e}{2} (y_{i+1} + y_i)$$
(III,21b)

Dans la pratique, une intégration telle que $\int C_{\text{H}}$ dph donne des résultats très satisfaisants si les pas en ph sont pris égaux ou inférieurs à 0,05 unité (nous avons vérifié qu'une réduction de e à 0,01 unité de ph n'améliorait pas les résultats). C'est l'une des raisons qui rendent préférable la transformation des données expérimentales en données interpolées à des valeurs successives et régulières du ph (ou de C_{H} si la fonction G est utilisée). Si les pas en ph sont plus importants il est nécessaire d'ajuster y à une équation polynomiale et d'effectuer une intégration analytique (56).



Fig. 3 - Techniques mathématiques

2.4c. Dérivations

Quel que soit le jeu de formules employées, deux dérivations seront nécessaires pour obtenir a et m; ce sont, de loin, les étapes les plus imprécises du calcul et le soin apporté à leur réalisation conditionnera fortement le résultat final.

La dérivation graphique présente des risques élevés: l'appréciation visuelle de la position d'une tangente est extrêmement subjective et peut conduire à des résultats aberrants. Une meilleure méthode consiste à assimiler, pour une faible variation de x, la courbe y = f(x) à un fragment de parabole. Il est alors possible d'utiliser la propriété du parallélisme entre une sécante et la tangente au point d'abcisse moyenne (Fig. 3c). Il faut toutefois appliquer ce procédé avec prudence, en particulier au voisinage de points d'inflexion. Les résultats obtenus sont en général satisfaisants si le rayon de courbure des fonctions est faible (voir référence 66).

Le calcul numérique ne propose pas dans notre cas de solution rigoureuse: un certain nombre de méthodes ont donc été expérimentées.

Le procédé qui paraît le plus facile à mettre en oeuvre est l'assimilation de la courbe y = f(x) à une courbe polynomiale de degré n. Disposant de N points expérimentaux (N > n + 1) et donc de N équations du type:

 $y_i = a_0 + a_1 x_i + \dots + a_n x_i^n$

il est facile de résoudre le système surabondant pour obtenir les valeurs des (n + 1) coefficients. La dérivation en tout point de la courbe est alors très aisée et s'exprime par:

96

 $y_{i}^{t} = a_{1}^{t} + \dots + na_{n}^{n-1} x_{i}^{n-1}$ (III,22)

La difficulté majeure de cette méthode réside dans le choix judicieux du degré n du polynôme. Si n est trop faible il est bien évident que la courbe calculée est très approximative et donc que les dérivées sont faussées.Par contre, si n est trop élevé, les résultats obtenus ne sont pas forcément meilleurs: en effet, la courbe de degré (N - 1), par exemple, passe bien par tous les points expérimentaux mais peut, entre ces points, s'écarter notablement de la "courbe expérimentale". Les dérivées calculées peuvent alors être nettement erronées.

De ce fait, ce procédé se prête mal à l'utilisation systématique car, à la limite, chaque courbe doit être examinée pour être traitée avec son degré optimum.

La seconde méthode expérimentée utilise la formule de NEWTON pour le calcul des valeurs d'un polynôme (méthode des différences divisées). Soit x_N l'abcisse du point où l'on désire calculer la dérivée à la courbe y = f(x) (fig. 3c), là encore, la courbe expérimentale est assimilée à une courbe polynomiale de degré n, mais uniquement sur les (n + l) points expérimentaux voisins de x_N .

Polynôme du 3ème degré

Pour le degré trois, différentes possibilités sont à envisager suivant la position de x_N par rapport aux autres; pour distinguer les différentes fonctions possibles, la notation y_{IJ} est utilisée et indique que y est calculé avec I et J points de part et d'autre de x_N .

- si les quatre points choisis sont $(x_{N-2}, x_{N-1}, x_N, x_{N+1})$ la méthode des différences divisées de NEWTON permet d'écrire un grand nombre d'expressions équivalentes de la cubique; par exemple sous la forme:

 $y_{21} = y_N + C_1(x - x_N) + C_2(x - x_N)(x - x_{N-1}) + C_3(x - x_N)(x - x_{N-1})(x - x_{N+1})$

les coefficients étant calculés par:

У_N

 $C_1 = \frac{y_N - y_{N-1}}{x_N - x_{N-1}}$

 x_{N-1} y_{N-1}

 $C_{1}' = \frac{y_{N-1} - y_{N+1}}{x_{N-1} - x_{N+1}}$

 $C'_{2} = \frac{C'_{1} - C''_{1}}{\frac{1}{x_{N-1} - x_{N-2}}}$

 $C_3 = \frac{C_2 - C_2'}{x_{N} - x_{N-2}}$

 $C_2 = \frac{C_1 - C_1'}{x_N - x_{N+1}}$

 x_{N+1} y_{N+1}

 $C_{1}^{ii} = \frac{y_{N+1} - y_{N-2}}{x_{N+1} - x_{N-2}}$

х_{N-2} у_{N-2}

La dérivée y'_{21} à l'abcisse x_N est la limite de $\left(\frac{y - y_N}{x - x_N}\right)_{x \to x_-}$, d'où $y'_{21} = \left(\frac{dy_{21}}{dx}\right)_{x=x_{n}} = c_1 + c_2(x_N - x_{N-1}) + c_3(x_N - x_{N-1})(x_N - x_{N+1})$ (111, 23)

- Il est bien évident, d'après la figure 3c, que pour les degrés impairs utilisant donc un nombre pair de points, une certaine dissymétrie est créée par le choix des points expérimentaux voisins de x_N . Une autre dérivée y'_{12} est calculable au point x_N à partir des points $(x_{N-1}, x_N, x_{N+1}, x_{N+2})$; l'expression de y'_{12} étant obtenue en remplaçant dans les équations relatives à y'_{21} , (x_{N-2}, y_{N-2}) par (x_{N+2}, y_{N+2}) .

- En fait, et dans la mesure du possible, une "meilleure valeur" y'_{22} est obtenue en prenant la valeur moyenne de y'_{21} et y'_{12} , le calcul de y'_{22} n'étant réalisable que lorsqu'il y a deux points de part et d'autre de x_N .

- Dans le cas de points extrêmes sur la courbe y = f(x), les y'_{21} et y'_{12} précédents ne peuvent être obtenus. Par exemple, si x_N est un point extrême supérieur, le calcul est effectué à partir des valeurs $(x_{N-3}, x_{N-2}, x_{N-1}, x_N)$, l'expression de la dérivée y'_{30} correspond alors à y'_{21} où (x_{N+1}, y_{N+1}) devient x_{N-3} , y_{N-3}). Puisque x_N n'est plus encadré, y'_{30} est obtenu avec une précision moindre.

Polynôme du 2ème degré

1--

En se limitant à un polynôme du 2ème degré, l'expression précédente se limite à:

$$y_{11} = y_N + C_1(x - x_N) + C_2(x - x_N)(x - x_{N-1})$$

$$y'_{11} = \left(\frac{dy_{11}}{dx}\right)_{x=x_N} = C_1 + C_2(x_N - x_{N-1})$$
 (III,24)

cette expression présentant le gros avantage de n'utiliser, au total, que trois points.

Pour tester les divers modes de calcul, il nous faut donc établir maintenant un exemple simulé, aussi proche que possible d'un cas réel, sur lequel il sera possible, en tout point, de comparer les valeurs "expérimentales" et les valeurs calculées.

3. MISE EN OEUVRE DE LA METHODE

La principale caractéristique actuelle des méthodes d'intégration réside dans l'opposition entre le nombre appréciable de formules théoriques -tout au moins pour les complexes polynucléaires- et leur mise en oeuvre très approximative pouvant conduire à des erreurs importantes, la rigueur du modèle mathématique contrastant avec ses applications.

3.1. DONNEES EXPERIMENTALES SIMULEES

La validité de cette méthode est testée à l'aide d'un exemple se rapportant aux systèmes (Cu²⁺, acides α -aminoalkylphosphoniques) pour lesquels les moyens classiques de calcul ne sont pas applicables et avaient justifié l'utilisation de méthodes d'intégration (66 à 69). Les études antérieures ont montré que ces triacides (H₃A) à fonctions séparées forment des complexes mixtes de formule générale MH_jA_p, les formes prédominantes coexistent et correspondent à j = 0, 1 ou 2; p = 1 ou 2 et p ≥ j.

3.1a. Courbes de neutralisation

Les courbes de neutralisation ph = f(x), pour C_A , C_M donnés, ont été calculées pour toute combinaison de C_A (C_A = 1,5 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6.10⁻³M), et de C_M (C_M = 0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6.10⁻³M), l'acide étant initialement sous forme H_3A ; cette simulation a pour but d'éliminer les erreurs purement expérimentales et de ne tester ainsi que la précision des méthodes de calcul. Les concentrations de toutes les espèces participant aux équilibres peuvent être calculées, à partir des β_{qjp} , des produits de solubilité et des concentrations totales, à l'aide de COMSOL (70); celui-ci est un programme général de calcul de la COMposition des SOLutions applicable à la potentiométrie, spectrophotométrie, conductimétrie... Dans notre cas pour un taux de neutralisation x donné, le ph est calculé en utilisant des β_{qjp} de même ordre de grandeur que ceux obtenus dans le système Cu²⁺, acide aminométhylphosphonique, les espèces envisagées étant les suivantes ($M_{H,A}$, β_{qjp}):



BIIS

Fig. 5 – Exemple de courbes de neutralisation de mélanges $C_A^{\ /C}_M \stackrel{\circ}{=} C_A$ constant (5.10⁻³M)

Constantes d'acidité

H ₃ A	β ₀₃₁	=	6,45.10 ¹⁵
H ₂ A	^β 021	22	2,32.10 ¹⁵
HA	^β 011	=	7,66.10 ⁹

Constantes d'hydrolyse de Cu²⁺

CuOH
$$\beta_{1-10} = 1,8.10^{-8}$$

Cu(OH)₂₄ S = 3. 10⁹

Complexes

CuHA	^β 111	=	3,63.10	$(\log \beta_{111} = 12,560)$
CuA	^β 101	=	1,2.10 ⁸	$(\log \beta_{101} = 8,079)$
CuH2A2	^β 122	=	8,55.10 ²⁴	$(\log_{122} = 24,932)$
CuHA2	^β 112	-	1,85.10 ²⁰	$(\log \beta_{112} = 20, 267)$
CuA2	^β 102	=	4. 10 ¹⁴	$(\log_{102} = 14,602)$

Produit ionique de l'eau

$$\beta_{0-10} = 1,63.10^{-14}$$

Pour simplifier les courbes sont calculées en négligeant la dilution entraînée par l'addition de réactif (voir § 5); les coefficients d'activité sont supposés constants; le ph est calculé à 0,001 unité près, précision limite actuellement accessible.

Les figures 4 et 5 sont un exemple de telles courbes de neutralisation à C_{M} et à C_{A} constants.

3.1b. Valeurs de comparaison

De plus, les valeurs théoriques (a, m, \overline{q} , \overline{j} , \overline{p}) sont calculées pour (h, C_A , C_M) donnés, pour pouvoir, à tout moment, les comparer aux valeurs issues des méthodes d'intégration et d'être ainsi en mesure de jouer sur les procédés mathématiques donnant la meilleure précision.
3.2. RESULTATS ET PRECISION

3.2a. Formules utilisées

Le schéma le plus cohérent d'exploitation des données (x, ph, C_A , C_M) est représenté dans le paragraphe 2.2a et utilise la fonction F et ses dérivées. Cependant, nous avons choisi les formules se rapportant à (C_A , C_M , C_H , h) dans l'application desquelles nous avons acquis une certaine expérience et qui sont familières au plus grand nombre d'auteurs; de plus, elles ne font introduire les a_0 et m_0 qu'en fin de calcul ce qui autorise une retouche plus facile des constantes d'intégration et donc de a et m (voir 4.2).

$$\log \frac{m}{m_0} = \left[\int_{ph_0}^{ph} \left(\frac{\partial C_H}{\partial C_M} \right)_{C_A, ph} dph \right]_{C_M, C_A}$$
(III.25)

$$\log \frac{a}{a_0} = \left[\int_{ph_0}^{ph} \left(\frac{\partial C_H}{\partial C_A} \right)_{C_M, ph} dph \right]_{C_A, C_M}$$
(III,26)

l'organigramme suivi pour le calcul des inconnues étant représenté en 2.2b ; toutes les étapes sont menées à l'aide du calcul numérique.

A partir des courbes de neutralisation ph = f(x) il est facile de calculer $C_{H} = (3 - x)C_{A} - h + [OH]$ relatif à un couple C_{A} , C_{M} donné. Par interpolation de LAGRANGE (III,20), les valeurs de C_{H} sont ramenées à des ph donnés qui couvrent une zone allant d'environ ph 3 à ph 6 avec un pas de 0,05 unité de ph: on remarque ici que le nombre de (ph, C_{H}) interpolés est supérieur au nombre de (ph^{*}, C_{H} ^{*}) expérimentaux; d'où finalement les données (C_{A} , C_{M} , C_{H} , ph).

3.2b. Concentrations libres m et a

Le calcul de m est mené, à chaque fois, pour un C_A unique et suit l'organigramme décrit en 2.2b; les stades du calcul étant représentés pour $C_A = 5.10^{-3}$ M, par la suite des figures 6 et 7.

Les couples (ph, $C_{\rm H}$) relatifs à un $C_{\rm A}$ particulier et différents $C_{\rm M}$ donnent $C_{\rm H} = f(C_{\rm M})_{\rm ph, C_{\rm A}}$ et donc leur évolution suivant le ph (fig. 6); pour augmenter le nombre de points et faciliter ainsi la dérivation, on y ajoute le point ($C_{\rm M} = 0$, $[C_{\rm H} = \sum_{j} [H_{j} A]_{\rm ph}]$) correspondant à la courbe de neutralisation









de l'acide seul. Ces courbes aboutissent, par les méthodes exposées en 2.4c aux valeurs des dérivées $\left(\frac{\partial C_{H}}{\partial C_{M}}\right)_{ph, C_{A}, C_{Mi}}$, aux points C_{Mi} considérés et pour l'ensemble des ph (Fig. 7). La surface limitée par $\left(\frac{\partial C_{H}}{\partial C_{M}}\right)_{C_{A}, C_{Mi}}$ = f(ph) et l'axe des abscisses

est calculée par la méthode des trapèzes (2.1b) et correspond à $\left(\log \frac{m}{m_0}\right)_{C_A, C_{Mi}, ph}$

Le calcul est ainsi renouvelé pour d'autres C_A de manière à obtenir log $\frac{m}{m_0}$ relatifs aux différents triplets (C_A, C_M, ph) .

Pour calculer log $\frac{a}{a_0}$ les opérations sont parallèles (Fig. 8 et 9) aux précédentes, C_M remplaçant C_A , le point particulier ($C_A = 0$, $\left[C_H = -(\beta_{1-10}h^{-1}.C_M)(1 + \beta_{1-10}h^{-1})^{-1}\right]_{ph}$) correspondant à l'hydrolyse du métal seul en MOH.





- 104 -



En se basant sur les considérations du paragraphe 1.2d il ne reste plus qu'à déterminer les constantes d'intégration m_0 et a_0 pour avoir m et a. Par exemple en milieu acide (ph₀ \sim 3) où la complexation est faible, nous supposons d'abord que seuls H₁A et MHA interviennent, ce qui d'après les équations (III,1, 2, 3) donne

$$a_{0} = \frac{C_{H_{0}} - C_{A}}{\sum(j - 1) \beta_{0j1} h_{0}^{j}}$$
(III,27)
$$m_{0} = C_{M} - C_{A} + a_{0}(\sum \beta_{0j1} h_{0}^{j})$$
(III,28)

Les valeurs finales sont donc (a, m, h, C_A , C_M).

La précision des méthodes d'intégration est surtout tributaire de la dérivation; il n'est pas nécessaire, en effet, de s'attarder sur l'interpolation

et l'intégration, car il a été vérifié que ces étapes introduisent des erreurs négligeables lorsque les points sont, comme dans notre cas, suffisamment rapprochés. Le calcul des écarts Δm et Δa entre (m, a) issus des méthodes d'intégration et des valeurs théoriques (voir 3.1b) correspondantes, sera donc un moyen pour tester l'efficacité de la méthode de dérivation.

Les courbures plus accentuées des $C_H = f(C_M)$ (Fig. 6) comparées à celle des $C_H = f(C_A)$ indiquent a priori que l'estimation des tangentes y présentera plus de difficultés, ceci étant d'ailleurs vérifié a posteriori; c'est donc le calcul de m qui a été choisi comme test des techniques de dérivation.

Tout d'abord, pour $C_A = 5.10^{-3}$ M, nous avons calculé à chaque ph, pour une méthode de dérivation donnée, les valeurs des $\frac{\Delta m}{m}$ relatifs aux $C_M = 1$, 2, 3, 4, 5, 6.10⁻³M. La figure 10 représente l'évolution de ces écarts relatifs moyens en fonction du ph, et permet de tirer les conclusions suivantes:



- l'incertitude initiale, voisine de 0,1%, répercute l'estimation
 "approchée" de la constante d'intégration et peut être supprimée en affinant
 ^mO.

- Dans tous les cas, l'erreur augmente avec le ph, donc avec la courbure de $C_{H} = f(C_{M})$.

- L'utilisation des calculs de dérivées à partir de l'ensemble des sept points ($C_M = 0$, 1, 2, 3, 4, 5, 6.10⁻³M) en considérant que l'équation de $C_H = f(C_M)$ est du 3ème degré (équation 22) n'est pas favorable. L'augmentation du nombre de ces points, par exemple l'addition de trois valeurs de C_H correspondant à $C_M = 1,5$, 2,5 et 7.10⁻³ M, n'améliore pas de façon intéressante la précision. Bien qu'utilisé par SARKAR et KRUCK (56) et MARTIN (74) nous pensons que ce type de dérivation ne permet guère d'atteindre une précision élevée, même si on augmente le degré du polynôme (voir 2.4c).

Les méthodes de dérivation utilisant le minimum de points compatible avec le degré choisi pour le polynôme (méthode de NEWTON) donnent une meilleure précision: même appliquée à une expression du 2ème degré (équation III,24) elle fournit une précision satisfaisante ($\frac{\Delta m}{m} < 2\%$). Une meilleure précision est obtenue par la méthode de NEWTON du 3ème degré, détaillée au paragraphe 2.4c, qui utilise quatre points (calcul de y'₂₁, y'₁₂ ou y'₃₀) et dans la mesure du possible cinq points (y'₂₂). La figure 10 permet toutefois de choisir sans ambiguité comme meilleure méthode de calcul des dérivées la méthode de NEWTON utilisant y'₂₂.

Puisque les expressions de y'_{1J} utilisées y sont différentes, la précision dépend aussi de la position du point C_M par rapport aux autres sur la courbe $C_H = f(C_M)$. La figure 11 traduit la variation de $\frac{\Delta m}{m}$ ($\frac{\Delta m}{m}$ étant ici la moyenne relative aux mélanges de $C_A = 2$, 3, 4, 5, 6.10⁻³ pour un couple C_M , ph donné) suivant la position du point et indique l'expression la plus favorable utilisée pour la dérivée. Les points où y'_{22} ($C_M = 1$, 5, 6.10⁻³) ne peut être calculé, sont causes d'erreurs supplémentaires.

En conclusion, l'erreur introduite par la méthode de NEWTON du 3ème degré dépend:

- d'une part de la courbure des fonctions $C_{H} = f(C_{M})$ donc du ph,

- d'autre part de la position du point sur la courbe, donc de l'expression de la dérivée, le cas le plus favorable étant constitué d'un point encadré de deux valeurs (y'_{22}) ; par la suite, la dérivation sera toujours effectuée par la méthode de NEWTON utilisant l'expression y'_{22} .

- 107 -



Fig. 11 - Erreur moyenne $\Delta m/m$ en fonction de la position relative des points C_M sur la courbe $C_H = f(C_M)$, en utilisant l'expression de y'_{IJ} la plus favorable. Influence du ph.

Le tableau I traduit en pourcentage la répartition des erreurs $\frac{\Delta m}{m}$ et $\frac{\Delta a}{2}$ relevées pour 4,0 < ph < 5,8:

A. En tenant compte de la totalité des points relatifs aux différents C_A , C_M , avec $C_A = 1,5$, 2, 3, 4, 5, 6.10^{-3} et $C_M = 1, 2, 3, 4, 5, 6.10^{-3}$

B. En ne considérant que les mélanges de C_A ou C_M intermédiaires et favorables au calcul de la dérivée moyenne y'_{22} :

pour $\frac{\Delta m}{m}$	$C_{A} = 1,5$, 2, 3, 4, 5, 6.10 ⁻³ , $C_{M} = 2, 3, 4.10^{-3}$
pour $\frac{\Delta a}{a}$	$C_{A} = 2, 3, 4.10^{-3}, C_{M} = 1, 2, 3, 4, 5, 6.10^{-3}$

TABLEAU I:	Répartition des	erreurs ramenées à	i 100 valeurs	
	$0 < \frac{\Delta m}{m} < 0, 1\%$	$0, 1 < \frac{\Delta m}{m} < 0, 5\%$	$0,5 < \frac{\Delta m}{m} < 1\%$	$1 < \frac{\Delta m}{m} < 2\%$
A	60,5	33,7	3,6	2,2
В	76,2	22,4	0,7	0,7
	$0 < \frac{\Delta a}{a} < 0, 1\%$	$0, 1 < \frac{\Delta a}{a} < 0, 5\%$	$0,5 < \frac{\Delta a}{a} < 1\%$	$1 < \frac{\Delta a}{a} < 2\%$
A	73,7	25,5	0,8	0
В	80,8	19,2	0	0

a est obtenu avec une précision meilleure; mais de toute manière celle-ci est très satisfaisante puisque l'erreur ne dépasse jamais 2%.

3.2c. Composition moyenne des complexes

Les calculs précédents permettent de rassembler les quadruplets $(C_{\rm H}, a, m, h)$ relatifs à un couple $C_{\rm A}$, $C_{\rm M}$. La méthode des trapèzes appliquée aux valeurs interpolées $(C_{\rm H}, \ln h)$ donne aisément l'intégrale $\int_{h_0}^{h} C_{\rm H}$.dln h. F est alors tiré de l'équation III.9a, la constante d'intégration F₀ étant obtenue

vers ph 3, avec les mêmes hypothèses que pour le calcul de m₀, a₀:

$$F_0 = C_{S_0} - C_A \ln a_0 - C_M \ln m_0$$

avec

 $C_{S_0} = C_M + a_0 \sum \beta_{0j1} h_0^j$ (III,29)

ph	с _н	a at	n ^m t	R	ā	ā,	j	j _t	P	Pt
3,50	7,916.10 ⁻³	1,685.10 ⁻¹¹ 1,685.10 ⁻¹¹	1,958.10 ⁻³ 1,958.10 ⁻³	4,226.10 ⁻⁵	0,991	1,000	0,922	0,917	1,016	1,012
4,00	7,689.10-3	$1,603.10^{-11}$ $1,603.10^{-11}$	1,851.10 ⁻³	1,480.10 ⁻⁴	1,005	t. 000	0,792	0.788	1,036	1.034
4,20	7,471.10 ⁻³	3,845.10 ⁻¹⁰	1,753.10 ⁻³	2,470.10 ⁻⁴	0,998	1,000	0,711	0,708	1,050	1 049
4,40	7,112.10 ⁻³	8,948.10 ⁻¹⁰	1,594.10 ⁻³	4,049.10 ⁻⁴	1,001		0,625	0,700	1,071	
4,60	6,568.10 ⁻³	8,952.10 1,996.10 ⁻⁹ 1,997.10 ⁻⁹	$1,365.10^{-3}$ 1,366.10^{-3}	6,329.10-4	1,002	1,000	0,529	0,526	1,091	1.090
4,80	5,844.10 ⁻³	4,222.10 ⁻⁹ 4,224.10 ⁻⁹	$1,081.10^{-3}$ $1,082.10^{-3}$	9,167.10 ⁻⁴	1,001	1,000	0,444	0.439	1,118	1.115
5,00	5,015.10 ⁻³	8,454.10 ⁻⁹ 8,459.10 ⁻⁹	7,846.10 ⁻⁴	1,212.10 ⁻³	1,002	1,000	0,366	0 364	1,146	1 144
5,20	4,202.10 ⁻³	1,160.10 ⁻⁸	5,258.10-4	1,471.10 ⁻³	1,001	1,000	0,304	0,004	1,178	
5,40	3,475.10 ⁻³	2,929.10 ⁻⁸	3,311.10 ⁻⁴	1,666.10 ⁻³	1,001	1,000	0,256	0,303	1,217	1,1//
5,60	2,859.10 ⁻³	2,929.10 ⁻⁸	3,315.10 ⁻⁴ 2,008.10 ⁻⁴	1,797.10 ⁻³	1,000	1,000	0,217	0,256	1,266	1,217
5, 80	2 2/7 10-3	5,087.10 ⁻⁸	2,009.10 ⁻⁴	L 502 10 ⁻³	0.009	1,000	0 182	0,218	1 320	1,266
3,8U	2,347.10	8,424:10 8,418,10 ⁻⁸	1,202.10	1,883.10	0,998	1,000	0,182	0,183	1,320	1,

- 109 -

R est calculé à partir de F par applications successives des équations III,7 et III,18 les valeurs de \bar{q} , \bar{j} , \bar{p} étant alors obtenues à partir de R, C_M , C_A , C_M , a, m, h, β_{0j1} , β_{qj0} (équations III,19a, b, c). Le tableau II rassemble une partie des résultats obtenus pour le mélange $C_A = 4.10^{-3}$ et $C_M = 2.10^{-3}$ M ainsi que les valeurs théoriques de comparaison (a_t , m_t , \bar{q}_t , \bar{j}_t , \bar{p}_t) l'intégration ayant été effectuée à partir de ph₀ = 3,10. Les \bar{q} , \bar{j} , \bar{p} sont obtenus avec une bonne précision bien qu'un grand nombre d'erreurs cumulatives interviennent; la variation de ces valeurs, en fonction du ph (Fig. 12) montre que les complexes coexistent.

Evidemment, il n'est pas nécessaire de calculer la composition moyenne des complexes pour toutes les combinaisons de C_A , C_M possibles: on peut se contenter de mélanges extrêmes de manière à obtenir les \bar{q} , \bar{j} , \bar{p} limites. Le tableau III représente ces \bar{q} , \bar{j} , \bar{p} correspondant à ph 4,00 et ph 5,80, pour quelques C_A, C_M

TABLEAU II	I			
c _A .10 ³	с _м . 10 ³	q ph 4,00 à ph 5,80	j ph 4,00 à ph 5,80	p ph 4,00 à ph 5,80
2	2	# 1	0,73 à 0,09	1,00 à 1,13
5	2	# 1	0,80 à 0,22	1,04 à 1,40
5	5	# 1 .	0,81 à 0,12	1,05 à 1,14
2	5	# 1	0,79 à 0,07	#1,03

Ceci permet de déduire que dans les formules des complexes $M_q H_j A_p$ nous aurons:

q = 1 j = 0,1 p = 1,2

la permutation de ces valeurs conduisant à envisager les complexes prédominants MA, MA₂, MHA, MHA₂.

Toutefois, en milieu acide, vers ph 3,1, \overline{j} devient légèrement supérieur à 1 (pour les mélanges de $C_A = 2.10^{-3}$, $C_M = 5.10^{-3}$ et $C_A = C_M = 5.10^{-3}$) ce qui laisserait supposer la formation de complexes avec j = 2 et en particulier MH_2A_2 . Cependant, dans cette zone de ph, les valeurs de \overline{j} sont incertaines car fortement dépendantes des constantes d'intégration, il n'est donc pas possible pour l'instant de retenir les valeurs de $\overline{j} > 1$.

4. CONSTANTES DE STABILITE

Le calcul des constantes de stabilité sort du domaine propre aux méthodes d'intégration, mais dans la mesure où celles-ci donnent quantité de variables caractéristiques, il est facile d'obtenir les β_{qjp} , du moins de façon approximative. De toutes façons, ces constantes seront affinées par la suite, à partir des valeurs expérimentales initiales, le programme d'affinement étant conçu pour permettre également la recherche d'espèces mineures.

Les données initiales $(\beta_{0j1} \text{ et } \beta_{qj0} \text{ étant supposés connus})$ ainsi que celles issues des méthodes d'intégration sont:

- les concentrations C_A , C_M , C_H et a, m, h
- les fonctions reliées à des sommes de complexes: R, qR, jR, pR
- les formules des complexes prédominants: q, j, p

Ces renseignements sont suffisamment abondants pour permettre une grand choix dans les méthodes de calcul de β_{qjp} , par exemple, à partir de

 $R = \sum_{q,j,p} \beta_{qjp} m^{q} h^{j} a^{p}$

 $\overline{q}R = \sum_{q,j,p} q \beta_{qjp} m^{q}h^{j}a^{p}$

 $\overline{j}R = \sum_{q,j,p} j \beta_{qjp} m^{q}h^{j}a^{p}$

 $\overline{pR} = \sum_{q,j,p} p \beta_{qjp} m^{q} h^{j} a^{p}$

Toutes ces valeurs étant connues, sauf β_{qjp} , il est facile d'adapter ces fonctions ou leurs combinaisons linéaires à une méthode graphique de résolution. Dans le cas plus compliqué où il subsiste plus de trois variables à déterminer on résoud le système d'équations. D'autres fonctions différentes des précédentes peuvent être également utilisées (Z, n, etc...). Si les résultats des méthodes d'intégration sont suffisamment précis, la recherche des espèces mineures est déjà réalisable à ce stade.

Chaque système étant un cas particulier, nous ne pouvons trop nous attarder sur les diverses possibilités offertes: nous nous contenterons de reprendre notre exemple et de calculer les constantes de stabilité:

- en utilisant la résolution d'un système surabondant d'équations linéaires

- et ensuite en employant une méthode simplifiée, dans le cas où la composition des complexes peut être connue, ou supposée connue, par d'autres moyens que les méthodes d'intégration.

4.1. CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITE PAR RESOLUTION D'UN SYSTEME D'EQUATIONS

Pour le calcul des β_{qjp} nous avons le choix entre les fonctions R, $\bar{q}R$, $\bar{j}R$, $\bar{p}R$ ou $(\bar{q} + \bar{j} + \bar{p})R$ -tout autre combinaison linéaire est envisageabledont les valeurs sont connues pour n ph différents. Il est à noter que l'utilisation de $\bar{j}R$ ne permet que le calcul des constantes de stabilité des complexes protonés. Parmi ces fonctions, nous donnerons une préférence à R où toutes les espèces figurent avec le même poids, ce qui aboutit, en général, à une meilleure précision sur les β_{qjp} . Ceci nous donne un système surabondant de n équations:

$$R_{i} = \sum \beta_{qjp} m_{i}^{q} h_{i}^{j} a_{i}^{p} = \beta_{111} m_{i} h_{i} a_{i} + \beta_{101} m_{i} a_{i} + \beta_{112} m_{i} h_{i} a_{i}^{2} + \beta_{102} m_{i} a_{i}^{2}$$

qui sous forme matricielle peuvent s'écrire

R _I : R _i : R _n	=	m _j h _j a _j	^m l ^a l : ^m i ^a i : m _n a _n	^m ₁ h ₁ a ² : : : : : : : : : : : : : : : : : : :	m ₁ a ₁ 	×	^β 111 ^β 101 ^β 112 ^β 102
Rn		m h a n n n n	man	m h a n	man		

ou schématiquement

$$\left| \mathbf{R} \right| = \left| \left| \mathbf{MAT} \right| \right| \times \left| \left| \beta_{\mathbf{qjp}} \right| \right|$$

que l'on résoud en écrivant

- 112 -

$$\left\| \mathbf{MAT} \right\|^{\mathrm{T}} \times \left\| \mathbf{R} \right\| = \left\| \mathbf{MAT} \right\|^{\mathrm{T}} \times \left\| \mathbf{MAT} \right\| \times \left\| \boldsymbol{\beta}_{qjp} \right\|$$

$$\left(\left\| \mathbf{MAT} \right\|^{\mathrm{T}} \times \left\| \mathbf{MAT} \right\| \right)^{-1} \times \left\| \mathbf{MAT} \right\|^{\mathrm{T}} \times \left\| \mathbf{R} \right\| = \left\| \boldsymbol{\beta}_{qjp} \right\|$$

Ce calcul a été effectué pour quelques mélanges C_A , C_M dans la zone 4,00 \leq ph \leq 5,80 (n = 37). Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs initiales dans le tableau IV.

TABLEAU IV						S
			с _А	. 10 ³ /c _M . 10 ³		
log ^g qjp	Valeurs initiales (voir 3.1)	2/2	3/2	4/2	5/2	6/2
^{logβ} 101	8,08	8,12	8,13	8,13	8,14	8,15
logβ111	12,56	12,55	12,56	12,56	12,57	12,56
^{logβ} 102	14,60	14,13	14,53	14,59	14,60	14,61
logβ ₁₁₂	20,27	19,07	19,66	19,93	20,05	20,06
^{10gβ} 122	24,93	non introduit	non introduit	non introduit	non introduit	non introduit

Les mélanges de faible C_A/C_M donnent des valeurs plus éloignées des constantes relatives à MHA₂ et MA₂ car ils n'y sont pas prédominants, la valeur de \bar{p} étant faible (voir tableau III). L'absence de MH₂A₂, qui est une espèce mineure, ne fausse que légèrement les autres valeurs, sauf β_{112} .

4.2. AFFINEMENT DES CONSTANTES D'INTEGRATION a0, m0, F0

Les résultats obtenus (a, m, β_{qjp} ...) dépendent des constantes d'intégration initiales, il est maintenant nécessaire de recalculer ces constantes à partir des β_{qjp} et ceci:

- soit pour vérifier que les hypothèses initiales étaient bonnes, donc que toutes les valeurs obtenues sont correctes,

- ou sinon d'obtenir de nouvelles valeurs a'_0 , m'_0 , F'_0 et de recommencer le calcul. D'après les formules III,25 et III,26, l'intégrale étant inchangée on a:

- 113 -

$$m' = m \cdot m_0' \cdot m_0^{-1}$$
 et $a' = a \cdot a_0' \cdot a_0^{-1}$

a', m' sont les nouvelles valeurs des concentrations libres, F'_0 étant recalculé à partir de a', m' par la formule III,29.

114 -

Quand il y a peu de complexes, a' et m' peuvent être obtenus directement (voir, par exemple les références 66, 67), mais pour garder au calcul toute sa généralité, la méthode de NEWTON-RAPHSON a été utilisée.

Posons $[C_0] = \beta_{qjp} m_0^{qh} b_0^{ja} a^{p}$ avec $\beta_{100} = \beta_{001} = 1$; $[C_0]$ est calculable au ph₀, avec les valeurs de a_0 , m_0 initiales. Or, d'après les équations III,1, III,2 nous avons

$$dC_{A} = C_{A} - \sum p[C_{0}] = dlna(\sum p^{2}[C_{0}]) + dlnm(\sum qp[C_{0}])$$
$$dC_{M} = C_{M} - \sum q[C_{0}] = dlna(\sum qp[C_{0}]) + dlnm(\sum q^{2}[C_{0}])$$

La résolution du système donne dlna et dlnm d'où de nouvelles valeurs des constantes d'intégration:

$$a_0' = a_0 + da$$

 $m_0' = m_0 + dm$

Ces valeurs sont réintroduites dans les équations de départ jusqu'à convergence, d'où a' et m'. Dans notre cas, ces valeurs recalculées sont très voisines des premières valeurs: par exemple, pour le mélange $C_A = 4.10^{-3}$ et $C_M = 2.10^{-3}$:

$$a_0'/a_0 = (1 - 4.10^{-6})$$
, $m_0'/m_0 = (1 - 1, 1.10^{-4})$, $F_0'/F_0 = 1$

ce qui indique que les hypothèses initiales étaient bonnes. Mais, si les a'_0 , m'_0 , F'_0 étaient éloignés (66), il faudrait reprendre le calcul comme indiqué précédemment.

4.3. RECHERCHE DES ESPECES MINEURES

Les espèces mineures sont fortement dissociées, leur concentration et donc leur contribution aux valeurs \bar{q} , \bar{j} , \bar{p} n'est pas suffisante pour qu'elles puissent y être détectées. Elles influent peu sur a_0 , m_0 , leur recherche peut donc être effectuée après l'affinement de ces constantes d'intégration.

Pour leur recherche, la comparaison entre valeurs expérimentales (R, \bar{q} , \bar{j} , \bar{p}) et valeurs recalculées (R_{calc}, \bar{q}_{calc} , \bar{j}_{calc} , \bar{p}_{calc}) à partir des β_{qip} obtenus est utile.

Nous avons ici $R_{calc} = \sum \beta_{qjp} m^q h^j a^p$, avec (q = 1; j = 0,1; p = 1,2) qui est très peu différent de R puisque le calcul des constantes de stabilité a été effectué sur R.

$$\bar{q}_{calc} = (\sum_{j=1}^{n} q_{jp} m^{q} h^{j} a^{p}) R_{calc}^{-1}$$

$$\overline{j}_{calc} = (\sum_{j} \beta_{qjp} m^{q} h^{j} q^{p}) R_{calc}^{-1}$$

 $\bar{P}_{calc} = (\sum p \beta_{qjp} m^{q} h^{j} a^{p}) R_{calc}^{-1}$



Fig. 12 - \bar{q} , \bar{j} , \bar{p} = f(ph) et recherche des espèces mineures:

- **O** q, j, p expérimentaux
- O $\bar{q}_{calc},\;\bar{j}_{calc},\;\bar{P}_{calc}$ recalculés en considérant les espèces MA, MHA, MA $_2,\;$ MHA $_2$
- q_{calc} , j_{calc} , p_{calc} recalculés en ajoutant l'espèce supplémentaire MH_gA_2

La figure 12 compare valeurs expérimentales et calculées: \bar{q} et q_{calc} restent sensiblement identiques, ce qui s'explique puisque q = 1. Cependant lorsque l'on ne considère que MA, MHA, MA₂ et MHA₂, \bar{p}_{calc} et \bar{j}_{calc} sont trop faibles et indiquent que les formes précédentes ne sont pas les seules présentes; les écarts $\Delta \bar{p}$ et $\Delta \bar{j}$ étant voisins, les complexes manquants sont de j et p identiques. Le nouveau complexe à envisager d'abord est donc MH₂A₂. Le diagramme à trois dimensions (Fig. 13) permet une représentation plus générale. La courbe calculée (\bar{q}_{calc} , \bar{j}_{calc} , \bar{p}_{calc}) avec β_{111} , β_{101} , β_{112} et β_{102} s'éloigne notablement de la courbe expérimentale: pour les faire coı̈ncider il faut translater la courbe calculée vers les \bar{j} et \bar{p} croissants, c'est à dire dans la direction du complexe manquant MH₂A₂.



Fig. 13 - Diagramme de composition moyenne des complexes

• q, j, p expérimentaux • q_{calc}, j_{calc}, p_{calc} en omettant MH₂A₂ La résolution des équations du paragraphe 4.1 est reprise en essayant $MH_2^A_2$ comme complexe supplémentaire; les résultats pour le mélange $C_A \cdot 10^3/C_M \cdot 10^3 = 4/2$ deviennent:

 $log \beta_{101} = 8,08$ $log \beta_{111} = 12,56$ $log \beta_{102} = 14,60$ $log \beta_{112} = 20,27$ $log \beta_{122} = 24,96$

Les nouveaux \overline{p}_{calc} et \overline{j}_{calc} coïncident (Fig. 12) avec les valeurs expérimentales, les complexes sont donc satisfaisants, ce qui permet a posteriori de vérifier l'exactitude des méthodes d'intégration.

D'autres méthodes de recherche des espèces mineures peuvent être employées, la plus performante est le programme d'affinement qui présente l'avantage d'utiliser les données initiales (C_A , C_M , v, pH) et de permettre un essai systématique de toutes ces espèces: les complexes retenus étant ceux qui améliorent l'écart-type (chapitreIV). Toutefois, remarquons que le report des β_{qjp} obtenus à partir de R, dans \bar{q}_{calc} , \bar{j}_{calc} et \bar{p}_{calc} est un moyen très sensible de détection des espèces mineures: l'écart entre valeurs calculées et expérimentales est important lorsqu'une de ces espèces est omise (Fig. 12 - 13). A l'inverse le programme d'affinement est peu sensible car la diminution de l'écarttype est très faible lorsqu'il s'agit de complexes mineurs.

4.4. EXEMPLE DE CALCUL SIMPLIFIE DES CONSTANTES DE STABILITE

La méthode précédente est rigoureuse mais présente l'inconvénient de nécessiter un grand nombre de données; cependant, si les complexes sont mononucléaires, les valeurs de a suffisent à l'obtention des β_{1jp} . Les concentrations libres a relatives à différents ph sont alors obtenues par l'équation III.26 à partir de (x, ph, C_A) pour un seul C_M. Il s'agit ensuite de calculer les constantes de stabilité : la composition moyenne des complexes n'étant plus connue le choix de leur formule est plus subjectif. L'examen des courbes de neutralisation (Fig. 4 - 5), indique, d'après le nombre de H⁺ libérés dans les mélanges C_A/C_M > 2, que le dernier complexe formé est MA₂. Les hypothèses de départ sont donc basées sur la formation de complexes mononucléaires intermédiaires entre

- 117 -



Fig. 16 - Complexes de Cu²⁺: B = f(H) au cours des itérations successives

M et MA_2 , en envisageant l'existence de formes acides déjà rencontrées pour d'autres cations: nous aurons donc MHA, MH_2A_2 , MHA_2 , MA et MA_2 .

Si ces cinq complexes existent le traitement graphique suivant, introduit par ÖSTERBERG (61), permettra d'obtenir les constantes de stabilité correspondantes. A partir du nombre moyen de A liés à M:

$$\overline{n} = \frac{C_{A} - \sum \beta_{0j1} a h^{j}}{C_{M}} = \frac{\sum p \beta_{1jp} h^{j} a^{p}}{\sum \beta_{1jp} h^{j} a^{p}}$$

on obtient, dans ce cas particulier, et en ajoutant le complexe hydroxylé MOH,

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})a} (1+\beta_{1-10}h^{-1}) = \beta_{101} + \beta_{111}h + (\beta_{102} + \beta_{112}h + \beta_{122}h^2) \frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}}a$$

Le problème est simplifié en traçant:

$$\frac{\bar{n}}{1-\bar{n}} a(1+\beta_{1-10}h^{-1}) = f(\frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}}a)$$

à ph constant (Fig. 14): les droites obtenues ont pour ordonnée à l'origine $A = (\beta_{101} + \beta_{111} h)_{ph}$ et pour pente $B = (\beta_{102} + \beta_{112} h + \beta_{122} h^2)_{ph} \cdot \beta_{101}$ et β_{111} sont respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de A = f(h): la figure 15 représente cette fonction suivant les valeurs successives de la constante d'intégration a_0 . β_{102} , β_{112} et β_{122} sont calculées par ajustement à une équation du second degré de la fonction B = f(h) par la méthode des moindres carrés (Fig. 16). L'allure de A = f(h) et de B = f(h) confirme les hypothèses initiales.

Ce type de calcul a été réalisé dans nos études antérieures (66 - 69): les interpolations, dérivations et intégrations étaient menées graphiquement ou en utilisant des techniques modestes de calcul: à l'époque une calculatrice EMD avait été utilisée, les calculs correspondants pourraient être effectués actuellement sur calculatrice de poche! La suite des figures 14, 15, 16 est tirée de l'étude des complexes de Cu²⁺ et de l'acide aminométhylphosphonique où les constantes mixtes ${}^{*}_{\beta_{qjp}}$ ont été introduites, le pH₀ d'intégration étant de 4,00. Cet exemple montre qu'il est possible d'utiliser les méthodes d'intégration, même sans moyens de calcul importants: malheureusement l'accumulation d'erreurs, même faibles, risque alors d'atténuer la précision. Nous avons entièrement automatisé cette méthode graphique (voir listing en annexe) en suivant le schéma précédent, le calcul de a étant celui décrit au paragraphe 3.2b. Malheureusement les résultats sont fortement tributaires des limites choisies sur la droite et principalement sur la parabole: en effet, d'après les figures 15 et 16, il est facile de voir que tous les points n'ont pas la même importance, ceux des ph faibles étant prépondérants. Les constantes de stabilité obtenues en partant des données simulées ($C_M = 2.10^{-3}$, $C_A = 1.5$, 2, 3, 4, 5, 6.10⁻³) sont rassemblées dans le tableau V; à titre de comparaison, deux séries de résultats y figurent:

- d'une part les β_{qjp} obtenus dans la même zone de ph que celle du calcul précédent sur R

- d'autre part en ne retenant que les valeurs de β_{qjp} assorties des meilleurs résidus sur la droite ou sur la parabole

TABLEAU V: Résultats	de la méthode grap	nique automatisée	
		Ordre de grandeur de l'erreur (3fois l'écart-type)	Zone de ph de calcul
^{log β} 101	8,078	0,004	
log B ₁₁₁	12,564	0,004	
log β ₁₀₂	14,46	0,3	$4,0 \leq ph \leq 5,8$
$\log \beta_{112}$	20,34	0,03	
log β ₁₂₂	24,82	0,01	
log β ₁₀₁	8,085	0,005	40 c ph c 490
$\log \beta_{111}$	12,560	0,003	1 ,0 ≤ pii ≤ 4,50
log β ₁₀₂	14,61	0,08	
$\log \beta_{112}$	20,27	0,04	$4,65 \leq ph \leq 5,80$
log β ₁₂₂	24,91	0,04	

Les résultats obtenus avec sélection des limites de calcul sont en bon accord avec les valeurs attendues. Comme nous l'avons signalé, le principal inconvénient de cette méthode réside dans l'introduction d'éléments risquant d'être subjectifs: hypothèses sur les formules des complexes et choix des limites de calcul; de plus, l'estimation de l'erreur est peu significative: par exemple dans le premier cas l'erreur sur log β_{122} est sous évaluée, la valeur attendue (log β_{122} = 24,93) étant extérieure au domaine d'incertitude.

5. INFLUENCE DE LA DILUTION

121

Il est mathématiquement concevable de tenir compte de la dilution dans les équations précédentes, mais il serait extrêmement ardu de les appliquer. Les formules mathématiques sont donc exploitées à C_A , C_M constants, il faut alors éviter les variations de ces concentrations totales par dilution lors de la neutralisation. Par exemple, C_A et C_M seront maintenus constants en ajoutant, en plus du volume de réactif fort, le même volume v du mélange de concentration $2(C_A, C_M)$; un moyen plus simple mais moins rigoureux est d'utiliser un réactif suffisamment concentré.

Pour avoir une idée de l'influence de la dilution, différentes courbes (v, ph) relatives à des mélanges de volume initial v_0 et de concentrations totales initiales C_A^0 et C_M^0 , neutralisés par une base forte de normalité 0,100 N ou 1,00 N, ont été simulées. Entre autres, les concentrations totales C_A^V et C_M^V dépendent maintenant de v:

$$C_A^v = \frac{v_o}{v_o + v} C_A^o$$
 et $C_M^v = \frac{v_o}{v_o + v}$

Les calculs de a et m s'effectuant à des C_A , C_M constants, nous avons choisi de prendre pour C_A et C_M les concentrations totales au premier volume équivalent v_e (x = 1, fig. 4, 5) soit:

$$C_A = \frac{v_o}{v_o + v_e} C_A^o$$
 et $C_M = \frac{v_o}{v_o + v_e} C_M^o$

Les données simulées sont calculées pour différents C_A^o et C_M^o (tableau VI). L'exemple des mélanges dosés par une base forte 0,100 N avec C_M "constant"=2.10⁻³ se rapproche d'un certain nombre d'études antérieures (66,67) qui ont été réalisées dans des conditions sensiblement identiques.

La figure 17 représente, pour un mélange donné, les écarts relatifs observés sur les concentrations a et m suivant la concentration du réactif, avec:

a, m: concentrations obtenues par les méthodes précédentes

a^{*}, m^{*}: concentrations calculées avec des concentrations C_A et C_M effectivement constantes (dilution nulle)

a,, m.: concentrations réelles, tenant compte de la dilution.



- 122 -

TABLEAU VI		
Base forte 0,100N Base forte 1,00N	Volume équiva Volume équiva	elent $v_e = 2 \text{ cm}^3$ elent $v_e = 0, 2 \text{ cm}^3$
v _o + v _e	C _M	с _А
133,33 100,00 66,67 <u>50,00</u> 40,00 33,33	2.10 ⁻³ " " " " "	$1,5.10^{-3}$ $2 \cdot 10^{-3}$ $3 \cdot 10^{-3}$ $\frac{4 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}}$ $6 \cdot 10^{-3}$
50,00 50,00 <u>50,00</u> 50,00 50,00	$0 \\ 1.10^{-3} \\ 2.10^{-3} \\ 3.10^{-3} \\ 4.10^{-3}$	4 .10 ⁻³ " " "

la variation de la dilution étant $\delta = \frac{C_A^v - C_A}{C_A} = \frac{C_M^v - C_M}{C_M} = \frac{v_e - v_e}{v_o + v_e}$

Les écarts observés à dilution nulle (Fig. 17a) sont inhérents aux techniques de calcul, les déviations provoquées par la dilution s'ajoutant à ceux-ci. On observe ici que les concentrations a et m obtenues sont plus fortes que les concentrations attendues, l'écart étant de l'ordre de grandeur de la dilution. Cependant, il est possible d'avoir une excellente estimation des concentrations libres en titrant les solutions par un réactif suffisamment concentré (Fig. 17b).

Les valeurs des constantes de stabilité, obtenues par résolution du système surabondant d'équations utilisant la somme R des concentrations des complexes (paragraphes 4.1, 4.2, 4.3) et par la méthode d'ÖSTERBERG automatisée sont regroupées dans le tableau VII (pour faciliter leur comparaison, les résultats comportent un surplus de chiffres significatifs).

TABLEAU V	II: Résolut: C _M = 2.1	ion du système 10 ⁻³ C _A =	d'équations uti 4.10 ⁻³	lisant R	
	Va leurs attendues	Limites de calcul	Dilution nulle $v_{e} \rightarrow 0$ Reactif titrant $\rightarrow \infty$	Dilution v _e = 0,2 Réactif titrant = IN	Dilution v _e = 2,0 Réactif titrant = 0,1N
$\frac{\log \beta_{101} \pm 3\sigma}{\log \beta_{111} \pm 3\sigma}$ $\frac{\log \beta_{111} \pm 3\sigma}{\log \beta_{102} \pm 3\sigma}$	8,079 12,560 14,602	4,00≼ph≼5,80	8,078(0,013) 12,559(0,002) 14,603(0,004)	8,064(0,010) 12,560(0,002) 14,602(0,003)	8,077(0,018) 12,570(0,002) 14,575(0,004)
$\frac{\log^2}{\log^2 112} \pm 3\sigma}{\log^2 122} \pm 3\sigma$	20,267 24,932	4,65≼ph≼5,80	20,271(0,063) 24,962(0,130)	20,280(0,057) 24,989(0,111)	20,306(0,068) 25,084(0,120)
	Méthode d'Ö C _M = 2.10 ⁻²	OSTERBERG ³ C _A = 1,5	; 2; 3; 4; 5; 6.	10 ⁻³	
$\frac{\log \beta_{101}(\sqrt{3}\sigma)}{\log \beta_{111}(\sqrt{3}\sigma)} \\ \frac{\log \beta_{102}(\sqrt{3}\sigma)}{\log \beta_{112}(\sqrt{3}\sigma)} \\ \log \beta_{122}(\sqrt{3}\sigma) \\ \frac{\log \beta_{122}(\sqrt{3}\sigma)}{\log \beta_{122}(\sqrt{3}\sigma)}$	8,079 12,560 14,602 20,267 24,932	4,00≼ph≼5,80 4,65≼ph≼5,80	8,078(0,004) 12,564(0,004) 14,611(0,075) 20,270(0,040) 24,908(0,041)	8,068(0,008) 12,569(0,008) 14,559(0,060) 20,291(0,027) 24,948(0,027)	8,040(0,012) 12,615(0,010) 14,574(0,083) 20,212(0,0 46) 24,995(0,034)

Les erreurs indiquées ont peu de signification car les méthodes de résolution utilisent des variables transformées qui reviennent à attribuer des poids différents aux données de départ (volume de réactif, potentiel de la solution); la seule erreur significative étant celle calculée à partir de ces dernières. Certains domaines d'erreur sont manifestement insuffisants (méthode d'ÖSTERBERG) puisqu'ils ne recouvrent pas la valeur attendue.

En conclusion, la dilution intervient peu du fait que les glissements qu'elle provoque sur les concentrations libres ont même sens et sont du même ordre de grandeur. De plus, dans notre exemple, les milieux sont suffisamment tamponnés. Cependant on peut noter une évolution des résultats surtout perceptible dans la méthode d'ÖSTERBERG avec principalement:

- une sous-estimation de la stabilité des complexes neutres $(\log_{101}^{3}, \log_{102}^{3})$

- une surestimation de \log_{111}^{β} et \log_{122}^{β}

La méconnaissance de la dilution -à condition qu'elle varie dans des limites raisonnables- sera d'autant plus justifiable que la méthode est, en fait, utilisée pour obtenir les formes prédominantes et les stabilités approximatives.

6. RESULTATS ET CONSIDERATIONS PRATIQUES

Chronologiquement, cette méthode a d'abord été utilisée pour l'obtention des constantes de stabilité en menant graphiquement les différents stades du calcul (interpolation, dérivation, intégration et calcul des constantes de stabilité), les données expérimentales (x, pH, C_A , C_M) ayant été collectées à partir des courbes pH = $f(x)_{C_A, C_M}$ pour différents C_A/C_M : ceci nous a permis d'étudier les complexes cuivriques des acides aminométhylphosphoniques (66), amino-2 éthylphosphonique (67), amino-3 propylphosphonique et phosphoéthanolamine (68), amino-1 éthylphosphonique, amino-1 pentylphosphonique, amino-1 méthyl-2 propylphosphonique et amino-1 méthyl-1 éthylphosphonique (69). Les résultats n'ont pu être améliorés à l'époque étant donné que nous ne disposions pas de programme d'affinement.

Pour situer ces résultats, nous avons repris les déterminations pour deux de ces acides. Cette fois la version graphique automatisée décrite précédemment est utilisée ainsi qu'un programme d'affinement par moindres carrés (voir chapitre IV) utilisé de façon classique (impuretés négligées, caractéristiques de la chaîne de mesure fixées) en employant le même nombre de données, et en tenant compte de la dilution.

Les constantes d'acidité sont déterminées par les méthodes graphiques habituelles, le coefficient d'activité de H⁺, le produit ionique de l'eau et la constante de stabilité de CuOH⁺ sont ceux de la littérature.

Les tableaux VIII et IX récapitulent les résultats obtenus par ces différents moyens.

Les résultats se recoupent (méthodes B et C) compte tenu des domaines d'incertitude, bien que les erreurs de la méthode B soient peu significatives. Les valeurs issues du traitement purement graphique, bien que moins correctes que celles du traitement automatisé sont une estimation acceptable des constantes de stabilité. Les constantes de stabilité devant finalement être affinées, il n'a pas été jugé nécessaire de reprendre les calculs relatifs aux autres par la méthode automatisée, ceux de nos travaux antérieurs étant nettement suffisants.

TABLEAU VI	II: Constantes de stabi aminométhylphosphon	lité des complexes cuiv lique suivant le type de	vriques de l'acide e calcul
	A	В	с
	Traitement graphique	Traitement automatisé	Affinement
	(Référence 66)	(méthode 4.4)	
^{logβ} 101	7,95	8,03 ± 0,08	8,11 ± 0,02
l ogβ ₁₁₁	12,58	12,68 ± 0,05	12,59 ± 0,05
^{10gβ} 102	14,6	14,48 ± 0,24	14,59 ± 0,02
^{logβ} 112	20,4	20,13 ± 0,13	20,16 ± 0,07
^{logβ} 122	25,5	25,24 ± 0,05	24,37 ± 0,90
Valeurs ut	ilisées dans les calcul	<u>s</u>	
	$log\beta_{011} = 9,99_{1}$ $log\beta_{021} = 15,366$ $log\beta_{0-10} = -13,788$ $log\beta_{1-10} = -7,747$ $log\gamma_{H} = -0,106$		
Incrément	<u>de calcul</u> 0,1 unité de 0,05 unité de	pH pour la méthode A pH pour la méthode B	
<u>Mélanges</u> (($C_{\rm M}$, $C_{\rm A}$, volume initial 2.10 ⁻³ 2.10 ⁻³ 1 2.10 ⁻³ 3.10 ⁻³ 2.10 ⁻³ 4.10 ⁻³ 2.10 ⁻³ 5.10 ⁻³ 2.10 ⁻³ 6.10 ⁻³	en cm ³) 00 66,67 50 40 33,3 ₅	
Conditions	expérimentales		
	Température 25°C, for KOH 0,1005 N Résolution du pHmètre	ce ionique 0,100 M en K 0,005 unité de pH	NO ₃ , titrages par
•	Microburette au 1/100	e 3 de cm	
	Dilution des solution	s non compensée	$\left(\begin{array}{c} 1 \\ L_{\alpha,\beta} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} 1 \\ L_{\alpha,\beta} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} 1 \\ L_{\alpha,\beta} \end{array} \right)$

	A Traitement graphique	B Traitement automaticé	Affinement
	(Référence 69)	(Paragraphe 4.4)	
logβ101	8,95	9,04 ± 0,04	9,04 ± 0,02
logβ ₁₁₁	13,63	13,74 ± 0,04	13,72 ± 0,09
$\log^{\beta} 102$	16,44	16,56 ± 0,11	16,52 ± 0,04
logβ ₁₁₂	22,26	22,25 ± 0,10	22,38 ± 0,08
^{logβ} 122	27,36	27,04 ± 0,12	27,30 ± 0,25
Incrément	<u>de calcul</u> 0,10 unité d 0.05 unité d	e pH pour la méthode A e pH pour la méthode B	
Mélanges	(C. C. volume initial	en cm ³)	
	10^{-3} 1.016.10 ⁻³	100.0	
	-3 -3		
	10 1,524.10	66,67	
	10^{-3} 1,524.10 10^{-3} 2,032.10 -3	66,67 50,0	
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	66,67 50,0 40,0	
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	66,67 50,0 40,0 33,3 ₃	
Condition	10 ⁻³ 1,524.10 ⁻³ 10 ⁻³ 2,032.10 ⁻³ 10 ⁻³ 2,540.10 ⁻³ 10 ⁻³ 3,048.10 ⁻³ expérimentales	66,67 50,0 40,0 33,3 ₃	
Condition	10 ⁻³ 1,524.10 ⁻³ 10 ⁻³ 2,032.10 ⁻³ 10 ⁻³ 2,540.10 ⁻³ 10 ⁻³ 3,048.10 ⁻³ <u>s expérimentales</u> . Température 25°C, fo	66,67 50,0 40,0 33,3 ₃ orce ionique 0,100 M en KNO	3, titrages pa

B

Comme il fallait s'y attendre, le traitement purement graphique donne des valeurs différentes dues à l'utilisation de techniques sommaires dans les différentes étapes du calcul. Les résultats de l'affinement s'écartent légèrement des autres car, dans le cas A et B, aux erreurs inhérentes aux techniques mathématiques viennent s'ajouter les incertitudes expérimentales provenant essentiellement de l'imprécision des données et de la négligence de la dilution. Effectivement, dans ces exemples, le volume de réactif et le potentiel de la solution ont été obtenus avec une précision moyenne (voir tableaux de résultats), or dans les méthodes d'intégration celle-ci doit être excellente car les erreurs sur les concentrations libres sont cumulatives. Une amélioration passe évidemment par l'obtention de données de plus grande précision: il est courant actuellement d'obtenir des volumes avec une précision relative de 10^{4} cm³ et des potentiels à 0,1 mV près, le 1/100^e de mV étant accessible dès à présent (71).

Le fait de négliger la dilution provoque des écarts dont l'examen confirme les conclusions du paragraphe 5. Comme nous l'avons vu, il sera donc préférable de maintenir les concentrations C_A , C_M constantes au cours d'une neutralisation par compensation ou par utilisation de réactif concentré; les résultats étant d'autant moins altérés que le réactif est concentré.

L'espèce mineure MAOH n'a pas été considérée dans les calculs; cela ne modifie en rien les conclusions, car elle s'avère insignifiante dans le domaine de pH étudié.

Nous avons passé rapidement les détails expérimentaux, communs à tous les types de potentiométrie qui seront repris dans un chapitre commun. Pour une description complète des contraintes expérimentales (force ionique et température constantes, etc...) nous renvoyons à l'article de H.S.ROSSOTTI (72).

CONCLUSION

Pour situer cette méthode dans un contexte plus général, indiquons que les complexes mixtes protonés du type $M_qH_jA_p$ interviennent fréquemment dans les équilibres en solution, par exemple en chimie analytique (utilisation de chélatants polydentates) en chimie minérale (ions condensés ...) en biochimie (interactions des composés naturels et des cations), etc... Leur étude est actuellement en plein développement grâce à l'utilisation des techniques de plus grande précision et une exploitation plus rigoureuse des données. Cependant aucune méthode d'investigation suffisamment générale n'était disponible.

Cette étude a montré qu'un grand nombre d'équations de traitement des données potentiométriques (volume de réactif, potentiel ou pH) peuvent être déduites de l'équation fondamentale:

 $dC_S = C_A dln a + C_M dln m + C_H dln h$

Celles-ci permettent sans aucune hypothèse initiale, d'obtenir les concentrations libres manquantes a et m ainsi que la composition des complexes $(\bar{q}, \bar{j}, \bar{p})$. La détection des complexes prédominants et le calcul de leurs constantes de stabilité est alors aisé.

L'utilisation d'un exemple simulé a eu pour but de montrer qu'à partir de données exactes, des résultats de haute précision sont directement obtenus, sans affinement ultérieur, lorsque la dérivation est correctement menée. Leur emploi n'est pas utopique: en effet, un affinement des β_{qjp} mené sur les (v,ph) simulés du paragraphe 5 (dilution correspondant à un volume équivalent de 2 cm³) aboutit à un écart type de 4,4.10⁻⁴ cm³ qui provient simplement des erreurs d'arrondis dans les (v,ph) de départ. Or, cet écart type est facilement atteint dans les manipulations réelles si on prend le soin d'utiliser un pHmètre au 1/1000^e et une seringue micrométrique (voir références 3,4 et paragraphe 2.1 du chapitre I).

Pour faciliter l'exploitation des données les calculs sont programmés en ALGOL 60 avec entrées-sorties en FORTRAN pour calculateur CII 10070. Les programmes disponibles concernent:

- l'obtention des concentrations libres m ou a à partir des données

(v, pH ou E, C_A , C_M), par les formules III.25 et III.26, où la méthode de NEWTON est utilisée pour l'étape de dérivation (Annexe III.2)

- le calcul de la composition moyenne des complexes pour un mélange de C_A , C_M donné et le choix des formules $M_q H_j A_p$; l'obtention des constantes de stabilité correspondantes par résolution d'un système d'équations ainsi que l'affinement des constantes d'intégration et des β_{qjp} (Annexe III.3)

- un exemple simplifié de calcul de β_{qjp} (avec q = 1; j = 0, 1, 2; p = 1, 2; p > j) par mécanisation de la méthode graphique d'ÖSTERBERG (Annexe III.4).

Il sera d'autant plus aisé d'utiliser les méthodes d'intégration qu'on ne désire obtenir que les complexes prédominants et les constantes de stabilité approximatives. La stratégie à adopter, dans le cas d'un système (M, H, A) pourrait consister, pour simplifier, à neutraliser des mélanges de C_A/C_M extrêmes, de manière à y trouver les \bar{q} , \bar{j} , \bar{p} limites, une méthode approximative de détermination des β_{qjp} étant ensuite adaptée suivant les formules des complexes. Lorsqu'une faible précision suffit, la dérivation qui est l'étape la plus importante de ce calcul peut être menée par la méthode de NEWTON utilisant le minimum de points: 3 points suffisent pour obtenir les concentrations libres en un point donné. Si une plus grande précision est souhaitée (pour la recherche des espèces non prédominantes par exemple) un plus grand nombre de mélanges expérimentaux devront être utilisés.

Malheureusement ce type de méthode est peu attrayant car contrairement aux techniques d'affinement, il nécessite la détermination d'un grand nombre de données. Nous espérons surmonter cet obstacle par automatisation des manipulations (voir conclusion générale).

Les méthodes d'intégration donnent déjà une description fidèle du système à étudier. Cependant, comme nous l'avons vu à l'aide d'exemples réels, un certain nombre d'erreurs sont introduites (techniques mathématiques, dilution, impuretés...). Il est donc nécessaire d'employer ensuite un programme d'affinement utilisant directement les données expérimentales de départ (v, pH ou E).



ANNEXE III.1.

EXEMPLES DE DETERMINATIONS GRAPHIQUES

DE CONSTANTES DE STABILITE

Cette technique d'obtention des constantes de stabilité approximatives est basée sur la formation séparée ou successive des complexes suivant \bar{n} croissant et h décroissant (62, 73). Dans notre cas, nous supposons que les complexes apparaissent dans l'ordre MHA, MH_2A_2 , MA, MHA_2 , MA_p ($p \ge 2$). Le calcul du couple (a, \bar{n}) correspondant à la formation de MH_iA_p consiste à négliger les termes relatifs aux complexes d'ordre supérieur dans la classification précédente, tout en tenant compte des complexes d'ordre inférieur dans les expressions de C_M , C_A et C_H .

Connaissant a et n, on calcule la constante β_{ljp} correspondante par les méthodes graphiques d'extrapolation (38) appliquées à l'expression générale:

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})a} \left[1 + \beta_{1-10} h^{-1} \right] = \sum_{j=0}^{P} \frac{p-\bar{n}}{1-\bar{n}} a^{p-1} \left[\sum_{j=0}^{j=p} 1_{jp} h^{j} \right]$$
(1)

provenant de la transformation de n

$$\bar{n} = \frac{C_{A} - \sum_{0}^{J} \beta_{0j1} a h^{j}}{C_{M}} = \frac{\sum_{0}^{J} \sum_{1}^{P} p\beta_{1jp} h^{j} a^{P}}{1 + \beta_{1-10} h^{-1} + \sum_{0}^{J} \sum_{1}^{P} \beta_{1jp} h^{j} a^{P}}$$
(2)

En utilisant les hypothèses précédentes le polynôme (1) s'ordonne progressivement et se simplifie de manière à ne faire figurer que les constantes de stabilité déjà déterminées ainsi que la constante β_{1 ip} inconnue.

1. CALCUL DE
$$\beta_{111}$$
 ET β_{122}

La formation des complexes MHA et MH_2A_2 débute dans un domaine distinct de celui correspondant à MA, MHA₂ et MA₂; les valeurs β_{111} et β_{122} peuvent donc être obtenues indépendamment des autres.

A partir des équations (III.1) et (III.3) en négligeant MOH:

$$a = \frac{C_{H} - C_{A}}{\sum (j - 1) \beta_{0j1} h^{j}}$$

n étant calculé par la formule (2)

 β_{111} et β_{122} sont obtenus par la méthode d'extrapolation de ROSSOTTI et ROSSOTTI (38), l'équation (3) étant tirée de la formule générale (1):

$$y_{111} = \frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})ha} = \beta_{111} + \frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}} \beta_{122}ha + \left(\frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}} \beta_{112}a + \sum_{j=1-\bar{n}}^{p}\beta_{10p}h^{-1}a^{p-1}\right)$$
(3)

Pour x < 1, les termes entre parenthèses sont supposés négligeables; en traçant y₁₁₁ = $f\left(\frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}}ha\right)$, β_{111} est l'ordonnée à l'origine et β_{122} la pente.

La figure l donne un exemple de ces déterminations, appliquées aux complexes de l'acide aminométhylphosphonique (abréviation AMP) (66).



Généralement les incertitudes sur β_{111} et principalement sur β_{122} sont très importantes vu les faibles valeurs de n.

2. CALCUL DE β_{101}

A la suite de MHA et MH_2A_2 , pour des taux de neutralisation supérieurs, le complexe le plus probable est MA. Les expressions de $C_A(III,1)$, C_M (III,2) et C_H (III,3), en tenant compte de MOH et des valeurs de β_{111} et β_{122} calculées précédemment, aboutissent à une équation du 3ème degré:

$$\begin{bmatrix} \sum (2 - j) \beta_{0j1} h^{j+2} \end{bmatrix} \beta_{122} a^{3}$$
+
$$\begin{bmatrix} (2C_{M} - 2C_{A} + C_{H})\beta_{122} h^{2} + (\sum \beta_{0j1} h^{j+1})\beta_{111} \end{bmatrix} a^{2}$$
+
$$\begin{bmatrix} (C_{M} - C_{A})\beta_{111} h + (\sum (j - 1) \beta_{0j1} h^{j-1})\beta_{1-10} + (\sum j \beta_{0j1} h^{j}) \end{bmatrix} a$$
-
$$C_{H} + (C_{A} - C_{M} - C_{H}) \beta_{1-10} h^{-1} = 0$$
(4a)

La valeur approchée de a, obtenue par résolution de cette équation permet de calculer \overline{n} (2). ÖSTERBERG en propose une résolution graphique (73).





La valeur de β_{101} est obtenue d'après l'expression:

$$\mathbf{y}_{101} = \frac{\bar{n}(1+\beta_{1-10}h^{-1}) - (2-\bar{n})\beta_{122}h^{2}a^{2} - (1-\bar{n})\beta_{111}ha}{(1-\bar{n})a}$$
(4b)

$$y_{101} = \beta_{101} + \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} a \left[\beta_{112} h + \beta_{102} \right] + \left(\sum_{3}^{p} \frac{p - \bar{n}}{1 - \bar{n}} \beta_{10p} a^{p-1} \right)$$

 β_{101} est l'ordonnée à l'origine de l'asymptote à la fonction $y_{101} = f\left(\frac{2-n}{1-n}a\right)$ (Fig. 2), à la limite (a \rightarrow 0) les termes entre parenthèses étant négligeables.

3. CALCUL DE β_{112}

La résolution est menée comme dans le cas précédent à partir des valeurs connues: β_{111} , β_{122} et β_{101} . La suite d'équations, dans le même ordre que précédemment, devient:

$$\begin{bmatrix} \beta_{0j1} h^{j+2} \end{bmatrix} \beta_{122} a^{3}$$
+
$$\begin{bmatrix} (2c_{M} - c_{A})\beta_{122} h^{2} + (\sum j \beta_{0j1} h^{j+1})\beta_{111} + (\sum (j - 1)\beta_{0j1} h^{j})\beta_{101} \end{bmatrix} a^{2}$$
+
$$\begin{bmatrix} (c_{M} - c_{H})\beta_{111} h + (c_{A} - c_{M} - c_{H})\beta_{101} + (2\sum (j-1)\beta_{0j1} h^{j-1})\beta_{1-10} \\ + \sum (2j - 1)\beta_{0j1} h^{j} \end{bmatrix} a$$
-
$$2c_{H} + c_{A} + 2(c_{A} - c_{M} - c_{H})\beta_{1-10} h^{-1} = 0$$
(5a)

$$y_{112} = \frac{\bar{n}(1 + \beta_{1-10} h^{-1}) - (2 - \bar{n})\beta_{122} h^2 a^2 - (1 - \bar{n})\beta_{111} ha - (1 - \bar{n})\beta_{101} a}{(2 - \bar{n}) ha^2}$$

(5b)

$$y_{112} = \beta_{112} + \beta_{102} h^{-1} + \left(\sum_{3}^{p} \frac{p - \bar{n}}{2 - \bar{n}} \beta_{10p} h^{-1} a^{p-2}\right)$$

 β_{112} est la limite de y_{112} lorsque $h^{-1} \rightarrow 0$ (Fig. 3)

- 136 -







Fig. 4 - Complexes de Co²⁺: détermination de β_{102}



- 137 -
4. CALCUL DE β_{10t}

Dans le cas de MA_t, t étant la valeur particulière de p envisagée, les complexes mixtes sont négligés pour p ≥ 3; a est obtenu d'après:

 $(\sum_{j} \beta_{0j1} h^{j}) (\sum_{0}^{t-1} (t-p) \beta_{10p} a^{p+1}) - C_{H} \sum_{0}^{t-1} (t-p) \beta_{10p} a^{p}$

+
$$\left[\left(\sum \{ (t-2)j+2 \} \beta_{0j1} h^{j+2} \right) \beta_{122} + \left(\sum \{ (t-2)j+1 \} \beta_{0j1} h^{j+1} \right) \beta_{112} \right] a^3$$

+
$$\left[(2\{tC_{M} - C_{A}\} + \{2 - t\}C_{H})\beta_{122} h^{2} + (\sum\{(t - 1)j + 1\}\beta_{0j1} h^{j+1})\beta_{111} + (\{tC_{M} - C_{A}\} + \{2 - t\}C_{H})\beta_{112} h \right] a^{2}$$

+
$$\left[(\{tC_{M} - C_{A}\} + \{1 - t\}C_{H})\beta_{111} + (\sum\{tj - 1\}\beta_{0j1} + \beta_{1-10}] \right]^{a}$$

+
$$(C_{A} - tC_{M} - tC_{H})\beta_{1-10}h^{-1} = 0$$

ce polynôme devant être ordonné suivant la valeur particulière de t (t > 1)

$$y_{10t} = \frac{\bar{n}\beta_{1-10}h^{-1} - (2 - \bar{n})(\beta_{122}h^{2} + \beta_{112}h)a^{2} - (1 - \bar{n})\beta_{111}ha - \sum_{0}^{t-1}(p - \bar{n})\beta_{10p}a^{p}}{(t - \bar{n})a^{t}}$$

(6a)

$$y_{10t} = \beta_{10t} + \frac{(t + 1 - \bar{n})}{(t - \bar{n})} = \beta_{10(t+1)} + \left(\sum_{t+2}^{\bar{p}} \frac{p - \bar{n}}{t - \bar{n}} = a^{p-t} \beta_{10p}\right)$$

 β_{10t} est la valeur limite y_{10t} lorsque $\left(\frac{t+1-\bar{n}}{t-\bar{n}}\right) \rightarrow 0$. Cette expression est appliquée au calcul de β_{102} lorsque $\bar{n} > 1$ (Fig. 4). La pente nulle de la droite indique que le complexe supérieur n'existe pas ou qu'il n'est pas favorisé dans nos conditions expérimentales. ANNEXE 111.2

- 139 -

```
*REGIN**COMMENT*PROGRAMME CONCEM
ł
                                CALCUL-DF-LA-CONCENTRATION-LIBRE-EN-M:
2
           +INTEGERINCH, NPE, NPC+I, J,K,L,NA;
3
           *REAL *HL .KW .KHOH . B. BB . BC . PHI . PAS . CAT . CMT . CHT . VO . VE . VX . X .
4
       2
           PHO, PHD, PENT, JA, JB, JAC, JBC, D, DD, DPH, HX:
5
6
           MI == //LN(10);
7
           "CONMENT! PHO LOG GAMMA OU FONCTION DE EO
8
                        PENT PENTE DES ELECTRODES
                              FONCTION DU POT JONCTION ACIDE
FONCTION DU POT JONCTION BASIQUE
9
                        JA
10
                        JB
                        KW PRODUIT IONIQUE DE L'EAU EN CONC
KMOH CSTE DE STABILITE DE MOHI
11
       2
12
13
           *READ*(105+LA)PHO, PENT, JA, JB, KW, KMOH;
       2
           LAI * FORMAT' (6E10+4);
I A
       .
           COMMENTINA -NBRE D ACIDITES DU COORDINAT
15
                      NA -NORE D ACIDITES DU COORDINAT
NCM-NBRE DE CONCENTRATIONS EN METAL
NPE-NBRE MAX DE POINTS SUR UNE COURBE
NPC-NBRE DE POINTS A INTERPOLER
PHI-PH INITIAL D INTERPOLATION
16
17
18
19
20
                       PAS-PAS EN UNITE PH
                       CAT-CONCENTRATION DU COORDINAT:
21
22
           PREAD ! (105+LB)NA, NCH+NPF, NPC, PH1, PAS, CAT:
23
           LRI'FOPMAT' (413,2F5.2,E10.4);
24
           *REGIN**ARRAY*KA(/):NA/), PH, POT, CH(/]:NCH, I:NPE/), H, PHIN(/O:NPC/), nCH.
       .
           LM(/1:NCH, 1:NPC/), R. DR. 5, D5(/1:4/), DP(/1:9/), N. M(/1:NCH/).
25
26
           An, HO(//:NCH/), CH(/-1:NCH+2/), CHIN(/-1:NCH+2, :NPC/);
27
            INTEGER ! ARRAY NPM (/ LINCH/);
28
           COMMENTIKA -CSTES D ACIDITE DU COORDINATI
       1
           *PEAD*(105+LC )NA. *FOR*[1=1'STEP*1'UNTIL'NA'DO*(KA(/1/));
29
       .
           LCI'FORMAT'(NEI0+4):
30
       ŧ
31
           WRITE ( 108, EA) PHO, PENT, JA, JB, KW, KMOH,
           N&+ *FOR * 1 := 1 * STEP + 1 * UNTIL * NA*00* (KA(/1/)) + NCH + NPE :
EA * *FORMAT* (5X + * CONDITIONS OPERATOIRES* + /// + 4X +
*PH0 * * , F10 + 4 + * PFNTE * * , F10 + 4 + * JB * * + F10 + 4 + / + 4X +
32
33
34
                               *CSTE DE L EAU: +8X+E13+4+/+4X+
35
                               "CSTE DE STABILITE DE MOHI".3X.E13.4./.4X.
36
37
                               CSTES D ACIDITE DU COORDINATI ... NEI2+4+/+4X+
38
                               INBRE DE CONCENTRATIONS EN METAL: 1.4X.13./.4X.
39
                               INARF MAX DE POINTS SUR UNE COURBEI 1,2X,13,7//);
40
           *WRITE*(108;EB)NPC.PHI,PAS,CAT;
41
           ERITFORMAT'(5X, 'CONDITIONS DE CALCUL',///,4X,
                               INBRE DE POINTS & INTERPOLER : . 13.4X.
42
43
                               PH INITIAL : + F7+2+4X+
                               1PAS: 1, F7+2+//+4X+
44
                               CONCENTRATION DU COORDINATI', E13.4.6(/));
45
       1
46
           *WRITE*(108,EC);
       £
47
           EC: 'FORMAT' (4X, 'CONC METAL', 7X, 'VX', 8X, 'X', 6X, 'POT', 4X, '-LOGH',
       1
48
                          6X, 'CH') |
       1
49
       1
           11=01
50
           AD + [ = [ + ] ;
       1
           'IF'I>NCH'THEN''GOTO'AXI
51
       .
52
       $
           WRITE+(108,ED)CHT;
53
           FD1 + FORMAT' (//.E14.4);
           COMMENT CAT-CONC TOT EN COORDINAT
CMT-CONC TOT EN METAL
CHT-CONC TOT ACIDE FORT
54
55
56
57
                       VO -- VOLUME TOT (FACULTATIE)
                      VE -VOL FOUIVALENT REL A UNE ACIDITE.
NPM(/1/)-NRRE DE PTS;
58
59
60
           *READ*(105+LD)CAT.CHT.CHT.VO.VE+NPM(/1/);
61
          LDI ! FORMAT' (3E10.4.2F8.4.13);
      .
62
          CM(/]/):=CMT;
      2
63
           Ji=01
      1
64
           ARIJI=J+1;
```

.

Ser Myrenen

COMMENTIVX -VOL DE BASE AJOUTE POT-PH OU E EXPER 65 ÷ 66 *READ*(105+LE)VX+POT(/1,J/); 67 t 68 LEI'FORMAT'(F5.3.F7.3); xi=Vx/VE; 69 70 COMMENT CALCUL DE LA CONCENTRATION EN H : 71 PHD:=PH(/I+J/):=POT(/1+J/)*PENT+PHO; 1 72 REPP: 1 73 JAC1=JA+EXP(-PH(/1.J/)/ML); 1 74 JRC:=JR+KW+EXP(PH(/[+J/)/ML)) . D:=PHD=PH(/I+J/)+JAC+JBC: 75 1 76 DD1=I+JAC/ML-JBC/ML; 1 77 . DpH:=D/DD: 78 PH(/1.J/):=PH(/1.J/)+DPH; 79 *IF*ARS(OPH)>'E'-S'THEN''GOTO' REPP: 80 Hy;=EXP(-PH(/1,J/)/4L); CH(/T,J/);=CHT+CAT+(NA-X)-HX+KW/HX; 81 *#R1TF*(108.EE)VX.X.POT(/1.J/).PH(/1.J/).CH(/1.J/); 82 83 EF1'FORMAT'(14X,2F10+4,2F8+3,E12+4); 84 INOTO !! IF! J=NPH(/I/) 'THEN'AD'ELSE'AR; AVI WRITE'(108,EF); FFI'FORHAT'(5(/),'RFSULTAT DU CALCUL',//); 85 86 87 PHIN(/0/):=PHI-PAS; *FOR+(1:=1*STEP*1*HNT1L*NCM*DO*LM(/J+1/):=0; 88 89 *FOR * [= 1 * STEP * 1 * UNTIL * NPC * DO * *BEGIN* PH1N(/1/) = PHIN(/1-1/)+PAS: 90 *WRITE*(108,EG)PHIN(/1/); . EG: 'FORMAT'(//,2X, '-LOGH=',F6+3,/); 'WRITF'(108+EH)NCM,'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'NCM'DO'(CM(/J/)); 94 1 92 t EHITFORMAT'(5X+'CM++4X+NEL1+4); 93 H(/I/):=EXP(-PHIN(/I/)/ML); 94 05 *CONMENT*INTERPOLATION; 96 +FOR+J:=I'STEP'I'UNTIL'NCM'DO''BEGIN'K:=D; +FOR *K :=K + 1 *WHILE * PHIN(/1/)>PH(/J*K/)*DO*; 97 'IF'K=1'OR'K=2'THEN'K1=3; 98 99 *1F*K=NPM(/J/)*THFN*K:=NPM(/J/)-1; 100 +FOR+1:=1,2,3,4'Do+'BEGIN'R(/L/):=PH(/J,K+L-3/); 101 DR(/L/):=PHIN(/I/)-R(/L/); 1 102 S(/L/):=CH(/J,K+L=3/): *END*; 103 D5(/1/):=(DR(/2/)+DR(/3/)+DR(/4/))/((R(/1/)-R(/2/))+(R(/1/)-R(/3/))+(R(/ . 104 1/)-R(/4/)); 105 ns(//)):=(DR(/1/)+nR(/3/)+DR(/4/))/((R(/2/)-R(/1/))+(R(/2/)-P(/3/))+(R(/ . 106 2/)-R(/4/))); 107 ns(/3/);=(DR(/1/)+nR(/2/)+DR(/4/))/((R(/3/)-R(/1/))+(R(/3/)-R(/2/))+(R(/ . 108 5/)-R(/4/))) 109 D5(/4/):=(DR(/1/)+DR(/2/)+DR(/3/))/((R(/4/)-R(/1/))+(R(/4/)-R(/2/))+(R(/ 110 4/)-R(/3/)); 8 111 CHIN(/J;I/):=0: 1 112 +FOR+L1=1+2+3+4+D0+CH1N(/J+I/)+=CHIN(/J+I/)+DS(/L/)+S(/L/)1 113 FND 1 114 *WRITE*(108,E1)NCM, 'FOR' J:=1 'STEP' | 'UNTIL' NCM 'DO' (CHIN(/J.1/)); 115 FII'FORMAT'(5X, 'CH+, 4X, NEII+5); CONMENT' DERIVATION; 116 117 CH(/0/)+=CH(/3/); CM(/NCM+1/):=CM(/NCM-2/); 118 119 CHIN(/0,1/):=CHIN(/3,1/); CHIN(/NCM+1+1/):=CHIN(/NCM-2+1/): 120 FOR JIEL 'STEP' I 'UNTIL' NCM 'DO' 'BEGIN' 121 . Dp(/1/):=(CHIN(/J-1,1/)-CHIN(/J,1/))/(CM(/J-1/)-CM(/J/)); 122 Dp(/2/):=(CHIN(/J+:.1/)+CHIN(/J-I+1/))/(CM(/J+1/)+CM(/J-1/)); 123 DP(/3/):=(DP(/2/)-DP(/1/))/(CM(/J+1/)-CM(/J/)); 124 125 DCH(/J,1/)*=DP(/1/)+DP(/3/)*(CM(/J/)-CM(/J+1/)); 126 ·FND ·: *WRITF*(108,EJ)NCM.*FOR* J:=1 *STEP* 1 *UNTIL* NCM *DO* (DCH(/J,I/)); 127 128 E.II'FORMAT'(2X+'DCH/DCM'+2X+NF11+4); COMMENT' CALCUL DE MO: 129 130 "IF' I=1 'THEN' 'REGIN' 'FOR' JI=2 'STEP' 1 'UNTIL' NCH 'DO' 'BEGIN' RRI=RCi=LIBI=-1; 131 132 FOR' KI = I 'STEP' I 'UNTIL' NA 'DO' *REGIN* 8C*=8C*H(/1/); 133 134 B:=B+(K-1)+KA(/K/)+8C; 135 RRIERR+KA(/K/)*BC: *END*: An(/J/)==(CHIN(/J+1/)-CAT)/B: 136 Mn(/J/);=CH(/J/)=CAT+AO(/J/)*88;'END';'END'; 'COMMENT' INTEGRATION; 137 138 'IF' I>I 'THEN' 'BEGIN' 'FOR' JI=2 'STEP' I 'UNTIL' NCM 'DO' 139 LM(/J,I/);=LH(/J,I=1/)+(DCH(/J,I=1/)+OCH(/J,I/))=PAS/2;*END*; *WRITF*(108,EK)NCM,*FOR* J:=2 *STEP* I *UNTIL* NCM *DO* 140 141 142 (IM(/J,1/)); 143 FKIPFORMAT'(X, LOG M/MOP, 13X, NEI1+4); 144 FOR JI=2'STEP'I'INTIL'NCH'DO''BEGIN' 145 M(/J/):=MO(/J/)=EXP(LM(/J,1/)/ML); N(/J/):=(CM(/J/)+M(/J/)+(1+KMOH/H(/I/)))/CAT: 'END'; 'WRITE'(IOB,EL)NCH, 'FOR'J:=2'STEP'I'UNTIL'NCM'DO'(M(/J/)); 148 'WRITE'(108,EM)NCM, 'FOR'J:=2'STEP'I'UNTIL'NCH'DO'(N(/J/)); . EI 1'FORMAT'(5X, 'M', 16X, NE11+5); EMI'FORMAT'(5X, 'N', 16X, NE11+4); 149 150 151 "FND": "END": "END"

```
*REGIN ** COMMENT * PROGRAMME CONCEA
                               CALCUL-DE-LA-CONCENTRATION-LIBRE-EN-A:
2
           INTEGERINCA, NPE, NPC, I.J.K.L.NA;
3
           *REAL *ML, KW, KMOH, A, BB, BC, PHI, PAS, CAT, CMT, CHT, VO, VE, VX, X,
4
5
          PHO, PHD, PENT, JA, JB, JAC, JBC, D, DD, DPH, HX;
6
7
          HE = 1/LN(10);
           COMMENT' PHO
                             LOG GAMMA OU FONCTION DE ED
8
                       PENT PENTE DES ELECTRODES
                             FONCTION DU POT JONCTION ACIDE
9
                       J.A
                             FONCTION DU POT JONCTION BASIQUE
PRODUIT IONIQUE DE L EAU EN CONC
10
                       AL.
11
                       KW
                       KHOH CSTE DE STABILITE DE MOH;
12
13
           *READ + (105+LA)PHO, PENT, JA, JB, KW, KMOH;
14
          LAI * FORMAT * (6E10+4);
15
           COMMENTINA -NORE D ACIDITES DU COORDINAT
                      NCA-NBRE DE CONCENTRATIONS EN COORDINAT
16
                      NPE-NBRE MAX DE POINTS SUR UNE COURBE
17
                      NPC-NBRE DE POINTS A INTERPOLER
18
19
                      PHI-PH INITIAL D INTERPOLATION
                      PAS-PAS FN UNITE PH
20
                      CMT-CONCENTRATION DU METALI
21
           TREAD ( 105+LB) NA+NCA+NPE, NPC+PHI, PAS+CHT;
22
          LR: 'FORMAT' (413,2F5.2,E10.4);
23
           *REGIN**ARRAY*KA(/IINA/),PH,POT,CH(/IINCA,IINPE/),H,PHIN(/OINPC/),DCH.
24
25
          LA(/!:NCA, !:NPC/), R, DR, S, DS(/!:4/), DP(/!:9/), N, A(/!!NCA/),
26
           An+H0(/IINCA/)+CA(/=1+NCA+2/)+CHIN(/=1+NCA+2+[+NPC/)+
27
           *INTEGER**ARRAY*NPM(/|INCA/);
          'COMMENT'KA -CSTES D ACIDITE DU COORDINAT;
'READ'(IGS+LC )NA, 'FOR'11#1'STEP'1'UNTIL'NA'DD'(KA(/1/));
28
29
30
          LCI'FORMAT'(NEI0+4);
31
           WRITE (108, EA) PHO. PENT. JA. JB. KW. KMOH.
32
          Na. 'FOR'II=I'STEP'I'UNTIL'NA'DO'(KA(/I/)),NCA.NPE;
          EA1 FORMAT'(5X, 'CONDITIONS OPERATOIRES',///.4X,
'PH0: ',FID+4,' PFNTE:',FID+4,' JA:',FID+4+' JB:',FID+4+/+4X+
33
34
                              *CSTE DE L EAU: * +8X+E13+4+/+4X+
35
                             *CSTE DE STABILITE DE MCH1*+3X+E13+4+/+4X+
*CSTES D ACIDITE DU COOPDINATI*+NE12+4+/+4X+
36
37
                              INBRE DE CONCENTRATIONS EN COORDINATI', 13./.4x.
38
                              INBRE MAX DE POINTS SUR UNE COURBEI 1 2X 13 /// ) 1
39
40
           WRITE . (108.EB)NPC. PHI. PAS. CMT:
          ER: 'FORMAT' (5X, 'CONDITIONS DE CALCUL',///.4X,
'NBRE DE POINTS A INTERPOLER: ',13.4X,
'PH INITIAL:',F7.2.4X,
41
42
43
                              *PA5: *, F7.2, //: 4X,
44
                              CONCENTRATION DU METAL
                                                                11.E13.4.6(/))1
45
          *WRITE*(108,EC):
46
          ECI'FORMAT'L4X, 'CONC COORD', 7X, 'VX', 8X, 'X', 6X, 'POT', 4X, '-LOGH',
47
                         6X+ 'CH');
48
49
          11=01
50
          AD111=1+1;
51
           IFTISNCATTHEN' GOTO 'AXI
52
           COMMENTICAT-CONC TOT EN COORDINAT
                      CHT-CONC TOT EN METAL
CHT-CONC TOT ACIDE FORT
53
54
55
                      VO -VOLUME TOT(FACULTATIF)
                      VE -VOL FOULVALENT REL & UNE ACIDITE.
56
                      NPM(/1/)-NBRE DE PTS:
57
58
           PEAD (105,LD)CAT.CHT,CHT,VO,VE,NPH(/1/);
59
          LD1 + FORMAT + (3E10+4,2F8+4,13)1
60
          CA(/1/):=CAT;
61
           WRITE ( 108, ED)CAT:
62
          ED # 'FORMAT' (//+E14+4) ;
63
          Ji=01
64
65
          ARIJI=J+LI
          ARIJI=J+1;

'COMMENT'VX -VOL DF BASE AJOUTE

POT-PH OU E EXPE;

'READ'(105+LE)VX+POT(/1,J/);

LFI'FORMAT'(F5+3+F7+3);
66
67
68
69
          XI=VX/VEI
          *COMMENT* CALCUL DE LA CONCENTRATION EN H :
PHD:=PH(/I.J/):=POT(/I.J/)*PENT*PHO:
70
71
72
      .
          REPPI
```

73

JAC:=JA+EXP(-PH(/1,J/)/ML);

74 JRCI=JB+KW+EXP(PH(/t+J/)/ML); . 75 DI=PHD-PH(/I;J/)+JAC+JBC; . 76 DDI=JAC/ML-JBC/ML+11 1 77 DPH:=0/00; PH(/1,J/):=PH(/1,J/)+DPH: 78 79 'IF'ARS(DPH)>'E'-S'THEN''GOTO' REPPI 80 HXI=EXP(-PH(/1.J/)/ML); CH(/1,J/):=CHT+CAT+(NA-x)-HX+KW/HX; 81 82 +wRITF+(108,EE)VX,X,POT(/1,J/),PH(/1,J/),CH(/1,J/); . 83 EF1*FORMAT*(14X.2F10+4.2F8.3.E12+4); 'GOTO''IF' J=NPH(/1/) 'THEN'AD'ELSE'AR; 84 . AXI'WRITE'(108,EF); 85 . EFI'FORMAT'(5(/), RFSULTAT DU CALCUL',//); 86 PHIN(/0/):=PH1-PAS: 87 1 *FOR*JI=[*STEP*1*HNTIL*NCA*D0*LA(/J+1/):=0; 88 . FOR I I=1 STEP 1 'UNTIL 'NPC DO' BEGIN'PHIN(/1/) =PHIN(/1-1/)+PASI 89 90 *WRITE*(108,EG)PHIN(/1/); . EG1'FORMAT'(//,2X,'=LOGH=',F6+3,/); *WRITF'(108,EH)NC4,'FOR'J:=I'STEP'I'UNTIL'NC4'DO'(C4(/J/)); 91 . 92 1 EH: 'FORMAT' (5X, 'CA', 4X, NEII+4); 93 . H(/1/):=EXP(-PHIN(/1/)/ML): 40 . COMMENT INTERPOLATION: 95 1 96 +FOR+J:=I'STEP'I'UNTIL'NCA'DO''BEGIN'K:=0; 97 *FOR*K:=K+1'WHILE*PHIN(/1/)>PH(/J+K/)*DO*; 98 *1F*K=1*OR*K=2*THFN*K1=3; 99 * [F * K=NPM(/J/) * THEN * K = NPM(/J/) - [; 'FOR'L:=1,2,3,4'Do''BEGIN'R(/L/):=PH(/J,K+L+3/); 100 101 DR(/L/):=PHIN(/I/)=R(/L/); 102 S(/L/);=CH(/J;K+L+3/);'END'; 1 103 わち(/1/)1=(DR(/2/)+DR(/3/)+DR(/4/))/((R(/1/)-R(/2/))+(R(/1/)-R(/3/))+(R(/ 104 1/)=R(/4/)); 105 D5(/2/)1=(DR(/1/)+DR(/3/)+DR(/4/))/((R(/2/)-R(/1/))+(R(/2/)-R(/3/))+(R(/ . 106 2/)-R(/4/)); 1 107 ns(/3/)==(DR(/1/)=nR(/2/)=DR(/4/))/((R(/3/)=R(/1/))=(R(/3/)=R(/2/))=(R(/2/))= 1 108 . 3/)-R(/4/))); 109 1 ns(/4/)==(DR(/1/)=nR(/2/)=DR(/3/))/((R(/4/)-R(/1/))=(R(/4/)-R(/2/))=(R(/ 110 4/)-R(/3/))); . 111 CHIN(/J+1/)+=0; . 112 'FOR'Li=1,2,3,4'DO'CHIN(/J,1/)'=CHIN(/J,1/)+DS(/L/)*S(/L/); 1 113 TEND'L . 114 *WRITE*(108,E1)NCA, FOR* J:=1 'STEP' 1 'UNTIL' NCA 'DO' (CHIN(/J.[/)); . 115 ET# "FORMAT" (5X, "CH", 4X, NEI1+4); . COMMENT' DERIVATION; 116 117 CA(/0/):=0; 118 CA(/-1/):=CA(/3/); CA(/NCA+1/):=CA(/NCA-3/): 119 120 CA(/NCA+2/);=CA(/NCA-2/); 121 CHIN(/n,I/):=+KH0H+CMT/(KM0H+H(/I/)); 122 CHIN(/-(+1/):=CHIN(/3,1/); 123 CHIN(/NCA+1,1/) = CHIN(/NCA-3,1/); 124 CHIN(/NCA+2,1/):=CHIN(/NCA+2,1/): 125 FOR' JI=1 'STEP' | 'UNTIL' NCA 'DO' 'BEGIN' 126 Dp(/1/):=(CHIN(/J-1,1/)-CHIN(/J,1/))/(CA(/J-1/)-CA(/J/)); 127 Op(/2/):=(CHIN(/J+1,I/)-CHIN(/J-1,I/))/(CA(/J+1/)-CA(/J-1/)); DP(/3/) i = (DP(/2/) - DP(/1/))/(CA(/J+1/) - CA(/J/))iDP(/4/) i = (CHIN(/J-2,1/) - CHIN(/J+1,1/))/(CA(/J-2/) - CA(/J+1/))i128 129 130 DP(/5/):=(DP(/4/)-DP(/2/))/(CA(/J-2/)-CA(/J-1/)); . DP(/6/):=(DP(/5/)-DP(/3/))/(CA(/J-2/)-CA(/J/)); 131 132 NP(/7/);=(CHIN(/J+2,1/)-CHIN(/J+1,1/))/(CA(/J+2/)-CA(/J+1/)); 133 DP(/8/):=(DP(/7/)-DP(/2/))/(CA(/J+2/)-CA(/J-1/)); 134 DP(/9/):=(DP(/8/)-DP(/3/))/(CA(/J+2/)-CA(/J/)); 135 DP(/6/);=(DP(/6/)+nP(/9/))/2; 136 DcH(/J,I/);=DP(/I/)+(CA(/J/)+CA(/J-1/))+(DP(/3/)+DP(/6/)+(CA(/J/)-ca 137 (/J+1/)); 138 FND'; 139 *WRITE*(108.EJ)NCA, FOR* JI=1 *STEP* 1 *UNTIL* NCA *DO* (DCH(/J.I/)); 140 E.II*FORMAT'(2X+'DCH/DCA+,2X+NFIL+4); TCOMMENT' CALCUL DE ADI TTF' I=I 'THEN' 'BEGIN' 'FOR' JI=I 'STEP' I 'UNTIL' NCA 'DO' 'BEGIN' 141 142 143 801=1381=-13 144 . FOR' KIEL 'STEP' I 'UNTIL' NA 'DO' *REGIN* BCI=BC+H(/1/); 145 146 B:#8+(K+1)#KA(/K/)#BC;*FND+; 147 An(/J/):=(CHIN(/J,1/)-CA(/J/))/B:'END':'END': 148 **COMMENT!** INTEGRATION: TET IN THEN 'BEGIN' FOR' JIEL 'STEP' I 'UNTIL' NCA 'DO' 149 150 LA(/J,I/) ==LA(/J,I-I/)+(DCH(/J,I-I/)+DCH(/J,I/))+PAS/2; *END*; 1 WRITE (108, EK)NCA, 'FOR' JI=1 'STEP' I 'UNTIL' NCA 'DO' 151 152 (IA(/J,1/)); 153 EKI'FORMAT'(X, LOG A/AO', 2X, NFII+4); FOR 'JI=I'STEP'I'UNTIL'NCA'DO''BEGIN 154 . 155 A(/J/):=AC(/J/)+ExP(LA(/J.1/)/ML); . 156 BRI=BCI=11 . FOR! KI=I 'STEP! I 'UNTIL' NA 'DO' 157 . 158 *REGIN* BC##BC#H(/1/); 159 . RRI=RR+KA(/K/)+BC;+FND+; 160 N(/J/):=(CA(/J/)-A(/J/)+BB)/CMT;'END'; 160 161 . *WRITE + (108, EL)NCA, *FOR * JI= 1 * STEP * 1 * UNTIL * NCA * DO * (A(/J/)); . 162 *WRITE*(108,EM)NCA,*FOR*JI=1*STEP*(*UNTIL*NCA*DO*(N(/J/)); EI 1'FORMAT'(5X,'A', 5X,NEI1+4); FM1'FORMAT'(5X,'N', 5X,NEI1+4); 163 164 1

165

.

FND . TEND . TEND

ANNEXE III.3

Ŧ		BEGIN COMMENT PROGRAMME COMP
2	1	CALCUL DE LA COMPOSITION MOYENNE DES COMPLEYES
3	1	ET DES CONSTANTES DE STABILITE APPROXIMATIVES :
4		INTEGERINA, NT, TN. NPC, LINE, LSUP, AFF, I, JJ, K, L, COEF, O, J, P, QMAX, PMAX, JMIN.
5		JMAX+11
6	1	PREAL ML. CAT. CHT. PHT. PAS. KNOH. RA. RM. LA. LM. SA. SM. SCS. CS. DMA. DAA. DMN. CAD.
7		CHD. DEN. DA. DM. NDB. NOB. N. B. PB. OB. IB. SUN. SOM. S. PMA. ONA. IMA. INT. PCALC.
8	÷	NOBC.N.IBC.NOBC.:
9		
in		LOUMENT CATICONC TOT EN COODDINAT
11		CATICONE TO THE METAL
12	:	KNOLOSTE DE STABLITE DE MOU
12	•	
13		NATHOMBRE D ACIDITES DU COORDINAT
14		
15	- 1	PASTPAS FN UNITE PH
10		NPCINBRE DE POINIS DE CALCUL
17	. 1.	NT INBRF DE TOURS D'AFFINEMENT());
.18		TREADY (JUDIE LICAL, CHI, KMOH, NA, PHI, PAS, NPC, NI;
19		L11*FORMAT*(3E10+4,13+2F6+2,213)
20	1	COMMENT' SI NT NON NUC
21		LINF, LSUPILIMITES DU CALCUL
22	1	AFF1AFFINEMENT SUR1R(1)+QR(2)+JR(3)+PR(4)+(Q+J+P)R(5);
23	1	'TF'NT'NE'O'THEN''RFAD'(105,L2)LINF,LSUP,AFF;
24	· •	L21'FORMAT'(313);
25	÷.	'REGIN''ARRAY'KA(/11NA/), PHIN(/01NPC/), SIG(/116/), H, CHIN, A, H, SKM, SKA, SJK
26	1	A.R.F.S(/11NPC/), RFTA, CC, V(/1:20/), MAT(/1:20,1:20/);
27		'SWITCH'ATG:=11,12,13,14,15;
28	1	'SWITCH'ALG1=G1,G2,G3,G4,G51
29	1	PROCEDURE'RESOL(MATINIVIWISON, IMPOSSIBLE);
30	+	*VALUF*N;
31.	1	I ABEL I IMPOSSIBLE:
32	E I	+ INTEGER IN I
33	(1	PREAL + SOM;
34	1	• ARRAY • MAT • V • N ;
35		*REGIN**INTEGER*I,J,K,MM;
36	1	*&RR&Y*H(/ :N+ :2+N+ /):
37	1	MM # #27 #11 + 1 ;
38	1	SOMITO
39	8	FORIII=1'STEP'I'INTIL'N'DO''BEGIN'
40	1	*FOR
41	1	H(/I +N+1/) ==V(/I/) =
42	·	*FOR*J:=N+2*STEP*I*UNTIL*MM*DO*H(/I;J/):=0;
43		H(/I+N+I+I/) == 1; *FND*;
44		FOR 1 ## 1 STEP 1 'UNTIL 'N'DO' BEGIN'
45	2	'IF'H(/1,I/)=O'THFN''GOTO'IMPOSSIBLE;
46	· 8	*FOR+JI=I+I+STEP+1+UNTIL+MM*00*H(/I+J/)I=H(/I+J/)/H(/I+I/)I
47		'IF'I <n'then''begin''for'ki=i+i'step'i'until'n'do'< th=""></n'then''begin''for'ki=i+i'step'i'until'n'do'<>
48	t i	*FOR+J:=I+I*STEP*I*UNTIL*HM*D0*H(/K,J/):=H(/K,J/)-H(/K,I/)+H(/I,J/):
49 -	\$ 1	*FND*; *END*;
50	1	FOR'I:=N 'STEP'-('UNTIL'2'DO''BEGIN''FOR'K:=('STEP'('UNTIL'I-I'DO'
51	1	*FOR+J:=N+1'STEP+1+UNTIL'MM'DO'H(/K+J/):=H(/K+J/)+H(/K+1/)+H(/I+J/)+
52	· • •	*FND+:
53	1	*FOR+1:=1*STEP*1*UNTIL*N*DO**BEGIN*W(/1/):=H(/1.N+1/);
54	1	S0M+=S0M+V(/I/)+V(/I/);
55		*FOR *J:=1 *STEP * 1 *UNTIL *N *DO *MAT(/1, J/) *=H(/1, N+1+J/) :
56	t .	FND:
57		FND 1
58	: 1	"POHMENT" KA ICSTES D ACIDITE DU COORDINAT:
59		'READ'(105+L3)NA+'FOR'LI=1'STEP'L'UNTLL'NA'DO'(KA(/1/));
60		L31'FORMAT' (NEI0+4):
61	1	WRITE (108 .F.) CAT. CHT. KNOH .NA. FOR 1 1 #1 STEP 1 UNTIL INA DO
62		(XA(/1/1), NPC, PHI, PAS:
63		FILTFORMAT' (4%, 'CONCENTRATION DU COORDINATI'.2% FIS.4./.
64		AX. CONCENTRATION DU METALIT. 6X.FI3.4.//.
**	:	AV. CONCETTER STATE OF MOUST AVEL STATE
44	Ŧ	$\begin{array}{cccc} 4A_1 & \cup_1 P & \cup_1 D & \cup_1 D$
67		4X. NAMARE OF DH OF CALCHINIAS' ON TATIA'.
68	1	$ \begin{array}{c} \text{ and } \text{ oppose } p \in \mathcal{D}_{\mathcal{L}} \text{ oppose } p \in \mathcalD_{\mathcalL} \text{ oppose } p \in \mathcal$
60		115 NUT INFINITION INFINITION - 5211 INF. 1 SUD. AFE.
70		FOUR ON ANTIAL AND ANTIAL TO DOTE ATTAIN THE DUP THEFT
71		TAFFINEMENT SUDJECT//////
72	. . .	This Control C
73		PH[N(70/);=PH1=PAS:

		74	1	"COMMENT CHINICH INTERPOLE
20		75		ALCONC FN. A. LIBRE
		76	1	HICONC FN H LIBRE
		77	1	(VALEURS PROVENANT DES PROGRAMMES CONCEA ET CONCEM)I
		78	1 .	FOR TITE ISTEPTIONTIL INPOSTO ISEGINI
		79	1	PHIN(/1/) = PHIN(/I-I/)+PAS1
	. I	80	1 -	H(/1/):=EXP(-PHIN(/1/)/ML):
		51		YEAO (105,L4)CHIY(///),A(/I/),H(/I/);
		52 . 53	1	
		5) • (SKR(/[/] I=1+KNOH/H(/I/))
		04	-	
		55	1	*FOR*JJI#1'STEP'+''(NITL'NA*DO*'BEGIN'BT#B#M(/[/)]
		56	1	SKA(/I/) = SKA(/I/)+ H+KA(/JJ/)
		87 80		SIKA(/I/) ==SJKA(/!/)+JJ+B+KA(/JJ/); *END*1
		59 50		
		90	1	PASI =
		71		· IF · INEU · INEU · DEGIN · KATERMA-41
		72		3/3/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2
		7) 54		
		74 36		
		5 . 5 4		
		97		
	ć	PA		1=0.
	ģ	99		FOR Q = 1 STEP 1 UNTIL YOMAX DO
	1	00		COMMENT RESTRICTION & MODIFIER SUIVANT LE PROBLEME
	1	101		*FOR J = JMIN'STEP'I'UNTIL'IF FP>JMAX'THEN'JMAX'ELSE'P'DO''BEGIN'
	. 1	02	1	NI=N+1:
	1	103		'IF'J=O'AND'AFF=3'THEN''BEGIN'NI=N-1;
	1	04	1	100T0 1 NEG; 1 END 1;
	1	05	. t	IFFBFTA(/N/)<0'THEN''GOTO'NEG;
	· - 1	06	1	CSI=LN(BETA(/N/))+P*LA+Q*LM-J*PHI/ML;
	. (07	1	CSI=FXP(CS);
	1	108 (1	5r5#=5c5+c5#
	, i	109		CAD;=CAD+P*CS;
	!	011	8	CMD # = CMD + Q = CS ;
	1		1	DAAI=DAA+P#P#CS;
	1	12	1	DHA1=DMA+Q*P*C5;
	I	1.13	.	DMH:=DMH+Q+Q+C5:
1. 1. 1. 1. 1	1	14	8	NFGI (FND)
	I	115	1	
	1	16	T	CADT=CAT-CAD;
		17	8	CMD:=CHT-CHD:
		18	1	Dat=(DMM+CAD-DMA+CMD)/DFN;
		19	1	ημια(naacho-OMA+CAD)/UFN;
		20		
<i></i>		21		*1F*AH5(DA)>*E*=0*0R*AB5(DH)>*E*=0*1HEN**G010*RE7
		22		
		22		HMI#EXY((□7/M(/1/); \=Eine/on-1\/jei-/innihe/Om_1\/j51_41THEN!TNi=NT;
		24		- 11 - 40 - 114 - 114 - 1 - 4 - 40 - 40
	1	24		
		20	1	
		20		JMA:=JH; (+0);
		20		
		30		THE CONTRACTOR STATE AND
	i	31	1	*NJB', 8X, *NPB', 7X, *QB', 5X, *JB', 5X, *PB', //);
	ં i	32	i	*FOR*[1=1*STEP*]*UNTIL*NPC*D0**BEGIN*A(/1/)*=A(/1/)*RA(
	Í	33	1	H(/1/):=H(/1/)=RH;
	Í	34		Sal=a(/1/)=SKA(/1/);
	1	35		SH1=H(/1/)*SKH(/1/);
	1	36	ţ	+1F+1=1+THEN++BEG1N+F(/I/)==SA+SH+SCS=CAT+LA=CMT+LM
	· 1	37	1.	*#RITF*(108+E4)PH1+CHIN(/1/)+A(/1/)+F(/1/)+F(/1/))
	I	38		E41'FOPMAT'(F6+3+4E)1+4)1
	1	78	1	
	.]	- U	*	
	ļ	41	1	
	. I	42	1	$N_{10} = E_{1} (1/1/) = A_{1}/1/1 + S_{3} K_{4}/1/1 + N_{1}/1/1 + N_{10} M_{10}/1/1/1 + E_{1}/1/1 + S_{1}/1/1 + S_{1}/1 + S_{1}/1/1 + S_{1}/1 + S_{1$
	1	41	1	+ (/) /) ## (/ (+) / + (CH) H (/ / / / + 0 H + N / / / = (/) / ##A >) # / / (/ / = # / / / / / A = A = A / / / / / / + (/ / = A / A = A = A = A = A = A = A = A
	. 1	44	¥ .	R(/)/)I=T(/)/)VA(=UN(A(/)/)/OD(SUN(A(/)/)/SASSA
		40		PRIERPU/X(/1/);
		47	•	United United (17)
		44	- -	98-980978777777
		49	1. 1	TTC TALEIN TTA AND INCOMPTATION DEVIN.
	· ·	50		
		51		5:0//2/) + = 5:0//2/) + DR: / FND + 1
	· · .	52		
	i	53	1	
	1	54	1	IF'JMA <jb'then'jma:=jb;< td=""></jb'then'jma:=jb;<>
	<u> </u>	55	t . 1	+1F+JM1>JB+THEN+JM1 # = JB #
	1	56	. 1	*#RITF*(108,E5)PHIN(/1/),CHIN(/1/),A(/1/),H(/1/),F(/1/),R(/1/),NOR.NJR.N
- 영향	1	57 🗉	1	PR+QR+JB+PB;
×	1	58		E5: 'FORMAT' (F6+3,8E11+4,3F7+3);
	1	59	1	11F 11T=0 THEN 1 COTO 16;
		60	, t 1	100T0+A1G(/AFF/);
1 63	ta di	6 I	1	11+S(/I/)+#R(/I/)++GOTO+16+
1	ang Si Linga ∎	20		1215///// + =NOP + 10070114 -
هي ج	કાર શકે. સ્ટ	63	¥ .	1/-5/////=9/0/-9/10/10/10/ 1316/////is/N8/10/0/10/
-4				
· · · · · ·		A A .		1415/21/1+=NDB+1CATA114+



- 145 -



ANNEXE III. 4

BEGINICOMMENTIPROGRAMME CONCEA <u>CALCUL-DF-LA-CONCENTRATION-LIBRE-EN-A</u> <u>HORNER DFUXIEME DEGRE</u> <u>CSTES DE STABILITE METHODE D OSTERBERG</u> 2 3 4 £ INTEGER NCA, NPE, NPC, 1, J, K, L, NA, NE, NP, DINF, DSUP, PINF, PSUP, NV, T, TT, TTN, 5 1 6 DSUPO.PINFO: . *REAL *HL, GAMMA, KW, KHOH, B, 88, 80, PHI, PAS, CAT, CHT, CHT, VO, VE, VX, X, SOMZ, 7 SOMY, ECAY, ECAZ, DEVA, DEVB, SDAO; 'INTEGER' 'ARRAY' IN(/0:80/); 8 1 9 . *REAL * *PROCEDURE * DATA(IN) : * INTEGER * * ARRAY * IN : * FORTRAN* : 10 *PROCEDURE' INVERTIA.N. IMPOSSIBLE) : VALUE ' N: 11 1 "INTEGER ! N: 'ARRAY ! A: 'LABEL' IMPOSSIBLE : 'ALGOL' ; 12 13 IN(/0/)=01 1 14 Mt t=1/LH(10); ŧ 15 *READ*(105+LA)GAMMA,KW+KHOH; . LA1 FORMAT* (F6+4+2F10+4); 16 1 *READ*(105+LB)NA,NCA+NPE,NPC,PHI,PAS,CMTI 17 . LR # 'FORMAT' (413, 2F5, 2, E10, 4) 1 18 1 *READ*(105+LZ)DINF,DSUPO,PINFO,PSUP+TTN: 19 1 20 L7: FORMAT'(51); *REGIN**ARRAY*KA(/IINA/),PH. CH(/IINCA,IINPE/),H,PHIN,Y,Z,YC,ZCI/OINPC/) 21 1 . NCH. LA. N. A (/1 1NC4. 1 1NPC/). R. DR. S. DS. AA (/1:4/). DP(/1:9/). ORD. ABSC. DAO. 22 An.MO(/!:NCA/}.CA(/-!:NCA+2/).CHIN(/-!:NCA+2.):NPC/).BETA(/!:3.:!2/). 23 MAT(/1:6+1+6/); 24 1 *INTEGER ! * ARRAY * NPH (/ I INCA/) ; 25 t *READ*(105+LC_)NA. *FOR*1:=1*STEP*1*UNT1L*NA*DO*(KA(/1/)); 26 27 LCI'FORMAT' (NE10+4); *WRITE+(108,EA)GAMMA,KW,KMOH,NA, FOR'II=1'STEP'|'UNTIL'NA*DO'{KA(/I/)}. 28 29 NCA. NPEI 30 EAT FORMAT' (5X, CONDITIONS OPERATOIRES', ///. AX, *COEF D ACTIVITE: +13X.F8.4./. 4X. 31 *CSTE MIXTE DE L EAU: "+8X+E13+4+/+4X+ 32 ICSTE DE STABILITE DE MOHI', JX, EIJ, 41/14X, 33 +CSTES D ACIDITE DU COORDINATI ',NE12+4,/,4X, 34 INBRE DE CONCENTRATIONS EN COORDINAT: ', 13,/.4X, 'NRRE MAX DE POINTS SUR UNE COURBE: ',2X,13,///); 35 36 37 +WRITE+(108+EB)NPC.PHI,PAS.CMT; ERI'FORMAT' (5X, 'CONDITIONS DE CALCUL'.///.4X. 38 39 INBRE DE POINTS & INTERPOLER: 1,13,4% PH INITIAL: + F7+2+4X. 40 "PAS: "+F7+2+//+4X+ 41 42 CONCENTRATION DU METAL 11.813.4.6(/)); 43 +WRITE+(108.EC): . ECT FORHAT ' (4X, + CONC COORD + 7X, 'VX'+8X, 'X'+7X, 'PH', 7X, *CH') ; 44 1 45 1:=0: . 46 An=1:=1+1: 8 *1F'1>NCA'THEN''GOTO'AX; *PEAD'(105+LD)CAT,CMT,CHT,VO,VE,NPM(/1/); 47 8 48 . LDI'FORMAT' (3E10+4,2F8+4,13)) 49 . 50 CA(/1/):=CAT; . 51 WRITE (108,ED)CAT: 1 52 53 En : 'FORMAT' (//,E14.4); . Ji≡0i 54 AR1J1=J+11 . 55 VXI=DATA(1N);PH(/I,J/);=DATA(IN);NVI=DATA(1N); 56 XI=VX/VEI 57 BIS EXP(-PH(/1.J/)/HL)/GAMMAI 1 58 CH(/I, J/) = CHT+CAT+(NA-X)-8+KW/81 59 *WRITE*(108.EE)VX.X,PH(/1.J/),CH(/1.J/); 60 EFI*FORMAT*(14X+2F10+4+F8+3+E12+4); 1 61 INOTO !! IF 'NV=1 'THEN AD'ELSE'ARI 1 AXI'WRITE'(108,EF); 62 1 EFI'FORMAT' (5(/), + RESULTAT DU CALCUL',//); 63 64 PHIN(/0/)I=PHI-PASI 643 8 *FOR*J:=1*STEP*1*UNTIL*NCA*DO*LA(/J:1/):=0: 65 ULL +FOR+1 == | +STEP+1 + INTIL + NPC+DO+ +BEGIN+PHIN(/1-)+=PHIN(/1-1/)+PASI 66 1 67 *WRITE*(108,EG)PHIN(/1/); EGI 'FORHAT' (//+2X++PH=++F6+3+/11 68 1 *WRITE ((108, EH) HCA, 'FOR 'JI=1'STEP' ('UNTIL'NCA 'DO' (CA(/J/)) ; 69 . EHI 'FORMAT' (5X. 'CA', 4X. NE11.4 3) 70 1 71 H(/1/):=EXP(-PHIN(/1/)/ML); 1

+COMMENT + INTERPOLATION: 72 +FOR +JI=L+STEP + L +UNTIL +NCA+DO++BEGIN+KI=01 73 . *FOR*K:=K+1*WHILE*PHIN(/1/)>PH(/J+K/)*D0*; 74 . 11F+K=1+0R*K=2*THEN+K1=31 75 *1F*K=NPM(/J/)*THEN*K1=NPM(/J/)-[1 76 77 +FOR+L;=1,2,3,4'D0++BEG1N+R(/L/)+=PH(/J,K+L=3/); DR(/L/):=PHIN(/1/)-R(/L/): 78 5(/L/) ==CH(/J,K+L-3/); 'END'I 79 ns(/1/);=(DR(/2/)=nR(/3/)=DR(/4/))/((R(/1/)-R(/2/))=(R(/1/)-R(/3/))=(R(/ 80 (/)-R(/4/)); 81 Ds(/2/);=(DR(/1/)=DR(/3/)=DR(/4/))/((R(/2/)-R(/1/))+(R(/2/)-R(/3/))+(R(/ 82 83 2/)-R(/4/))) ns(/3/);=(DR(/1/)=nR(/2/)=DR(/4/))/((R(/3/)-R(/1/))=(R(/3/)-R(/2/))=(R(/ 84 85 3/)-R(/4/))) ns(/4/);=(DR(/1/)=nR(/2/)=nR(/3/))/((R(/4/)=R(/1/))=(R(/4/)=R(/2/))=(R(/ 86 87 4/)-R(/3/)); 88 CHIN(/J+1/):=0; +FOR+L == 1, 2, 3, 4 + D0 + CHIN(/J, 1/) + = CHIN(/J, 1/) + DS(/L/) + S(/L/) + 89 90 IFND !! WRITE (108, EI)NCA, 'FOR' JIEL 'STEP' I 'UNTIL' NCA 'DO' (CHIN(/J, I/)): 91 E1: FORMAT' (5x, 'CH', 4x, NE11+5); 92 1 COMMENT' DERIVATION: 93 94 CA(/0/):=0; 95 CA(/NCA+1/);=CA(/NCA=2/); CHIN(/0+1/):=-KHOH+CMT/(KHOH+H(/1/)); 96 CHIN(/NCA+1+1/):=CHIN(/NCA-2+1/); 97 98 *FOR* JI=1 'STEP' | 'UNTIL' NCA 'DO' 'BEGIN' DP(/1/) = (CHIN(/J-1,1/)-CHIN(/J,1/))/(CA(/J-1/)-CA(/J/))) 99 Dp(/2/):=(CHIN(/J+1,1/)-CHIN(/J-1,1/))/(CA(/J+1/)-CA(/J-1/)); 100 Dp(/3/):=(DP(/2/)-DP(/1/))/(CA(/J+1/)-CA(/J/)) 101 102 DCH(/J.1/)+=DP(/1/)+DP(/3/)+(CA(/J/)-CA(/J-1/))+ 103 IEND :: *WRITE*(108,EJ)NCA. *FOR* JI=1 *STEP* 1 *UNTIL* NCA *DO* (DCH(/J.1/)) 104 EUITFORMAT'(2X, DCH/DCA+, 2X, NF11+4); 105 106 COMMENT' CALCUL DE AD: . "IF' I=1 "THEN" "BEGIN" "FOR" JI=1 "STEP" I "UNTIL" NCA "DO" "BEGIN" 107 108 . BC1=11B1=-11 FOR KI = I 'STEP' I 'UNTIL' NA 'DO' 109 1 110 *REGIN* BC#=BC#H(/1/); 111 Bi=B+(K-1)=KA(/K/)=BC; !END+1 An(/J/) == (CHIN(/J, 1/)=CA(/J/))/B; *END+; *END+; 112 CONMENT' INTEGRATION: 113 TET IN THEN' BEGIN' FOR' JIEL STEP' I UNTIL' NCA 'DO' 114 115 L&(/J,1/):=LA(/J,1-1/)+(DCH(/J,1-1/)+DCH(/J,1/))+PAS/2;*END*: WRITE'(108, EK)NCA, 'FOR' JIEL 'STEP' I 'UNTIL' NCA 'DO' 116 117 (|A(/J.1/)); 118 EKI FORMAT' (X, LOG A/AO', 2X+NFIL+4); 119 *FOR*JI=1*STEP*1*UNTIL*NCA+DO**BEGIN* 120 A(/J.1/)*=A0(/J/)*EXP(LA(/J.1/)/HL)* 121 BRI=BCi=11 122 FORT KIEL STEPT I 'UNTIL' NA 'DO' 123 *REGIN* BC*=BC+H(/1/); 124 ARI=RB+KA(/K/)+BC1+END+; 125 N(/J,1/):=(CA(/J/)=A(/J,1/)+88)/CMT;'END'; *#RITF*(108+EL)NCA, *FOR'JI=['STEP*['UNTIL'NCA*DO*(A(/J,1/)); 126 *WRITE + (108, EM)NCA, *FOR * Ji=1*STEP*1*UNTIL*NCA*DO*(N(/J,1/)); 127 ELITFORMAT' (5X+ "A", 5X+NELL+5): 128 EMI 'FORMAT' (5X, 'N', 5X, NF11.4): 129 130 + ÉND + 2 131 TOHMENT ! CAS DES COMPLEXES MHA MA MH2A2 MHA2 MA21 132 TT1=-1; ZF:TT:=TT+1;PINF:=PINF0+2+TT;DSUP:=DSUP0-2+TT;'IF'TT=TTN'THEN''GOTO'FIN; RF:'FOR' L:=1+2,3+4 'DO' 'BEGIN' S(/L/):=DP(/L/):=O; 133-134 +FOR+ K:=1+2+3 *DO+ MAT(/K+L/):=0: 135 136 *FND*1 137 Ti=01 'FOR' 1:=2 'STEP' 1 'UNTIL' NPC 'DO' 'BEGIN' 'FOR' LI=1,2,3,4 'DO' 138 139 AA(/L/):=0: 140 NFI=NCA-1: N(/0,[/):=0; +FOR' J:=2 'STEP' | 'UNTIL' NCA 'DO' 'BEGIN' 141 142 A(/J.1/) = A0(/J/) = EXP(LA(/J.1/)/HL); 143 144 BBI=BCI=11 FOR' KI=1 'STEP' : 'UNTIL' NA 'DO' 'BEGIN' BCI=BC+H(/1/); 145 146 BRI=BR+KA(/K/)+BC; +END'; 147 N(/J,I/):=(CA(/J/)=A(/J,I/)+BB)/CMT: ORD(/J/):=(N(/J,I/)+(I+KMOH/H(/I/))/(A(/J,I/)+(I-N(/J,I/)); ARSC(/J/):=A(/J,I/)+(2-N(/J,I/))/(I-N(/J,I/)); 148 149 150 *1F' N(/J,1/)<N(/J+1+1/) 'THEN' 'BEGIN' NEI=NE+11 "GOTO" RA: "END": 151 AA(/1/)1=AA(/1/)+ABSC(/J/)1 152 153 AA(/2/) #=AA(/2/)+ABSC(/J/)+ABSC(/J/); AA(/3/)1=AA(/3/)+OPO(/J/); 154 155 A&{/A/}:=AA(/4/)+ORD(/J/)+ABSC(/J/); 156 RAI'END'I B1=NF + AA (/2/) - AA (/1/) + AA (/1/) i 157 Y(/1/) = (AA(/2/)+AA(/3/)-AA(/1/)+AA(/4/))/Bi 159 2(/1/) == (NE+AA(/4/)-AA(/1/)+AA(/3/))/8: 1 160 TIFT ISDINE TORY ISDSUP THENT GOTOT RUE 8 \$(/1/):=\$(/1/)+H(/1/); . 162 S(/2/):=S(/2/)+H(/(/)+H(/1/)) 163 S(/3/):=S(/3/)+Y(/1/):

164 S1/4/)==S(/4/)+Y(/1/)+H(/1/)) - 14 165 **Ti=T+1**1 RHITIFT ISPINE TORE ISPSUP THENT GOTOT ROL 166 167 Bi=li 168 *FOR* KI=1+2,3 .*DA* *BEGIN* DP(/K/)*=DP(/K/)+Z(/1/)*B: 169 MAT(/|,K/)==MAT(/|,K/)+B: 170 Bi=B+H(/1/); 171 *FND !: 172 HAT(/2,3/) = HAT(/2,3/)+B; MAT(/3,3/) = HAT(/3,3/)+B+H(/1/); 174 ROI'END'I 175 HAT(/2,1/) = MAT(/1,2/)1 HAT(/3,1/)=HAT(/2,2/)==HAT(/1,3/); 176 177 HAT(/3,2/);=MAT(/2,3/); 178 Bi=T+S(/2/)-S(/1/)+S(/1/); 179 BFTA(/1,1/);=(S(/0/)*S(/3/)+S(/1/)+S(/4/))/8; BFTA(/2,1/)1=(T+S(/4/)-5(/1/)+S(/3/))/81 180 INVERT (MAT+3+1HPOSSIBLE) : 181 182 INOTO BONI IMPOSSIBLE: WRITE (108.FS): 183 ESI'FORMAT'(' MATRICE SINGULIERE '); 184 IA5 IGOTO! FINI BON1'FOR' J:=1+2+3 +DC' 'BEGIN' BETA(/J+2/):=0; +FOR+ K:=1+2+3 +DO+ BETA(/J+2/):=BETA(/J+2/)+MAT(/J+K/)+DP(/K/); 186 187 FND 188 COMMENT CALCUL DE AOI 189 190 Ri/1/) == BC3=1;5(/1/) == 0; 191 *FOR* KI=1 *STEP* 1 'UNTIL' NA 'DO' 'BEGIN' BCI=BC+H(/1/); 192 R(/1/):=R(/1/)+KA(/K/)+BC; 193 S(/1/):=S(/1/)+K+KA(/K/)+BC; *END*; 194 R(/2/) ==BETA(/1+1/)+BETA(/2+1/)+H(/1/)1 195 R(/3/):=BETA(/1+2/)+BETA(/2+2/)+H(/1/)+BETA(/3+2/)+H(/1/)+H(/1/)+ 196 S(/4/):=BETA(/2,1/)+H(/1/): 197 \$(/3/):=BETA(/2,2/)+H(/1/)+2+BETA(/3,2/)+H(/1/)+H(/1/); 198 DR(/1/):=2*S(/1/)+R(/3/)-R(/1/)*S(/3/); 199 SnA0:=0; FOR! JIEL 'STEP! 2 'UNTIL' NCA 'DO' 'BEGIN' 200 n#(/)):=CA(/J/)++(/3/)-2+CHIN(/J+1/)+R(/3/)+S(/1/)+R(/2/) 201 202 -R(/1/)+S(/4/); DR(/3/):=CA(/J/)*5(/4/)-CHIN(/J+1/)*R(/2/); DR(/4/):=SQRT(DR(/2/)+DR(/2/)-4+DR(/1/)+DR(/3/)); 203 204 DAD(/J/):=l+(DR(/2/)-DR(/4/))/(2+DR(/1/))/AD(/J/); SDAD:=SDAD+ABS(DAD(/J/)): 205 206 207 An(/J/):=(=DR(/2/)+DR(/4/))/(2+DR(/1/)); 208 FNDI SnAO:=SDAO/(NCA-1); 209 100T01 '1F' SDAD>'E'-5 'THEN' RE 'ELSE' ECRI: 210 211 ECRII WRITE (108, EPE)DINF, DSUP, PINF, PSUP; 212 EPES'FORMAT'(IHI, + DROITE DE +.15." 213 A1+15+/+ PARABOLE DE 1.15. A1,15,///): 214 215 *WRITE*(108,ET); ET: 'FORMAT' (//.7X. 'PH'.8X. 'H'. 11X. 'Y'.10X. 'Y-YC'.9X. 'Z'.10X. 'Z-ZC'./) 1 216 "FOR' 11=2 'STEP' I 'UNTIL' NPC 'DO' 'BEGIN! 217 3 YC(/1/)I=BETA(/1+1/)+BETA(/2+1/)+H(/1/); 218 20(/1/)1=BETA(/1+0/)+BETA(/2+2/)+H(/1/)+BETA(/3+2/)+H(/1/)+H(/1/)1 219 *WRITF*(108.EU)1.PHIN(/1/).H(/1/).Y(/1/).Y(/1/)-YC(/1/).Z(/1/). 220 221 Z(/1/)-ZC(/1/); 1 EIII 'FORMAT' (13, F8.3, 5612.4)1 222 FNDI 223 224 SOMZ == SOMY == 0 ; 225 FOR 'II=DINF'STEP'I'UNTIL'DSUP'DO''BEGIN' SOMY:=SOMY+(YC(/1/)=Y(/1/))+(YC(/1/)=Y(/1/)); 226 227 FHDI 228 ECAY == SORT (SOHY/(DSUP=DINF=1)); DFVA:=FCAY+SQRT((nSUP+DINF+1)/8); 229 230 DFVB:=FCAY+SQRT(S(/2/)/R); *FOR * I 1=PINF 'STEP + 1 + UNTIL * PSUP * DO * * BEGIN* 231 232 233 SnHZ1=S0HZ+(ZC(/1/)-Z(/1/))+(ZC(/1/)-Z(/1/))) FNDI 234 ErAZI=SQRT(SOHZ/(PSUP-PINF-2))1 235 WRITF+(108,EV)ECAY,ECAZ: EV: 'FORMAT' (//. ' FCARTS TYPES', 22%, E12+4, 12%+F12+4+////) 1 236 *WRITE*(108,EW); 237 EWI 'FORMAT' (25%, 'X', 11%, 'DX', 9%, 'LOGX+', 7%, 'DX/X', 6%, 'LOGX', /, 45%, 238 239 TH ACTIVITE', 12X, TH CONCENTR', //) | 240 *WRITF*([08,EX]BETA(/],1/),DEVB,LN(BETA(/],1/))*ML,DEVB/BETA(/],1/), 241 LN(BETA(/[+1/))+ML: 242 Ex: FORMAT' (4X, BETA 101 # + E16+4+E12+4+3F11+4+/)1 243 *WRITE*(108,EY)BETA(/2.1/),DEVA.LN(BETA(/2.1/))*ML.DEVA/BETA(/2.1/). 244 LN(BFTA(/2+1/)+GAHMA)+ML1 245 FY: 'FORMAT' (4X+ 'BFTA 111 #' + E16+4+E12+4+3F11+4+/) # +FOR+J1=1+2+3+D0+ +WRITF+(108+E2)J+++BETA(/J+2/)+ECAZ=SQRT(ABS(MAT(/J+J/)))+ 246 247 248 LN(BFTA(/J,2/))+HI, ECAZ+SQRT(ABS(MAT(/J,J/)))/BETA(/J,2/), 249 LN(BFTA(/J+2/)+GAMMA*+(J-1))+ML1 F71 'FORMAT' (4X, 'BFTA 1', 11, '2 =', E16.4, E12.4, 3F11.4./); 250 251 252 100101 ZE:

FINITEND'I FND

253

- 149 -

803 ULL



CHAPITRE IV

EXPLOITATION DES COURBES DE NEUTRALISATION

DES PROTOLYTES EN PRESENCE DE CATIONS



En tirant profit des résultats des chapitres précédents il va maintenant s'agir d'obtenir les constantes de stabilité des complexes qui interprètent au mieux les neutralisations des protolytes en présence de cation complexable.

- La neutralisation des protolytes seuls nous a permis (chapitre I) de caractériser correctement les solutions complexantes $(C_A^0, \beta_{0j1}...)$, le réactif titrant (concentration totale et en carbonate) et la chaîne de mesure (pente des électrodes, ordonnée à l'origine que l'on peut assimiler au coefficient d'activité).

- La recherche des complexes $M_q H_j A_p$ en solution (chapitre III), par neutralisation de mélanges de composition C_A/C_M variable, nous donne les espèces prédominantes ainsi que leurs constantes de stabilité approximatives.

- Pour tenir compte de tous les paramètres influants sur les données expérimentales, un programme d'affinement a été conçu dans le même esprit que celui traitant les protolytes seuls. A partir des données précédentes (v, pH) relatives à différents C_A/C_M , il permet, en tenant compte des erreurs sur les deux variables expérimentales

- d'affiner les β_{qip} issus de la recherche des espèces

- de détecter les espèces mineures

- de calculer les concentrations totales C_A^O , C_M^O

- de tenir compte des impuretés et des caractéristiques de la chaîne de mesure, avec possibilité de les affiner.

Rappelons qu'une version simplifiée (concentrations totales et caractéristiques de la chaîne de mesure fixées) a d'abord été utilisée au laboratoire (1972); elle a permis de tester les méthodes d'intégration (83) puis d'étudier les complexes des acides α aminophosphonocarboxyliques et α, ω diaminophosphoniques (2)

- 153 -

En outre, BERTIN inclut des éléments de ce programme dans sa méthode d'affinement (84).

Travaux antérieurs

Il n'est pas dans notre intention de faire une revue exhaustive des programmes d'affinement des constantes de stabilité des complexes, pour cela nous renvoyons aux mises au point de ROSSOTTI et Coll. (30) et de CHILDS et Coll. (31). Nous ne parlerons ici que des programmes de traitement des données de la potentiométrie, suffisamment généraux pour s'appliquer au moins au cas des complexes mixtes $M_q H_j A_p$. Le tableau suivant en amorce une comparaison; parmi ceux-ci les programmes les plus utilisés sont le LETAGROP et le SCOGS.

L'évolution des programmes étant constante, il se pourrait qu'à l'heure où nous écrivons, d'autres versions nouvelles ou améliorées aient été réalisées.

Tous les programmes, LETAGROP excepté, n'affinent que les constantes de stabilité, les autres paramètres étant supposés exactement connus et irrémédiablement fixés.

D'abord, le calcul des concentrations libres manquantes est généralement effectué par la méthode de NEWTON-RAPHSON, qui éventuellement est simultanée à la détermination des β_{qjp} (103, 104). Ensuite les constantes de stabilité approximatives vont être progressivement améliorées en leur appliquant des corrections: ces dernières sont calculées en utilisant la méthode de GAUSS ou la technique du "pit-mapping" (32, 85-91). Le calcul des dérivées partielles est alors nécessaire. Malheureusement la presque totalité des auteurs utilisent une dérivation numérique par incrémentation des constantes à affiner

$$\frac{\partial f}{\partial a} = \frac{f(a + \Delta) - f(a - \Delta)}{2\Delta}$$

Celle-ci, très simple à mettre en oeuvre, présente l'inconvénient d'être lente et d'aboutir à des dérivées, donc à des corrections erronnées, si les incréments Δ sont mal choisis. La simplicité de ce calcul explique d'ailleurs la généralité impressionnante de certains programmes: en effet la dérivation étant toujours la même, quel que soit le paramètre, il est plus facile de traiter d'emblée les cas les plus compliqués, même lorsque les fonctions ne sont pas explicites. Nous avons opté pour la dérivation analytique, qui nécessite des expressions différentes suivant le paramètre mais qui est plus rigoureuse.

Le choix de la variable à partir de laquelle vont être calculés les

- 154 -

Programmes	Programmes apparentés	Variable ou fonction minimisée	Méthode de minimisation	Type de dérivation	Paramètres calculées	Pondération	Remarques
LETAGROP (32 et 85-92)		$(E - E_c)^2$ $(v - v_c)^2$ $(\bar{n} - \bar{n}_c)^2$ $(C_H - C_{Hc})^2$ etc suivant le bloc utilisé	"Pit mapping"	Numérique	^β qjp Correction d'autres para- mètres dans de "faibles limi- tes" (C ^O _A , C _H , "dirtacid", E _o , etc)	Apparemment non utilisée dans les applications	-Programme très général applicable à d'autres techni… ques que la poten- tiométrie (91,92 entre autres) -Très lourd d'utili- sation -Surtout appliqué comme les suivants au calcul des cons- tantes de stabilité
	MAP (93)	$\frac{(c_{\rm H} - c_{\rm Hc})^2}{(\bar{n} - \bar{n}_{\rm c})^2}$	11	11	^β qip	oui	Pondération lorsque les résidus sont calculés sur C _H
	LS/2 (94) Acref 3a	$(v - v_c)^2$			^в qјр	non(inutile)	
	(95,96 entre autres)	$(\bar{q} - \bar{q}_c)^2$	**	17	^β pqrst		
GAUSS (93)		(C _H - C _{Hc})2	Gauss	Numérique	^β qjp	oui	Des programmes du même type ont été utilisés par PERRIN et Coll.(97 et 98 entre autres)
	SCOCUS (99)	u	0	11	⁸ qp'p		Calcul de la seule constante de stabi- lité du complexe M _q A _p ,B _p
SCOGS (100)		(v - v _c) ²	Gauss	17	⁸ qjp	non(inutile)	-S'applique à des systèmes à plus de trois constituants -De nombreux autres programmes sont dé-
							rivés de SCOGS parmi ceux-ci ci- tons ceux de NAGYPAL (101) et de KADEN,ZUBERBÜHLER (102)
MINIQUAD (103)		$(c_{A} - c_{Ac})^{2}$ + $(c_{H} - c_{Mc})^{2}$ + $(c_{H} - c_{Hc})^{2}$	Gauss	Analytique	^β qjp Concentrations libres		- Les concentra- libres manquantes sont obtenues dans la même étape que
	LEAST (104)	19	19			OUI (LEAST WGN) (BUS) ULLE	les β qjp - Accepte les indi- cations de plu- sieurs électrodes

résidus est très important: la méthode des moindres carrés est basée sur le caractère aléatoire de l'erreur, il faudra donc éviter d'utiliser des variables essentiellement sujettes aux erreurs systématiques ou fonctions auxiliaires des autres variables (\bar{n} , Z, \bar{q} ...) qui accumulent les incertitudes. Si plusieurs variables sont entachées d'erreur et s'il est impossible d'en tenír compte, il est alors préférable de choisir celle qui comporte la plus grande incertitude. Les résidus doivent avoir une signification directement interprétable sur la courbe expérimentale.

Pour ces diverses raisons, nous pensons qu'il est souhaitable d'utiliser directement les données de la potentiométrie (volume de réactif v ou potentiel E). En effet les résidus relatifs aux concentrations totales (C_A, C_M, C_H) , qui peuvent englober erreurs systématiques et erreurs aléatoires, sont déjà moins tangibles que les précédents, ceux qui correspondent aux fonctions auxiliaires l'étant encore moins. Avec ce dernier type de variables, les données expérimentales de départ et recalculées peuvent s'éloigner notablement. Lorsque la variable utilisée dans l'affinement varie trop fortement ([H⁺] par exemple), sa variance σ^2 n'est plus constante: il faut alors effectuer une pondération du type $1/\sigma^2$. L'introduction de tels poids est souvent superflue (30).

L'originalité de notre programme réside dans les deux points suivants:

- A la différence des méthodes d'affinement habituelles où l'erreur expérimentale est reportée sur une seule variable, nous minimisons une somme de résidus où les erreurs sur les deux variables (volume et potentiel) sont prises en compte.

- Les erreurs systématiques peuvent être éliminées car nous nous donnons la possibilité d'affiner, outre les constantes de stabilité, tous les autres paramètres influants (concentrations totales, caractéristiques de la chaîne de mesure). Jusqu'à présent, seul LETAGROP était capable de compenser partiellement ce type d'erreur. Ceci permettra d'ailleurs d'appliquer ce programme à l'analyse des solutions (dosage de mélanges de cations, de complexants, etc...).

1. EXPRESSION DU VOLUME DE REACTIF, CALCUL DE LA CONCENTRATION EN H⁺

Comme pour les protolytes seuls, c'est l'équation de conservation en protons qui est utilisée. Cette fois nous nous limitons volontairement au cas d'un seul protolyte, de concentration totale initiale C_A^o , la seule impureté envisagée, outre l'acidité forte H_i^o , étant le carbonate (concentration initiale C_i^o , ajoutée C_x^o). Vu l'écriture des expressions suivantes, il faut introduire le titre total en base forte dans les calculs ($H_x^o = -[K^+]_T$).

$$\frac{v_{o}}{v_{o} + v} (H_{i}^{o} + N_{A}C_{A}^{o} + 2C_{i}^{o}) + \frac{v}{v_{o} + v} (H_{x}^{o} + 2C_{x}^{o})$$

= $\sum_{j} [M_{q}H_{j}A_{p}] + 2[H_{2}CO_{3}] + [HCO_{3}] + [H^{\dagger}]$

Le terme $\sum j [M_q H_j A_p]$ englobe les espèces complexées (q, j, p $\neq 0$), les formes acides du coordinat (q = 0, p = 1), les complexes hydroxylés du cation (p = 0, j < 0) et également la concentration libre en OH (q = p = 0, j = -1, $\beta_{0-10} \equiv K_w$). En posant \bar{n}_H , nombre moyen de H liés au carbonate, nous aboutissons à:

Il sera évidemment possible d'élargir cette expression en y introduisant d'autres paramètres (acidités et complexes mixtes $M_q H_j A_p B_r$ faisant intervenir un autre complexant, complexation de deux cations par un même protolyte, etc...).

La concentration h est obtenue à partir de la lecture du potentiomètre et des caractéristiques de la chaîne de mesure (expressions (I.2,3,4)).

2. TRAITEMENT MATHEMATIQUE

Posons:
$$\{\alpha\}$$
Valeur d'une inconnue au début ou en cours d'affinement:
 $\{a\}, \{m\}, \{\beta_{qjp}\}...$ $\{f(\alpha)\}$ Valeur calculée à partir de ces dernières $\{C_A\}, \{C_M\}, \{v_c\}...$ $\Delta \alpha = \alpha - \{\alpha\}$ Correction $\Delta f = f(\alpha) - \{f(\alpha)\}$ CorrectionNPNombre total de points expérimentauxMNombre de paramètres à affiner

2.1. DETERMINATION DE a ET m LIBRES (METHODE DE NEWTON-RAPHSON)

Les différentiations totales de C_A et de C_M , limitées aux termes du premier ordre, aboutissent à deux inconnues; les concentrations a, m, variant fortement, il est préférable d'introduire les corrections relatives $\Delta a/\{a\}$ et $\Delta m/\{m\}$:

$$\Delta C_{A} = C_{A} - \{C_{A}\} = \left(\frac{\partial C_{A}}{\partial \ln a}\right)_{m} \frac{\Delta a}{\{a\}} + \left(\frac{\partial C_{A}}{\partial \ln m}\right)_{a} \frac{\Delta m}{\{m\}}$$

$$\Delta C_{M} = C_{M} - \{C_{M}\} = \left(\frac{\partial C_{M}}{\partial \ln a}\right)_{m} \frac{\Delta a}{\{a\}} + \left(\frac{\partial C_{M}}{\partial \ln m}\right)_{a} \frac{\Delta m}{\{m\}}$$

Les expressions littérales de $C_A^{}$, $C_M^{}$ donnant:

$$\left(\frac{\partial C_{A}}{\partial \ln a}\right)_{m} = \{a\} + \sum_{qip} p^{2} \{\beta_{qjp}\}\{m\}^{q}h^{j}\{a\}^{p}$$

$$\left(\frac{\partial C_{M}}{\partial \ln m}\right)_{a} = \{m\} + \sum_{qip} q^{2} \{\beta_{qjp}\}\{m\}^{q}h^{j}\{a\}^{p}$$

$$\left(\frac{\partial C_{A}}{\partial \ln m}\right)_{a} = \left(\frac{\partial C_{M}}{\partial \ln a}\right)_{m} = \sum_{qip} pq \{\beta_{qjp}\}\{m\}^{q}h^{j}\{a\}^{p}$$

Les corrections s'obtiennent alors par résolution du premier système d'équations, soit:

$$\frac{\Delta a}{\{a\}} = \frac{\left(\frac{\partial C_{M}}{\partial \ln m}\right)_{a} \Delta C_{A} - \left(\frac{\partial C_{A}}{\partial \ln m}\right)_{a} \Delta C_{M}}{\left(\frac{\partial C_{A}}{\partial \ln a}\right)_{m} \left(\frac{\partial C_{M}}{\partial \ln m}\right)_{a} - \left(\frac{\partial C_{A}}{\partial \ln m}\right)_{a} \left(\frac{\partial C_{M}}{\partial \ln a}\right)_{m}}$$

$$\frac{\Delta m}{\{m\}} = \frac{\left(\frac{\partial C_{A}}{\partial \ln a}\right)_{m} \Delta C_{M} - \left(\frac{\partial C_{M}}{\partial \ln a}\right)_{m} \Delta C_{A}}{\left(\frac{\partial C_{A}}{\partial \ln a}\right)_{m} \left(\frac{\partial C_{M}}{\partial \ln m}\right)_{a} - \left(\frac{\partial C_{A}}{\partial \ln m}\right)_{a} \left(\frac{\partial C_{M}}{\partial \ln a}\right)_{m}}$$

Normalement les valeurs corrigées {a}', {m}' s'obtiennent par

$$\{\mathbf{a}\}' = \{\mathbf{a}\}\left(1 + \frac{\Delta \mathbf{a}}{\{\mathbf{a}\}}\right)$$
, $\{\mathbf{m}\}' = \{\mathbf{m}\}\left(1 + \frac{\Delta \mathbf{m}}{\{\mathbf{m}\}}\right)$

Pour freiner les corrections qui risquent d'être exagérées lorsque les valeurs initiales {a}, {m} sont fortement erronées, on assimile $\Delta a/\{a\}$ à $\Delta(\ln a)$, la nouvelle valeur est alors

 $\{a\}' = \{a\}e^{\Delta a/\{a\}}$

Ce frein évite aux concentrations de devenir négatives et permet ainsi la poursuite du calcul.

Cette approximation est licite en fin de calcul où $\Delta a/a \rightarrow 0$ et $e^{\Delta a/\{a\}} \# 1 + \Delta a/\{a\}$. Ce type de correction est également employé dans le calcul des constantes de stabilité, il y est même indispensable car certaines estimations initiales peuvent être très éloignées des valeurs finales.

Au premier cycle, à partir de h, v, C_A , C_M , des valeurs approximatives de { β_{qjp} } et d'estimations grossières {a} et {m}, de meilleures valeurs {a}' {m}' sont obtenues. Les itérations sont poursuivies tant que $\Delta a/\{a\}$ et $\Delta m/\{m\}$ dépassent un seuil de précision(ici 10⁻⁶). Pour accélerer le calcul dans le cycle suivant, ces valeurs de a et m sont utilisées comme estimations initiales {a}, {m}.

2.2. AFFINEMENT DES PARAMETRES PAR LA METHODE DES MOINDRES CARRES

Rappelons que dans le chapitre I (§ 1.4b) une réduction du nombre de variables a aboutit à un coefficient de pondération

$$W_{n} = \frac{1}{\sigma_{ov}^{2} + \sigma_{oy}^{2} \left(\frac{\partial V_{nc}}{\partial y_{n}}\right)^{2}}$$

où σ_{ov}^2 et σ_{ov}^2 sont les variances relatives sur v et y. Ce terme, introduit dans

$$S = \sum W_n (v_n - v_{nc})^2$$

permet de tenir compte dans l'affinement des incertitudes sur les deux variables expérimentales.

2.2.a. Rappel du principe des moindres carrés

Le problème consiste à minimiser

$$S = \sum_{n=1}^{NP} W_n (v_n - v_{nc})^2$$

ND

pour un nombre surabondant NP de points expérimentaux. Pour un paramètre donné α_m , ce minimum sera atteint pour $\partial S/\partial \alpha_m = 0$. Lorsque les fonctions sont linéaires la résolution est immédiate. Dans notre cas il est nécessaire de linéariser le problème en partant de valeurs approximatives $\{\alpha_m\}$ des paramètres à affiner et en développant la fonction v_c en série de TAYLOR au voisinage de l'estimation $\{v_c\} = f(\{\alpha_m\})$. En réduisant le développement aux termes du premier ordre nous avons:

$$\mathbf{v}_{nc} - \{\mathbf{v}_{nc}\} = \sum_{m=1}^{M} \frac{\partial \mathbf{v}_{nc}}{\partial \alpha_m} \Delta \alpha_m$$

d'où

$$S = \sum_{n} W_{n} \left(v_{n} - \{v_{nc}\} - \sum_{m} \frac{\partial v_{nc}}{\partial \alpha_{m}} \Delta \alpha_{m} \right)^{2}$$

La valeur d'un paramètre qui minimise S $(\partial S/\partial \alpha_m = 0)$ correspond à l'équation suivante. Comme il est communément admis de le faire, nous n'y faisons pas figurer les dérivées d'ordre supérieur.

$$\sum_{n} W_{n} \frac{\partial \mathbf{v}_{nc}}{\partial \alpha_{k}} \left(\mathbf{v}_{n} - \{ \mathbf{v}_{nc} \} \right) = \sum_{n} W_{n} \left[\frac{\partial \mathbf{v}_{nc}}{\partial \alpha_{m}} \frac{\partial \mathbf{v}_{nc}}{\partial \alpha_{k}} \right] \Delta \alpha_{m} \qquad (IV.2)$$

Les corrections $\Delta \alpha_m$ à apporter aux paramètres sont obtenues par résolution de ce système de M équations par calcul matriciel. Le calcul est réitéré jusqu'à atteindre un critère d'arrêt, qui peut être basé :

- sur les variations des paramètres ou de l'écart-type global $\sigma = \sqrt{S/(NP - M)}$ d'un cycle à l'autre; le calcul est alors stoppé lorsque cellesci deviennent négligeables.

- sur le calcul matriciel qui donne la somme $S^* = \sum (v_n - v_{nc}) \frac{\partial v_{nc}}{\partial \alpha_m} \Delta \alpha_m$ S^{*} s'annule lorsque les corrections deviennent négligeables. Dans le programme nous introduisons donc un nouvel écart-type $\sigma^* = \sqrt{(S - S^*)/(NP - M)}$ qui tend vers le précédent lorsque l'affinement converge.

2.2.b. Mise en oeuvre

L'expression de v_c a été volontairement établie en la limitant aux paramètres qui, dans notre cas, interprètent au mieux les courbes de neutralisation. La contribution des complexes de NO_3^- (sel de fond), insignifiante, n'a pas été introduite dans C_M^- . Donc, dans l'état actuel du programme les paramètres affinables α_m sont:

$$\beta_{qjp}$$
, C_A^o , C_M^o , H_i^o , $C_x^o = [H_2 CO_3]_x, \varepsilon$, H_i^o

 C_x^o peut être scindé en deux termes si la concentration totale en carbonate présente une discontinuité (I-2.1.b)

Les corrections relatives $\Delta \alpha_m / \{\alpha_m\}$ sont utilisées pour les mêmes raisons que dans le calcul des concentrations libres a, m. Le développement en série de TAYLOR devient alors:

$$\mathbf{v}_{nc} - \{\mathbf{v}_{nc}\} = \sum_{m} \frac{\partial \mathbf{v}_{nc}}{\partial \alpha_{m} / \{\alpha_{m}\}} \frac{\Delta \alpha_{m}}{\langle \alpha_{m} \rangle} = \sum_{m} \frac{\partial \mathbf{v}_{nc}}{\partial \ln \alpha_{m}} \cdot \frac{\Delta \alpha_{m}}{\langle \alpha_{m} \rangle}$$

Les expressions littérales des dérivées partielles (voir le listing en fin de chapitre) s'obtiennent à partir de v_c (W.1).

Différentes courbes de neutralisation, généralement de C_M^o constant mais de (C_A^o/C_M^o) variable, permettent d'utiliser la stratégie suivante:

- les constantes de stabilité sont affinées sur l'ensemble des données

- les autres paramètres (même ceux supposés connus: C_A^o , C_M^o ...) sont retouchés courbe par courbe. Ceci permet de mieux tenir compte des erreurs systématiques.

Dans ce cas, la représentation matricielle suivante (Fig. !) est commode et permet aisément de retrouver les équations (V.2). En partant du développement limité de $(v_n - \{v_{nc}\})\sqrt{w_n}$, on écrit d'abord en schématisant:

$$||\Delta \mathbf{v}|| = ||\mathbf{MAT}|| \times ||\Delta||$$
 (Fig. 1 a)

puis

$$||MAT||^{T} \times ||\Delta v|| = (||MAT||^{T} \times ||MAT||) \times ||\Delta||$$
 (Fig. 1b)

Cette égalité correspond aux M équations (IV.2)

Les corrections $||\Delta||$ sont finalement obtenues en multipliant par la matrice de covariance $(||MAT||^T \times ||MAT||)^{-1}$, soit

$$(||MAT||^{T} \times ||MAT||)^{-1} \times ||MAT||^{T} \times ||\Delta \mathbf{v}|| = ||\Delta||$$

Les termes diagonaux cov(i,i) de la matrice de covariance fournissent les écarts-types o; sur les valeurs affinées

 $\sigma_i = \sigma \sqrt{\operatorname{cov}(i,i)}$

Nous prendrons $3\sigma_i$ comme erreur sur un paramètre; lorsqu'une constante de stabilité β_{qjp} devient inférieure ou de l'ordre de $3\sigma_i$, l'espèce correspondante est considérée comme inexistante. L'erreur sur les $\log\beta_{qjp}$ n'est égale à $(\sigma_i/\beta_{qjp}/\ln 10)$ que lorsque $\sigma_i << \beta_{qjp}$; calculé de cette manière l'écart-type sur les "log" est d'autant plus erroné que σ_i/β_{qjp} est grand.

2.2.c. Remarques

. Pour les entrées et sorties du programme nous renvoyons au listing, celui-ci étant encore une version de travail dont la présentation pourrait être améliorée.

. Les variances relatives σ_{ov}^2 et σ_{oy}^2 sont estimées à partir des incertitudes sur v, pH ou E: elles correspondent généralement à la résolution des appareils.

. Il est possible, dans les cas compliqués traitant un grand nombre d'inconnues ou lorsque la convergence est difficile, d'effectuer des



Fig. 1b

affinements alternés. Le calcul est alors mené sur une partie des paramètres jusqu'à minimisation des résidus, puis certains d'entre eux sont fixés et de nouveaux paramètres sont affinés et ainsi de suite... De très bonnes estimations sont ainsi obtenues; cependant il est indispensable de terminer par un affinement global.

. Le problème peut aussi être traité en supposant qu'un paramètre à affiner, parmi C_A^o , C_M^o , H_i^o , C_x^o , P, ε est commun à toutes les neutralisations: des formes matricielles plus classiques sont alors retrouvées où les paramètres communs figurent, comme les β_{qjp} pour toutes les données (Fig. 1).

. Accessoirement, les courbes de répartition des complexes peuvent être obtenues.

. Les remarques concernant l'examen des résidus, de l'écart type global, des coefficients de corrélation sont celles du chapitre I.

3. EXEMPLE

Une seule application de ce programme, concernant les complexes cuivriques de l'acide NN-diméthylaminométhylphosphonique $(CH_3)_2$ NHCH_2PO₃H est décrite. Elle permet de comparer les résultats obtenus en effectuant différents types d'affinements (introduction de différentes pondérations, essais d'espèces mineures...). La recherche des erreurs systématiques est réalisée en retouchant les paramètres autres que les constantes de stabilité $(C_A^o, C_M^o, C_x^o...)$.

3.1. PARTIE EXPERIMENTALE

Les neutralisations des mélanges C_A^o , C_M^o (Fig. 2) sont conduites de la **mêm**e façon que pour les protolytes seuls (à 25°C, force ionique 0,100 M en KNO₃, réactif titrant identique, chaîne de mesure standardisée...).



Fig. 2 - Courbes de neutralisation de l'acide NN- diméthylaminométhylphosphonique et de ses complexes cuivriques ($H_x^0 = -0,1006$)

- (1) Acide seul. (v^*, pH^*) : coordonnée de la discontinuité en carbonate $(C^*_{v_1} \neq C^*_{v_2})$
- 2 Mélange $C_A/C_M = 2$; AB: domaine de calcul
- (3) Mélange $C_A/C_M = 3$; AB: domaine de calcul

Pour atténuer les erreurs, la solution de Cu²⁺ est dosée, après passage sur échangeur cationique sous forme H^+ , par la base forte précédente, d'où C_M^o .

Les données expérimentales (v, pH) correspondent aux rapports $C_A^o/C_M^o \# 2$ (v_o = 50,00 cm³) et $C_A^o/C_M^o \# 3$ (v_o = 33,35 cm³) avec $C_M^o = 1,512.10^{-3}$ M.

3.2. NEUTRALISATION DU PROTOLYTE SEUL

La neutralisation de l'acide seul aboutit aux paramètres qui sont généralement maintenus constants dans les calculs ultérieurs: constantes d'acidité β_{0j1} , K_w , C_A^o , C_x^o , H_1^o , ε et éventuellement la pente P des électrodes. Ceux-ci s'obtiennent en considérant que la concentration du carbonate est différente suivant les deux zones tampon, la démarche décrite en (I-2.1.b) et (I-2.4) est alors utilisée. Fortuitement, le point (v^{*}, pH^{*}) (Fig. 2) qui limite, dans la neutralisation de l'acide seul, le premier domaine où la concentration en carbonate est C_{x1}^* , est proche du pH supérieur d'étude des complexes (point B, fig. 2). On peut donc prendre directement pour C_x^o (V.1) la valeur C_{x1}^* obtenue dans l'étude de l'acide seul (voir I-2.4). Sinon, il faudrait introduire dans v_c (V.1) les termes C_{x1}^* et C_{x2}^* en procédant comme au paragraphe (I-2.1.b). Avec ces précautions, le comportement du carbonate est reproductible, compensant alors les incertitudes.

Les valeurs moyennes suivantes sont ainsi obtenues:

 $\begin{cases} \log \beta_{011} = 11,063 \ (\pm 0,009) \\ \log \beta_{021} = 16,247 \ (\pm 0,010) \ \text{ou} \ \log k_{021} = 5,184 \ (\pm 0,004) \\ \log K_{W} = -13,848 \\ \begin{pmatrix} c_{A}^{\circ} = 3,019.10^{-3} \ (\pm 0,014.10^{-3}) \ (c_{A}^{\circ}/c_{M}^{\circ} \# 2) \\ c_{A}^{\circ} = 4,526.10^{-3} \ (\pm 0,014.10^{-3}) \ (c_{A}^{\circ}/c_{M}^{\circ} \# 3) \\ c_{x}^{\circ} = c_{x1}^{*} = 1,4.10^{-3} \ (\pm 0,6.10^{-3}) \end{cases}$

Le protolyte de départ est exempt de carbonate ($C_i^o = 0$) ou d'impureté totalement dissociée ($H_i^o = 0$). Le terme ε n'étant pas déterminable conjointement est obtenu dans les mêmes conditions opératoires par dosage acide fort base forte ($\varepsilon = -0,077$).

3.3. NEUTRALISATION DU CATION SEUL

Différentes solutions de Cu²⁺ de concentration totale initiale C_M^o

sont neutralisées par KOH de normalité H_x^0 . D'après les travaux d'ACHENZA (76,77), nous supposons a priori l'existence des formes CuOH⁺ (β_{1-10}) et Cu₂(OH)²⁺₂ (β_{2-20}). Par réarrangement des équations de neutralité électrique et de conservation des masses nous obtenons:

 $m = C_{M}^{o} \frac{v_{o}}{v_{o} + v} - \left(h - \frac{K_{w}}{h} + \left|\overline{H}_{x}^{o}\right| \frac{v}{v_{o} + v}\right)$

 $\left(\frac{C_{M}}{m}-1\right)h = \beta_{1-10} + \beta_{2-20}\left(2\frac{m}{h}\right)$



Fig. 3 - Constante d'hydrolyse de Cu^{2+} : $\Box C_{M}^{o} = 2.10^{-3} M$ $O C_{M}^{o} = 4.10^{-3} M$ $\oplus C_{M}^{o} = 6.10^{-3} M$

Le tracé de la figure 3 donne les valeurs des constantes d'hydrolyse β_{1-10} et β_{2-20} . Le traitement graphique a été jugé suffisant étant donné l'allure de la fonction et aucun affinement ultérieur n'a été effectué. Contrairement aux travaux antérieurs la présence de $CuOH^{\dagger}$ s'avère improbable, dans nos conditions expérimentales, compte tenu des incertitudes expérimentales. On obtient:

 $\log \beta_{2-20} = -10,72$

Les résultats d'ACHENZA (77) exprimés dans les mêmes unités que les nôtres (échelle des concentrations) donnent:

 $\log \beta_{1-10} = -7,59$ $\log \beta_{2-20} = -10,82$

Le désaccord pourrait provenir de l'emploi, par cet auteur, d'un coefficient d'activité empirique et du faible nombre de points (trois) utilisables.

3.4. AFFINEMENTS ET RECHERCHE DES ESPECES MINEURES

Pour la recherche des espèces prédominantes (q, j, p) et l'obtention de leurs constantes de stabilité approximatives nous renvoyons au chapitre III. Dans le cas de l'acide $(CH_3)_2 NHCH_2 PO_3 H^-$ (abréviation $H_2 A$) nous écourtons cette étape en nous basant sur les résultats obtenus pour un grand nombre d'acides analogues où les formes détectées sont:

> CuHA CuA CuH₂A₂ CuHA₂ CuA₂

Les constantes β_{qjp} à affiner sont estimées à partir de celles d'un acide comparable, ici l'acide aminométhylphosphonique, en tenant compte grossièrement de la variation des constantes d'acidité. Pour dégrossir le problème une seule pondération est utilisée ($\sigma_{oy} = 1, \sigma_{oy} = 0$). Les données de pH supérieur à 7,13 ($C_A^O/C_M^O # 2$) et 7,74 ($C_A^O/C_M^O # 3$) ne sont pas utilisées car le pH dérive alors légèrement, indiquant une précipitation imperceptible, qui comme nous le verrons, peut être celle d'un phosphonate basique de cuivre.

Avec les hypothèses précédentes l'affinement converge mais n'est pas satisfaisant:

- l'écart-type qui est de 6.10^{-3} cm³ est trop élevé compte tenu de la précision de l'appareillage: il devrait être proche de 10^{-3} cm³ pour un affinement correct, - l'aspect des résidus en fin de courbe est anormale et indique que l'interprétation n'y est pas correcte: il faut donc introduire un complexe plausible en milieu basique. Nous pensons immédiatement à CuAOH ou $Cu_2A_2(OH)_2$ car le complexe hydroxylé de Cu^{2+} est condensé. Les calculs sont repris en ajoutant ces espèces: quel que soit le type d'affinement le remplacement de β_{11-1} par β_{22-2} augmente considérablement l'écart-type. Pour fixer les idées, l'écart-type passe de 0,8.10⁻³ cm³ à 6.10⁻³ cm³, ce qui rend improbable l'existence de $Cu_2A_2(OH)_2$.

3.4.a.Influence de la pondération

Le tableau I regroupe les résultats relatifs à l'utilisation de quelques pondérations ($\sigma_{oy} = 1$, $\sigma_{ov} = 0$) ($\sigma_{oy} = 1$, $\sigma_{ov} = 1$) ($\sigma_{oy} = 0$, $\sigma_{ov} = 1$), comme pour l'étude des acides seuls la pondération intermédiaire traduit au mieux les incertitudes expérimentales. Tous les paramètres autres que les β_{qjp} sont maintenus constants, leurs valeurs étant celles du paragraphe 3.2. Pour une comparaison plus aisée, les valeurs comportent un excès de chiffres significatifs.

TABLEAU I: Influence de la pondération					
	$\sigma_{ov} = 0, \sigma_{oy} = 1$	$\sigma_{ov} = 1, \sigma_{oy} = 1$	$\sigma_{ov} = 1, \sigma_{oy} = 0$		
log β ₁₁₁ (3σ _i)	13,369(0,016)	13,367(0,011)	13,366(0,011)		
log β ₁₀₁ (3σ _i)	7,993(0,007)	7,992(0,005)	7,992(0,005)		
$\log \beta_{l-11}(3\sigma_i)$	0,208(0,018)	0,211(0,018)	0,211(0,019)		
log β ₁₂₂ (3σ _i)	26,02(0,18)	26,06(0,11)	26,06(0,10)		
log β ₁₁₂ (3σ _i)	20,839(0,060)	20,842(0,040)	20,843(0,037)		
log β ₁₀₂ (3σ _i)	13,862(0,023)	13,858(0,024)	13,857(0,026)		
σ	1,7.10 ⁻³	0,7.10 ⁻³	0,8.10 ⁻³		

Les conclusions rejoignent celles du chapitre I: retenons surtout les points suivants:

- lorsque les données appartiennent à une région tampon (voir Fig.2) où ∂pH/∂v varie dans des limites raisonnables, la pondération affecte peu les résultats,

- 169 -

- cependant l'affinement sur v_c ($W_n = 1$) favorise la précision sur les β_{qjp} sauf pour ceux qui se trouvent en milieu basique (β_{102}): en effet, lorsque $\sigma_{oy} \neq 0$, l'accroissement de $\partial pH/\partial v$ augmente le poids des données correspondantes, donc des β_{qjp} prédominants dans cette zone,

- les pondérations ($\sigma_{ov} = 1$, $\sigma_{oy} = 1$) et ($\sigma_{ov} = 1$) ont des effets presque identiques: on peut donc conserver les résultats de l'affinement sur le volume comme valeurs finales (à condition de travailler sur une zone tampon) et ceci d'autant plus que la méthode est utilisée comme moyen de calcul des β_{qjp} . Dans le cas d'une utilisation à des fins d'analyse il faudrait au contraire favoriser l'affinement sur le pH pour des raisons évoquées antérieurement (chapitre I).

Par la suite, nous n'emploierons que l'affinement sur le volume.

3.4.b.<u>Calcul des autres paramètres et recherche des erreurs systé</u>matiques.

L'affinement des autres paramètres, outre l'intérêt qu'il présente dans l'analyse des solutions permet également la recherche et la compensation des erreurs systématiques; cette possibilité intervient en complément des moyens indiqués précédemment (répartition non aléatoire des résidus, écart-type global élevé) qui avaient permis de détecter les erreurs systématiques dues à l'omission des espèces mineures.

Le tableau II regroupe quelques exemples d'affinement multiparamétriques. Seules les valeurs affinées comportent une incertitude, l'erreur sur les "log" figure systématiquement comme indiqué au paragraphe 2.2.c.

Les concentrations totales C_A^o , C_M^o et C_x^o sont correctement retrouvées (tableau II, b, c, d), dans le cas contraire il faudrait rechercher d'autres espèces mineures jusqu'à se rapprocher des C_A^{e} , C_M^o et C_x^o attendus. L'écart-type global est inchangé indiquant l'inexistence d'erreurs systématiques rattachées à ces concentrations. Seuls les affinements de C_A^o et éventuellement de C_x^o nous semblent ici réalistes: en effet, la précision sur C_M^o est faible et il vaut mieux se fier alors aux résultats d'une autre méthode de dosage. Dans certaines déterminations que nous verrons dans le chapitre descriptif, le calcul de C_A^o s'avère indispensable: certains acides aminophosphoniques se dégradent en solution ce qui interdit le passage par l'intermédiaire d'une solution stock. Le mélange (C_A^o, C_M^o) est alors préparé juste avant la manipulation par pesée d'acide. Malheureusement l'erreur sur C_A^o risque d'être importante car les

	75 points e	xpérimentaux				
	$\sigma_{ov} = 1 \sigma_{011} = 1$ $\log \beta_{021} = 1$ $\log K_{w} = -1$ $\varepsilon = -0,077$	= 0 11,063 16,247 3,848				
	a	Ь	c	d	e	f
lcg β ₂₋₂₀ (3σ _i)	-10,72	-10,72	-10,72	-10,72	-10,72	-10,8(0,5)
log β ₁₁₁ (3σ _i)	13,36 ₆ (0,01)	13,36(0,02)	13,36 ₅ (0,01)	13,366(0,01)	13,3 ₉ (0,14)	13,366(0,01)
log β ₁₀₁ (3σ _i)	7,992(0, 005)	7,99(0,03)	7,99(0,03)	7,99 ₀ (0,01)	8,00(0,08)	7,99 ₄ (0,01)
$\log \beta_{j-11}(3\sigma_i)$	0,21(0,02)	0,20(0,07)	0,1 ₈ (0,13)	0,20(0,09)	0,23(0,12)	0,21(0,02)
log β ₁₂₂ (3σ _i)	26,0 ₆ (0,1)	26,0 ₈ (0,13)	26,0 ₈ (0,12)	26,0 ₈ (0,11)	26,1(0,6)	26,0 ₆ (0,10)
log β ₁₁₂ (3σ _i)	20,84(0,04)	20,8 ₄ (0,13)	20,87(0,14)	20,85(0,08)	20,9(0,6)	20,83(0,06)
log β ₁₀₂ (3σ _i)	13,86(0,03)	13,84(0,06)	13,8 ₉ (0,13)	13,87(0,15)	13,9(0,3)	13,85(0,03)
c_{A}^{o} (3 σ) × 10 ³	3,019	3,02 ₂ (0,015)	3,019	3,019	3,019	3,019
C ^o M (30) × 10 ³	1,512	1,512	1,517(0,02)	1,512	1,512	1,512
C_{x}^{o} (3 σ) × 10 ³	1,4	1,4	1,4	1,5(0,2)	1,4	1,4
P (30)	1,000	1,000	1,000	1,000	0,999(0,007)	1,000
C_{A}^{o} (3 σ) × 10 ³	4,526	4,53,(0,01,)	4,526	4,526	4,526	4,526
C_{M}^{o} (3 σ) × 10 ³	1,512	1,512	1,513(0,01)	1,512	1,512	1,512
C_{x}^{0} (3 σ) × 10 ³	1,4	1,4	1,4	1,5(0,3)	1,4	1,4
P (30)	1,000	1,000	1,000	1,000	0,999(0,007)	1,000
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	3		

masses utilisées sont faibles. Le recours à l'affinement de  $C_A^o$  compensera ce type d'erreur systématique. La concentration  $C_x^o$  du carbonate (tableau II,d) correspond à celle obtenue pour le protolyte seul ( $C_{x1}^*$ ) ce qui valide la stratégie adoptée à ce sujet. Les constantes  $\beta_{qjp}$  sont peu altérées, mais comme il fallait s'y attendre leur domaine d'incertitude augmente.

Le calcul de la pente (tableau II,e) dans ce domaine de pH restreint, est à la limite de la méthode. D'ailleurs, l'affinement de P ne peut être retenu car il provoque de fortes corrélations entre paramètres ce qui se traduit par des écarts-types  $\sigma_i$  inacceptables. L'affinement du décalage d'origine  $\varepsilon$  mène aux mêmes constatations. Il est alors préférable de fixer ces paramètres par standardisation de la chaîne de mesure (P et ε reproductibles). Une autre solution serait d'élargir dans la mesure du possible la zone de pH de calcul.

L'obtention de  $Cu_2(OH)_2$  (tableau II,f) confirme l'existence de CuAOH: en effet, les  $\beta_{2-20}$  et  $\beta_{1-11}$  étant corrélés ( $U_{ij} = 0,9$ ), il aurait été concevable qu'une valeur erronée de  $\beta_{2-20}$  (tableau II,a) provoque par compensation l'apparition de l'espèce mineure CuAOH. L'introduction de CuOH à la place de  $Cu_2(OH)_2$  augmente les résidus sur le volume; ceux-ci sont encore accrus si ce type de complexe hydroxylé est négligé.

L'affinement simultané des constantes d'acidité  $\beta_{0j1}$  ne donne pas de convergence satisfaisante, vu leur forte corrélation avec les constantes  $\beta_{qjp}$ (93). Pour terminer indiquons que les limites de la méthode ont été testées en affinant un nombre encore plus grand de paramètres. Certains calculs convergent mais les paramètres deviennent de plus en plus reliés, ce qui accroit les incertitudes.

#### 3.5. CONCLUSION

e the second

Pour ce qui est du calcul des constantes de stabilité, la méthode d'affinement multiparamétrique que nous proposons présente l'originalité

- de tenir compte, en cas de nécessité, des incertitudes sur les deux variables expérimentales (v, pH ou E) par une pondération appropriée

- d'introduire les termes relatifs aux impuretés

- de rechercher et de compenser les erreurs systématiques

- d'employer, pour faciliter l'affinement, un calcul plus rigoureux des dérivées partielles ainsi qu'une stratégie d'obtention des paramètres autres que les constantes de stabilité.

Les constantes de stabilité obtenues sont alors indépendantes des contraintes expérimentales, ce qui n'était pas le cas jusqu'à présent.

De plus, des perspectives intéressantes s'offrent pour l'analyse des solutions. A l'aide d'un tel type de programme élargi aux neutralisations de mélanges de cations en présence de mélanges de protolytes complexants nous espérons

- doser les mélanges de cations en choisissant le protolyte qui forme des complexes de stabilité suffisamment différente,

- ou d'analyser des mélanges de protolytes de force égale mais qui, avec un cation donné, donnent des complexes de stabilité différente.

- 172 -

## ANNEXE IV

- 173 -

1	÷ .	IRFRINT TCOMMENTI AFFINEMENT_DAR_MOINDRES_CAPPES_PRHETRIF
2		
2		CONSTANTES DE STADILITE DES COMPLEXES
3	1	CONCENTRATIONS
Δ	1	REPONSE DES ELECTRODES
		0070205 1076
2	•	
6	1	INTEGER' NCINIINPINIIJILIINMINVIDVAIDVBINVIDILLIKINCOIUIREPIPRII
7		PEAL & AC.BC.DAA.DAB.DBB.DEN.DAT.DBT.DA.DB.DAF.DBF.DFF.DIF.
à		
0		
9	1	NFPC,NFPA,NEPR,SX,SY,JA,JRKW,JAT,JRT,PPHO,LHJA,HJA,DEZ,DELZ,ZZ,DPN,
10	1	BETAL.BETA2.DVDPH.WI: VC.NU.DE.HA.ECI:
1.1		
11	*	TRIEGER ARRAT (01/01/07/1+20/17/N/00/71
12	1	<pre>'PEAL''PROCEDURE'DATA(IN);'INTEGER''ARRAY'IN;'FORTRAN';IN(/0/)+=0;</pre>
13	1.	PEAD/(105/ET)'FOR' IImi 'STEP' I 'UNTIL' 20 'DO'
1.4		
	•	
1.2		WRITE (108,E1) FOR' 11=1 'STEP' I 'UNTIL' 20 'DO'(CO(/1/)))
16	1 ¹	MI == ///N(10);
17	•	10FAD1/105+FL01SY-SV:
1.8		*READ*(IUSFELU)JA,JBKWI
19	1	ELO+'FORMAT'(2E+0);
20	1	105401(1054611)NC. NCO.NH.NT.PRI:
21		
21	Ŧ	ELIFTFUKMAI COLFF
22	1.	'READ'(105'EEL)NCO,'FOR'II=1'STEP'I'UNTIL'NCO'DO'(NPC(/I/));
23	1	FFL1'FORMAT'(NI):
21		
<b>2</b> 4	I.	NA (2011
25	1	<pre>+#OR+[:=!+STEP!:'UNTIL'NCO'DO'NP:=NP+NPC(/1/);</pre>
26	:	BETALIE 6039'E' IN: BETA21=+8224'E' 161
27		AND TREATING STATISTICS AND AND RETAIL OF TAD. CV. CV. IA. 1984
21		WRITP (INDIELING INPINNIUEINIIDEINIIDEINIIDEINI
28	1	EFIIIFORMAT'(4(7),X, NOMBRE TOTAL DE COMPLEXES', ISX, IS77X,
29	1	INOMBRE DE POINTS EXPERIMENTAUXI, 10X, 15/
30		I NOMODE OF A INTRODUCTE DAD COMPLEXANTL.37. 18//7.
50	•	NUMBER OF A THERMOTIS PAR CONFERENCE SANTSATISTAN
31		Instes globales di carbonate beta 11,3x,e16,4/29x,
32		18ETA 21,3X+E16+4,//+X+
33		IDONDEDATIONT. SY. ISIGMA VI. F9.3.5% ISIGMA PHI. F9.3.77.8.
1	•	
24	- <b>1</b> .	', IONCTTON ACIDE' + 22X+E10+3+7+X+
35	1	INONCTION BASIQUE*PRODUIT IONIQUE EAUI+EIG+3);
36		+ <b>DFAD</b> + (105+11) DVA-DVB :
31		LII'FORMAT'(21);
38		NT/I=NC+6+NCO;
39		INEGINE TARRAY! CC(/IINC.II3/).BE/CS(/IINC/).A.B.VB.PH.
40		O TANDAS Y V DE OCATIONIAN NATAANA ANATAA
40		
41	1	S.ATA, RTA, PHO, PENT, CARBA, CARBS, HEXS, CB, VO(/[INCO/]]
42	1	+INTEGER * *ARRAY * AF(/ :NI/)+NVA(/]=NCO+I/);
4.3		TODOCEOUDEL DESOL (MAT. N. W. H. SOM, STNG)
	•	
44	¥.	TVALUET N;
45		1 ABFL+ SING;
46	. <u>.</u>	INTEGER NI
	•	
.4.7	t I	TREAL TOUT
48	1	*ARRAY! MATeV,W;
49		BEGINT TINTEGERT I.J.K.MMI
60	1	
- 20	Ŧ	*#NN#T* N(/[\$[4]]*2#[7][/];
5.1		MM3=2+N+1;
8.2		
54.	Ŧ	2 milenti
53	1	FOR' 11=1 'STEP' I 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN'
54		FOR! JIEL 'STEP' I 'UNTIL' N 'DO' R(/1.J/)=MAT(/1.J/);
5.4		
	•	
56	t	FOR' JI≃N+2 'STEP' I 'UNTIL' MM 'DO'
57		R(/I,J/) = 0;
58		
80	•	
59	t	'FND';
60		FOR 1 1=1 'STEP' I 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN'
61		*1E* B(/1.1/)=0 *THEN* *COTO* SING:
6Z	1	FOR JITII STEPI I UNTIL' MM 'DU'
63		D//T. 1/14mD//T.1/1/D//T.1/11

885 1116
```
TET ICH THENT TREGINT
64
         FOR' KI=I+I 'STEP' I 'UNTIL' N 'DO'
FOR' JI=I+I 'STEP' I 'UNTIL' MM 'DO'
65
66
67
         R(/K,J/) = R(/K,J/) = R(/K,1/) = R(/I,J/);
68
         *FND*;*END*;
67
         FOR' IIEN 'STEP' -I 'UNTIL' 2 'DO' 'BEGIN'
         *FOR* KI=1 'STEP' | 'UNTIL' 1-1 'DO'
*FOR* JI=N+1 'STEP' | 'UNTIL' MM 'DO'
70
     .
71
     .
         R(/K,J/):=R(/K,J/)=R(/K,1/)+R(/1,J/);
72
     .
73
         FND'I
         FOR I I = I 'STEP' I 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN'
74
     1
         W(/1/):=9(/1,N+1/);
SOM:=SOM+V(/1/):W(/1/);
75
76
         FOR! JI=1 'STEP' I 'UNTIL! N 'DO'
77
78
         MAT(/[;J/)*=R(/[+N+J+[/);
         FND:
79
80
         FND :
      1
         +WRITE + (108, F99);
81
      1
         F991 'FORMAT' (4(/), X. 'NUMERO', 7X, 'AC', X, 'ME', 2X, 'H', 3X, 'VALEUR'/
82
         36(18+)//);
83
         FOR ! II=1 'STEP' I 'UNTIL' NC 'DO' 'BEGIN'
84
         *PEAD*(105+EL2)
85
         +FOR+ Jt=1+2+3 'DO+(CC(/1+J/))+BE(/1/);
86
         EL 2: 'FORMAT' (31.E. 0);
87
88
         *WRITE*(108,EE2)1,*FOR* J:=1+2+3 'D0*
89
         (CC(/1+J/))+8E(/1/)+
         EF2: 'FORMAT' (X+13.5X+ 'BFTA'+313+E10+4);
90
      1
91
          FND
92
         1:=0:
     .
         *FOR*J:=1*STEP*1*UNTIL*NCO*DO**BEGIN*
93
     1
94
            *RFAD*(105+EL3)ATA(/J/)+BTA(/J/)+CB(/J/)+HEXS(/J/)+CARBS(/J/)+
95
         CARBA(/J/)+PENT(/J/)+PHO(/J/)+VO(/J/):
      t
         E: 3: 'FORMAT' (6E+0, 3F+0);
96
             'WRITE'(108,EA)ATA(/J/),BTA(/J/)+CB(/J/)+HEXS(/J/)+CARBS(/J/)+
97
         CARBA(/J/)+PENT(/J/)+PH0(/J/)+V0(/J/);
98
         FAI'FOPNAT' (2(/), X, CONCENTRATION DE L ACIDE =',4X,E15.5/X,
00
         CONCENTRATION EN METAL 1.6X.E15.5/X.
100
         *CONC DE LA BASE FORTE'.9X.E15.5/X.
*CONCENTRATION EN ACIDE FORT #**E16.5/X.
101
102
         "CONC DU CARBONATE INITIAL", 5X, E15.5/X,
103
         +CONC DU CARBONATE AJOUTE: 6X.E15+5/X.
104
         *PENTF DE L ELECTRODE *,6X,FI5.5/X,
*DECALAGE D ORIGINF *,9X,FI5.5/X,
105
106
         107
         *FOR+LL:=1'STEP+1+UNTIL +NPC(/J/)*D0**BEGIN*1:=1+1;
108
      1
         VR(/1/):=DATA(IN):PH(/1/):=DATA(IN):NV:=DATA(IN);
109
                   A(/1/):=ATA(/J/)/DVA;
110
111
         R(/1/)1=8TA(/J/)/0V81
112
         1 END 11
113
         "FND":
         CHGT: PEAD'(105,ECHG)N1, FOR'II=I'STEP'I'UNTIL'NI'DO'(AF(/I/))+REP:
114
115
         ECHO: FORMAT'(NII, II);NY:=0;
         *FOR*1:=1*STEP*1*UNTIL*N1 *D0*NY*=NY+AF(/1/);
116
         NVA(/1/):=0;L:=0;
117
         FOR 'I:= I'STEP'I'UNTIL'NCO'DO''BEGIN'
118
         NVA(/I+1/)4=NVA(/T/)4
119
         *FOR!J:=1,2,3,4,5.6'DO*'BEGIN*L*=L+1;
120
121
         NVA(/T+T/)*=HVA(/T+T/)+AF(/L/);*END*;*END*;
122
            TIENI
123
         DEBISUHI=SYMI=SOHI=01
124
         Ti=T+11
         *FOR* | != | 'STEP' | 'UNTIL' NY 'DO' 'BEGIN' V(/1/) != 0 |
125
         *FOR* J=1 'STEP' | 'UNTIL' NY 'DO' MAT(/1.J/)=01
126
127
         FEND ::
128
         *#F*T=HT*THEN*
129
         +WRITE+(108,EE3);
         EF3: 'FORMAT' (IHI . 7X, 'PH' . 4X. '-LOG H' . 3X. 'A LIBRE' . 5X. 'M LIBRE'
130
         6x, 'V', 4X, 'V CAL'. 3X, 'RESIDU', 4X, 'Z'. /.61X, 'PONDERE', /.75(1++));
131
132
         Li=0:
         *FOR*K:=[*STEP*]*UNTIL*NC0*D0**BEGIN*S(/K/)**0;
133
         *FOR*IL = | *STEP*I 'UNTIL 'NPC(/K/) *DO**BEGIN*L = L+I +
134
         *FOR*1:=1*STEP*1*UNTIL'NY*D0*DF(/1/)*=0;
*COMMENT* CALCUL DF H ;
135
136
         PPH0:=PPH:=PENT(/k/)*PH(/L/)+PH0(/K/);
         RFPP:JAT:=JA+EXP(-PPH/ML);JBT:=JBKW+EXP(PPH/ML);
138
         DFLZ:=PPHO-PPH+JAT+JBT:DFZ:=I+JAT/ML-JBT/ML;
139
         DPHI=DFLZ/DEZ;PPHI=PPH+DPH;
140
         IF IARS (DPH)>'E'-S'THENI'GOTO'REPP;
141
         Hi=EXP(-PPH/ML);
142
143
         GSI=(2+BETAI+H)/(1+BETAI+H+BETA2+H+H);
144
         AT#=ATA(/K/)#V0(/K/)/(V0(/K/)+VB(/L/));
         BT1=BT4(/K/)+V0(/K/)/(V0(/K/)+V8(/L/));
145
146
         CONMENT ! CALCUL DE A ET B LIBRES!
147
         DFC:AC:=DAA:=A(/L/);
      1
<u>|</u> 48
         BC1=DBB1=8(/L/);
```

149 . DAB = n; 150 NFPA:=LN(A(/L/)); 1 NFPB:=LH(B(/L/)): +FOR+ II=E 'STEP' | 'UNTIL' NC 'DO' 'BEGIN' 151 1 152 1 NFPC:=LN(BE(/1/)); 153 . CS(/1/):=NEPC+CC(/1.1/)+NEPA+CC(/1.2/)+NEPB-CC(/1.3/)+PPH/ML: 154 . 155 Cs(/1/):=EXP(CS(/1/)); 1 156 ACT=AC+CC(/1+1/)#CS(/1/); 1 Bct=Bc+CC(/I+2/)*CS(/I/); 157 . DAA:=DAA+CC(/1+1/)+CC(/1+1/)+CS(/1/); 158 DAB:=DAB+CC(/I;I/)+CC(/1+2/)+CS(/I/); 159 DAB:=DAB+CC(/1/2/)+CC(/1/2/)+CS(/1/)) 160 1 +END+1 161 DFN:=DAA*DUB-DAB*DAB; 162 1 DATI=AT-ACI 163 1 164 DRTI=RT-BCI 8 165 DAI=(DBB+DAT+DAB+DRT)/DEN; . 8 DB == (DAA=DBT-DAB=DAT)/DEN: 166 1 167 A(/L/):=A(/L/)+EXP(DA);B(/L/):=B(/L/)*EXP(DB); 168 IF' ABS(DA)>'E'-& 'OR' ABS(DB)>'E'-6 'THEN' 'GOTO' DEC: 169 "COMMENT ! CALCUL DU VOLUME AJOUTE : 170 NUII=HFXS(/K/)+NH=ATA(/K/)+CARBS(/K/)+CS+H; 171 DF = -CR(/K/) - CARBA(/K/) + GS + H;172 173 "FOR ! I = I 'STEP' | 'UNTIL' NC 'DO' 174 *REGIN* 175 NHII=NH=CC(/I+3/)+CS(/I/); DF#=DF+CC(/I+3/)#CS(/1/); 176 1 177 IFIDI: : 178 VCI=VO(/K/)=NU/DE: 1 179 H. (A = 0 ; 1 *FOR*1:=: *STEP*1 'UNITIL 'NC'DO' 'BEGIN' 180 1 'IF'CC(/I+1/)=1'AND'CC(/1+2/)=0'THEN'+BEGIN' 181 1 HJA:=1 N(BE(/1/))+LN(A(/L/))+CC(/1,3/)+PPH/HL: 182 11 183 H.IA = HJA+EXP(LHJA); 184 1 "FND": "FND": 71= (AT 185 -HJA=A(/(/))/BT CONHENT CALCUL DES DERIVEES: 186 187 DAFi=DPFi=DFFi=0iFOR' IT=1 'STEP' I 'UNTIL' NC 'DO' 'BEGIN' 188 DAF1=DAF+CC(/1+1/)+CC(/1+3/)+CS(/1/); 189 190 DAE:=DRE+CC(/I+2/)+CC(/I+3/)+CS(/I/); 191 DFF:=DFF+CC(/1+3/)+CC(/1+3/)=CS(/1/); 192 FND : HAI=(DAB=DBF=DAF=DB3)/DFN; 193 194 LHAI=(DAB=DAF=OBF=DAA)/DEN; J:=NVA(/NCO+1/);U:=6=NCO; 195 FOR! [i=1 'STEP' | 'UNTIL' NC 'DO' 'BEGIN'U:=U+1; 'IF' AF(/U/)=1'THFN' 'PFGIN' J:=J+1; 196 197 DF(/J/):=CC(/1+3/)+CC(/1+2/)+LHA+CC(/1+1/)+HA; 198 DF(/J/):=+DF(/J/)*C5(/1/)*(V0(/K/)+VC)/DE: 199 200 "FHD": "END": 201 Q:=6*(K-1) ; JI=NVA(/K/); 0:=0 +1; '1F'AF(/0/)=1'THEN''BEGIN'J!=J+1; 202 DF(/J/):=(NH+HA)*VO(/K/)*ATA(/K/)/DE;'END'; 0:=0 +:;'IF'AF(/Q/)=1'THEN''BEGIN'J'=J+I; 203 204 DF(/J/):=LHA*VO(/K/)*BTA(/K/)/DE;*END*; 205 Q1=Q +1; *1F *AF(/Q/)=1*THEN**BEG1N*J*=J+11 206 207 DF(/J/):=V0(/K/)+HFXS(/K/)/DE: 'END': Q:=Q +1:'1F'AF(/Q/)=1'THEN''BEGIN'J*=J+1; 208 209 DF(/J/):=VC=GS=CARBA(/K/)/DE: *END*; 510 271=1+RETA1 *H+BETA2*H*H1 211 77:=-(RFTA]+4+BETA2+H+PFTA]+8ETA2+H+H)/22/22: HAI=(H+OFF+DAF+HA+DBF+LHA)+(VO(/K/)+VC)/HI 212 HAI=(-HA+(VO(/K/)*CARBS(/K/)+VC*CARBA(/K/))*ZZ)/DE; 213 0:=0 +1; '1F'AF(/0/)=1'THEN''BEGIN'J*=J+1; 214 1 DF(/.1/):=+HA+H+PENT(/K/)+PH(/L/)/ML:'END'; 215 1 Q1=Q +1: 'IF'AF(/Q/)=1'THEN''BEGIN'J!=J+1; 216 . 217 DF(/3/):=-HA+H+PHO(/K/)/ML; *END*; 1 DVDPH:=-HA#H#PENT(/K/)/(HL+JA#H-JBKW/H); 218 1 219 WII=1/(SX*SX+SY*SY*DVDPH+DVDPH); 1 220 DIFI=VB(/L/)-VCI 221 SUH+=SUH+VB(/L/)+VB(/L/)+W1; 222 SYMI=SYM+DIF+DIF+WI 223 S(/K/) = S(/K/) + D1F + D1F + W1; 224 IF'T=NT'THEN! 225 *WRITE*(108,EE4)L, PH(/L/), PPH +A(/L/)+8(/L/)+V8(/L/)+VC+D1F+SQRT(W1),Z; 226 EF4: 'FORMAT'(X+13.2F8+3.2E11+4+4F8+4); 227 FOR' 11=1 'STEP' & 'UNTIL' NY 'DO' 'BEGIN' 228 V(/1/):=V(/1/)+DF(/1/)+D1F+W1; 229 FORT JIEL STEPT I 'UNTIL' NY 'DO' t 230 MAT(/1,J/)==MAT(/J,1/)==MAT(/1,J/)+DF(/1/)+DF(/J/)+W1; . 231 *END*: 232 * END * 1

- 175 -

233 * IF * T=NT * THEN* +WRITF+(108+AIR); ATR:+FORHAT*(//74(1H*)//); 234 . . 236 * END * : TETPRIE TORTENT THENT 237 +WRITF+(108+ECT)NCO, 'FOR'1:=!'STEP!'!'UNTIL'NCO'DO' 238 (SORT(S(/I/)/NPC(/1/))); ECT+*FORMAT*((HL,+ ECARTS TYPES LIMITES SUR CHAQUE COURBE*+/+NE10+4); *IF* T>NT *THEN* *GOTO* REL; 239 240 241 242 RESOL (MAT, NY, V+X, SOM+SING); 243 +00T0+ 80N; 244 SING: WRITE'(108, FF5); 245 FF5: 'FORMAT' ('MATRICE SINGULIERE'); 246 IGOTO: FIN; 247 BON: SOM: = SQRT((SYM-SOM)/(NP-NY)); 248 FC[1=50RT(SYM/(NP=NY)); 1 249 BFL: 250 IF PRI= FORITENTITHEN! . . WRITFICIO8, EEG) SYH/SUM, FCI, SOM; 251 EF6: FORMAT'(//' RELIABILITE PONDEREE = "+E10+4+// 252 * ECART TYPE 1 PONDERE ='.EIO+4+/+ * ECART TYPE 2 PONDERE ='.EIO+4+/+ * TSAT TYPE 2 PONDERE ='.EIO+4); * TF TSNT 'THEN' 'COTO' FIN; * TF 'PRI=I'OR'T=NT'THEN' 253 254 255 256 257 *WRITF*(108,EE7)T: 258 EF7: 'FORMAT' (//25x, 'RESULTAT DU CYCLE'+15); IF PRI= IOR T=NT THEN 259 260 *WRITF*(108,EE8); FF8: 'FORHAT' (/18%, 'NOUVELLE VALEUR', 3%, 'EC+TYPE 261 1.2X. 262 *1 0G RFTA + 2X+ * (3/1 N10) (DX/X) ++/+73(1H*)); 263 Ji=0: FOR' II=1 'STEP' 1 'UNTIL' NI 'DO' 'BEGIN' 264 265 DF(/1/):=1:D5(/1/):=0; *1F* &F(/I/)=1*THFN* *BFGIN* J*#J+1; 266 +TF1X(/J/)>9+THEN+X(/J/)1=9; 267 +TF*X(/J/)<-2+3*THFN*X(/J/)+=-2+3; 268 269 DF(/1/):='IF'X(/J/)>0'THEN'1+X(/J/)'ELSE'EXP(X(/J/)); 270 DS(/1/);=SOM*SORT(MAT(/J,J/));'END';'END'; 27 I U:=6+HCO; 272 FOR 1:=1 'STEP' 1 'UNTIL' NC 'DO' 'BEGIN' t 273 111=0+1: 1 274 BF(/1/);=BE(/I/)*OF(/U/); 1 275 LHA:=3+HL+DS(/U/); 276 277 HAI=HL+L1(BE(/I/)); ns(/U/)+=DS(/U/)+BE(/I/); 278 *IF*PRI=I*OR*T=NT+THEN* . *WRITF*(108,EE9) *FOR* (:=1,2,3 *D0*(CC(/1,L/)),BE(/1/),DS(/U/),HA+LHA: FF9:*FORMAT*(X/* BFTA*,313,2E16+5,2F10+4); 279 280 281 *FND*: 1:=0: 282 283 *FOR*K:=1*STEP*1*UNTIL*NC0*00**BEGIN*[:=1+1: ΔΤΑ(/K/);=ATA(/K/)=OF(/[/);DS(/[/);=OS(/[/)=ATA(/K/); +1F*PR1=1*OR*T=N**+THEN* 284 285 286 *WRITE*(108+EE11)ATA(/K/)+DS(/1/)+ 287 EF11: FORHAT (///.x. CONC ACIDE '.2E16.5); 288 11=1+1; 287 BTA(/K/):=BTA(/K/)=DF(/1/):DS(/1/):=DS(/1/)=BTA(/K/): *IF PRI=I OR TENTITHENT 290 291 *WRITE*(108;EE12)BTA(/K/);D5(/1/); FEI2: FORMATICA. CONC METAL 1.2016.5) + 292 293 1 = 1 + 1 = 1HFX5(/K/):=HEX5(/K/)*DF(/1/);D5(/1/):=D5(/1/)*HEX5(/K/); 204 +IF PPI=LOR TENT THEN! 295 +WRITE+(108+EE13)HEXS(/K/)+DS(/1/); 276 FF13: FORMATICX, CONC H EXCES ',2E16.51: 297 298 11=1+11 299 CARBA(/K/) = CARBA(/K/) + DF(/1/) = DS(/1/) = DS(/1/) = CARBA(/K/) = 300 *TE*PRI=I*OR*T=NT*THEN* *WRITF*(108,EE14)CARBA(/K/),DS(/1/); FF14:*FORMAT*(X,* CARB AJOUTE *,2E16.5); 301 302 303 11=1+11 304 PFNT(/V/):=PENT(/K/)+DF(/1/):DS(/1/):=DS(/1/)+PENT(/K/): + IF PRI=I OR TENT THEN 305 306 wRITF+(108,EE15)penT(/K/),DS(/1/); EF15: FORMAT' (X, ' PENTE ELFCTR ', 2E16.5); 307 308 1i = 1 + 1iPHO(/K/):=PHO(/K/)+DF(/1/):DS(/1/):=DS(/1/)+PHO(/K/): 309 IF PRIEI OR TENTITHEN! 310 *WRITE*(108,EE16)PH0(/K/),DS(/1/); 311 312 FF16: FORMAT'(X, ' DECAL ORIGINE', 2016.5); 31.13 151011 *IF'T=HT'THEN''BEGIN''WRITE'(108,EE10); 314 FFID: FORHAT'(5/,5%, ' MATRICE DE CORRELATION'//); FRORTI:=1'STEP'1'HINT(L'NY'DO''BEGIN' ) 1 315 316 317 *FOR*JI=I+1*STEP*I+UNTIL 'NY'DO*

*RTT:(108,EE18)pp+:A(/L/)/AT.NC,*FOR*K: (CS(/X/)); FF18:FORHAT*(2F8.4.2X,NF8.5):*END*; *WRITF*(108,EE19); FF19;FORHAT*(108,EE19); *F08; 1:=1 *STEP* 1 *UNTIL* NCC *DO* *REG *F08; 1:=1 *STEP* 1 *UNTIL* NCC(/1/):DO**1 NFPA:=L*1(A(/L/)); NFPA:=L*1(A(/L/)); NFPB:=LN(B(/L/)); NFPC:=LN(B(/L/)); NFPC:=LN(B(/K,1)); NFPC:=LN(B(/K *FOR* _1:=1 *STEP* i *UHT1L* NPC(/1/)*D0**BECIN*L
NFPA:=LN(A(/L/)):
* NFPB:=LN(B(/L/)):
* poH:=bFNT(/1/)*PH(/L/)+PH0(/1/):
* AT:=ATA(/1/)*V0(/1/)+PH0(/1/):
* AT:=ATA(/1/)*V0(/1/)/(V0(/1/)+VB(/L/)):
* NFPC:=LN(BE(/K/)):
* NFPC:=LN(BE(/K/)):
* C<(/K/):=%EPC+CC(/K,1/)*NEPA+CC(/K,2/)*NEPB+CC(/K):=%EPC+CC(/K,1/)/AT;
* FN0*;</pre> MAT(/I.J/):=MAT(/I.J/)/SORT(MAT(/I.I/)*MAT(/J.J/)); .vRITF'(108.E12)#Y-1:*FOR'J!=1+1'STEP'I'UNTIL'NY'DO' F12:*FOPHAT'(#F8.2); .ffid': .ffid': .ffi rff22'THEM''BFG1N' .wRITF'(108.EE17); FF17:*FORMAT'(IHI.' REPARTITION DES COMPLEXES CONTEN 1:=0; .format'(IHI.' REPARTITION DES COMPLEXES CONTEN 1:=0; .format'(IHI.' REPARTITION DES COMPLEXES CONTEN .format'(IHI.' REPARTITION' REPART NCC 'DO' 'REGIN'LI=L+II NPC(/1/)'00''8EG1N'L:=L+1; NC. FOR'K COMPLEXE /) #NEP8-BEGIN K:=['S --S ŝ CC ( /K. Ē ö TEP CONTENANT (/X,3/)*PPH/MC1 π ONTENANT · [ ·UNTIL ·NC · DO u UNTILINCI 2 (MATC/1. *PPH I ► ž .õ /74(|H*)); 1111 1 ō 4(|H+));

177



CHAPITRE V

# PREPARATION DES ACIDES

# PHOSPHONIQUES ET AMINOPHOSPHONIQUES



# PREPARATION D'ACIDES PHOSPHONIQUES A PARTIR DES DIHALOGENURES RP(0)X₂ CORRESPONDANTS

#### 1.1. PREPARATION DES DIHALOGENURES D'ACIDES PHOSPHONIQUES

Les chlorures  $RP(0)Cl_2$ ,  $ClCH_2P(0)Cl_2$  excepté, sont obtenus par la méthode de CLAY (107) et KINNEAR et PERREN (108). Celle-ci a été étendue à la préparation des dibromures  $RP(0)Br_2$  qui aboutissenet aux acides bromoalkyl-phosphoniques; seuls JONAS et SCHLIEBS (109) avaient utilisé ce type de réaction pour la préparation de  $BrCH_2CH_2P(0)Br_2$ .

La suite des étapes est la suivante:

- Formation du complexe

 $A1X_3 + PX_3 + RX \rightarrow RPX_3^+ A1X_4^-$  (X = C1, Br)

AlX₃ et PX₃ sont en proportions équimoléculaires, l'halogénure d'alkyle pouvant être en léger excès. Le comportement du mélange est différent suivant la nature du composé (voir tableau I). La réaction est généralement spontanée, exothermique, avec liquéfaction puis apparition du complexe solide (CH3C1, C₂H₅Cl, CCl₄, CH₃Br, CH₂Br₂, CHBr₃, BrCH₂CH₂Br). Une initiation par léger chauffage est éventuellement nécessaire (CH2Br2, CC1₄); seul CHCl₃ nécessite un chauffage prolongé. Les bromures sont plus réactifs, cependant nous avons remarqué que la vitesse de réaction est fortement dépendante de la pureté de AlBr₃. Avec les halogénures d'alkyle de faible point d'ébullition (CH₃C1, C₂H₅C1, CH₃Br) la réaction est menée dans un flacon à parois épaisses, fermé et agité mécaniquement; sinon on utilise un ballon avec réfrigérant et agitateur. Pour faciliter les purifications ultérieures, le complexe est isolé (sauf pour RX = CHCl₃) et lavé plusieurs fois avec CH₂Cl₂ froid pour réduire les pertes de complexe.

- Hydrolyse ménagée de RPX 3 A1X 4

 $RPX_3^+ A1X_4^- + (n+1)H_2^0 \rightarrow RP(0)X_2^- + A1X_3^-, nH_2^0 + 2HX_3^-$ 

TABLEAU I	••••••••••••••••••••••••••••••••••••••		
Réactants (nombre de moles)	Conditions de préparation du complexe (Rdt/AlX ₃ )	Hydrolyse (moles d'eau)	Produits caractéristiques (Rdt/AlX ₃ )
PC1 ₃ (2,1), A1C1 ₃ (2,1), CH ₃ C1 (2,7	α(3heures), 88%	20	CH ₃ P(0)Cl ₂ , Eb ₇₆₀ =160-162°C, (48%) (Litt. Eb ₇₆₀ = 162°C, F=33°C (108))
PC1 ₃ (1,8), A1C1 ₃ (1,8), C ₂ H ₅ C1 (2,1	a(lheure) + Y(l/2heure), 97%	16	$C_2H_5P(0)Cl_2$ , $Eb_{20} = 74^{\circ}C$ , (89%) (Litt. $Eb_{760} = 174,5^{\circ}C$ (107) $Eb_3 = 34^{\circ}C$ (108))
PC1 ₃ (2), A1C1 ₃ (2), CHC1 ₃ (4)	δ(5heures)	20 .	Cl ₂ CP(0)Cl ₂ , Eb ₁₇ =96°C, (62%)
New York Control of Co	e de la construcción de la constru Construcción de la construcción de l	n an	(Litt. Eb ₉ =79°C (108))
PC1 ₃ ((0,5), A1C1 ₃ (0,5), CC1 ₄ (0,7)	α + γ (lheure)	5,5	Cl ₃ CP(0)Cl ₂ ? (voir \$1.3) (82%)
	hange en jaga s	an tha that a start a	(Litt. F=156°C (108))
PBr ₃ (1,1), AlBr ₃ (1), CH ₂ Br ₂ (2)	β + χ (3heures), 85% Analyse CH ₂ PBr ₈ A1 Calc. Br ionisable 78,64%;A1:3,79% Tr	11	BrCH ₂ P(0)Br ₂ , Eb _{0,3} =77-79°C, F=36°C (CC1 ₄ ) (38%) Litt. Eb ₂ =112°C, F=38°C (110))
PBr ₃ (0,22), A1Br ₃ (0,2), CHBr ₃ (0,3)	α(lheure), 75%	2	Br ₂ CHP(O)Br ₂ , F=50°C (CC1 ₄ ) (65%)
PBr ₃ (0,43), AlBr ₃ (0,37), BrCH ₂ CH ₂ Br (0,74)	a(2heures) 85%	4	BrCH ₂ CH ₂ P(0)Br ₂ , F=40°C (CC1 ₄ ) (51%
α: Réaction spontanée 8: Initiation par léger chauffage	γ: Réaction complétée par chauffa δ: Chauffage à reflux	ge au bain-mar	ie

C'est le point délicat de la préparation car il faut s'arrêter au dihalogénure d'acide. Le complexe est mis en suspension dans le chlorure de méthylène, refroidi vers -10 à -20°C par un mélange acétone-carboglace. L'hydrolyse des chlorures est effectuée par l'eau; celle des bromures, plus délicate, est réalisée par une solution de HBr à 40% ce qui évite de dépasser le stade RP(0)Br₂. L'eau ou la solution de HBr sont ajoutées lentement, une agitation vigoureuse est nécessaire. La fin de l'hydrolyse est nette car elle est marquée par l'agglomération du précipité AlX₃,nH₂O, la solution devenant soudain limpide (9 à 11 équiv. d'eau sont nécessaires). On cesse l'agitation, filtre rapidement sur verre fritté n° O, lave le précipité avec CH₂Cl₂, décolore dans le cas des bromures la solution jaune orangé par du charbon actif, évapore le solvant. Les produits sont purifiés (RP(O)Cl₂) ou isolés RP(O)Br₂) par

distillation, à l'exception de  $Cl_3CP(0)Cl_2$  et  $Br_2CHP(0)Br_2$ : ces derniers, ainsi que les bromures, sont purifiés par recristallisation dans le minimum de  $CCl_4$ . Signalons, d'après JONAS et SCHLIEBS (109) que AlBr₃, à la différence de AlCl₃, ne provoque pas d'isomérisation de la chaîne carbonée, ce qui aurait pu se produire lors de la préparation de  $BrCH_2CH_2P(0)Br_2$ .

#### 1.2. PREPARATION DU DICHLORURE DE L'ACIDE CHLOROMETHYLPHOSPHONIQUE

Ce dernier est préparé, d'après SCHWARZENBACH (111), par réaction en tubes scellés, à 200°C, pendant 24 heures, de 60 g de trioxyméthylène et d'une quantité équivalente de trichlorure de phosphore (275 g.)

 $\frac{1}{n}(CH_2O)_n + PCI_3 \rightarrow CICH_2P(O)CI_2$ 

Deux distillations sous pression réduite permettent d'isoler le chlorure d'acide de pureté satisfaisante (170 g., Rdt = 51%)

> $Eb_{25} = 103-105^{\circ}C \text{ ou } Eb_{60} = 131-133^{\circ}C$ (Litt.  $Eb_{10} = 83-86^{\circ}C$  (107);  $Eb_{0.5} = 50^{\circ}C$  (108);  $Eb_{16.5} = 93^{\circ}C$  (112))

## 1.3. PREPARATION DES ACIDES PHOSPHONIQUES

Ces acides phosphoniques étant très hygroscopiques, nous avons évité l'hydrolyse par un excès d'eau qui mène à un produit difficilement cristallisable (112, 113 entre autres). Nous avons modifié ce mode opératoire habituel pour adopter celui de la préparation de l'acide phosphoreux à partir de PCl₃ (113). L'halogénure à hydrolyser  $RP(O)X_2$  est mélangé au tétrachlorure de carbone, refroidi par de la glace, agité vigoureusement, l'eau étant ajoutée goutte à goutte:

$$RP(0)X_2 + 2H_20 \rightarrow RPO_3H_2 + 2HX$$

La quantité d'eau est très légèrement supérieure à la quantité stoechiométrique (quelques %). On termine la réaction en ramenant à la température ambiante. L'acide, insoluble dans le tétrachlorure de carbone, cristallise après une nuit (rendement moyen: 95%). Les cristaux sont lavés plusieurs fois avec CC1₄, essorés, mis sous vide sur NaOH et finalement séchés sous pression réduite sur anhydride phosphorique.

#### Remarque

Comme CROFTS et KOSOLAPOFF (112) nous avons éprouvé des difficultés dans la préparation de Cl₃CP(0)Cl₂. En effet, son hydrolyse ne donne pas CCl₃PO₃H₂ pur, mais un composé de masse molaire plus élevée, possédant moins de H dissociables, mais d'acidité plus forte. En revenant rapidement sur l'analyse du "Cl₃CP(0)Cl₂" de départ, il apparaît qu'il contient moins de chlorure ionisable et de phosphore que prévu. Ces constatations sommaires permettent de conclure que la réaction de CLAY aboutit dans ce cas à un mélange de (Cl₃C)₂P(O)Cl et de Cl₃CP(0)Cl₂ où le premier est prédominant, son hydrolyse donnant le monoacide (Cl₃C)₂P(0)OH, qui par analogie avec (F₃C)₂P(0)OH (114), doit être relativement fort. Nous rejetterons donc ce type de préparation pour l'obtention de Cl₃CPO₃H₂. Il se produit le même phénomène dans la préparation à partir de CHBr3. Le produit brut issu de l'hydrolyse de Br₂CHP(O)Br₂ semble être un diacide, mais les points d'équivalence ne sont pas équidistants, la partie acide étant légèrement plus étendue. En adoptant l'explication précédente, on déduit alors qu'une faible quantité de (Br₂CH)₂P(O)OH s'est formée. Pour l'éliminer le mélange est recristallisé dans CH₂Cl₂. Ces observations semblent indiquer que lorsque l'halogénure RX est suffisamment réactif, un second groupement alkyle peut se fixer sur le phosphore.

#### Caractérisation

Toutes les analyses sont effectuées par le Service Central de microanalyse du C.N.R.S.. Les points de fusion sont déterminés à l'aide d'un banc chauffant Kofler.

Dans leur majorité, les acides n'ont pu être recristallisés faute de solvant approprié. Ils sont très hygroscopiques et contiennent une faible quantité d'eau qui diminue très lentement par séchage, ce qui explique les écarts observés dans les analyses centésimales ainsi que dans les puretés (déterminées par neutralisation). Dans ces conditions, les réserves d'usage s'imposent sur les points de fusion.

## Acide méthylphosphonique

F = 106°C (acétate d'éthyle) (Litt. F = 105°C (115), F = 104°C (115) F = 104-106°C (116))

Analyse CH₅O₃P

	C	н	P
Calc. %	12,51	5,25	32,26
Ехр.	12,66	5,26	32,37

Pureté: 99,7% (dosage pHmétrique)

Acide éthylphosphonique

F = 53-57°C (Litt. F = 30-35°C, F = 44°C, F = 61-62°C, F = 61,5-62,5 (115) F = 57-60°C (116)).

Analyse C2H703P

		С	Н	Р
Calc.	%	21,83	6,41	28,15
Ехр.		21,50	6,44	28,04

Pureté: 99% (dosage pHmétrique)

Acide chlorométhylphosphonique

 $F = 85-90^{\circ}C$  (Litt.  $F = 89-90^{\circ}C$  (108),  $F = 85-89^{\circ}C$  (112))

Analyse CH4C103P

	C	Н	C1	Р
Calc. %	9,21	3,09	27,17	23,74
Exp.	9,08	3,05	27,24	23,85

Pureté: 99,5% (dosage pHmétrique)

Acide dichlorométhylphosphonique

F = 120-124°C (Litt. F = 116-119°C (112))

	C	P	C1
Calc.%	7,28	18,78	43,00
Exp.	7,55	18,61	41,88

Pureté: 98% (dosage pHmétrique)

Acide bromométhylphosphonique

 $F \sim 55^{\circ}C$  (Litt.  $F = 54-62^{\circ}C$  (112))

Analyse CH4Br03P

	C	Н	Br	Р
Calc.%	6,87	2,31	45,68	17,71
Exp.	6,80	2,46	44,99	16,89

Pureté: 98,5% (dosage pHmétrique)

Acide bromo-2 éthylphosphonique

F = 90-92°C (Litt. F = 86-87°C (115))

Analyse C2H6BrO3P

	С	H	Br	P
Calc.%	12,71	3,20	42,29	16,39
Exp.	12, 76	3,28	42,12	16,46

Pureté: 99,4% (dosage pHmétrique)

Acide dibromométhylphosphonique

 $F = 117 - 120^{\circ}C$ 

Analyse CH3Br203P

	С	Br	Р
Calc.%	4,73	62,96	12,20
Exp.	4,49	60,27	11,82
Puretá:	97% (dosa	e oHmétr	ique)

#### 2. PREPARATIONS PARTICULIERES

#### 2.1. ACIDE TRICHLOROMETHYLPHOSPHONIQUE

Vu l'échec rencontré précédemment, la préparation préconisée par KOSOLAPOFF (112, 117), basée sur la réaction de MICHAELIS-ARBUZOV est utilisée:

 $P(OEt)_3 + CC1_4 \rightarrow C1_3CP(0)(OEt)_2 + EtC1$ 

 $Cl_3CP(0)(OEt)_2 + 2HC1 \rightarrow Cl_3CPO_3H_2 + 2EtC1$ 

173 cm³ de triéthylphosphite (1 mole) et 800 ml de tétrachlorure de carbone (excès) sont portés à reflux pendant 24 heures. On recueille, par distillation sous vide, 217 g de  $Cl_3CP(0)(OEt)_2$  (Eb₁₈ = 138°C, Rdt = 85%). L'hydrolyse de l'ester est menée en le chauffant, à reflux pendant 18 heures, en présence de 1000 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et de 500 cm³ d'eau. L'évaporation sous vide de la solution conduit à un acide hydraté (Rdt/P(OEt)₃ = 72%).

 $F = 83-85^{\circ}C$  (Litt.  $F = 85-87^{\circ}C$ ,  $F = 161-163, 5^{\circ}C$  (112))

Analyse CH₂Cl₂O₃P

C Cl P Calc.% 6,02 53,35 15,54 Exp. 5,33 45,02 14,18 Pureté variable qui dépend du degré de déshydratation

### 2.2. ACIDE HYDROXYMETHYLPHOSPHONIQUE

La méthode de PAGE est utilisée:

 $PC1_3 + \frac{3}{n} (CH_20)_n \rightarrow [PC1_3, 3CH_20]$ 

 $[PC1_3, 3CH_20]$  +  $3H_20 \rightarrow HOCH_2PO_3H_2 + 2CH_20 + 3HC1$ 

On ajoute par petites portions 90 g. de trioxyméthylène à 137 g. de

trichlorure de phosphore (1 mole), en modérant la réaction par refroidissement. Lorsque les additions sont terminées, on poursuit en chauffant au bain-marie (1 heure) puis en laissant reposer (24 heures). L'hydrolyse est effectuée dans 4000 cm³ d'eau, l'agitation est poursuivie jusqu'à disparition de l'émulsion. On évapore jusqu'à résidu constant. La masse solide formée est dissoute à chaud dans une quantité équivalente d'éthanol (100 cm³), puis de l'acétate d'éthyle est ajouté jusqu'à trouble persistant (750 cm³). L'acide HOCH₂PO₃H₂ précipite progressivement après refroidissement (84 g., Rdt/PCl₃ = 75%).

 $F = 97-98^{\circ}C$  (Litt.  $F = 85^{\circ}C$  (118),  $F = 99-100^{\circ}C$  (112))

Analyse CH₅O₄P

	С	H	Р
Calc.%	10,72	4,50	27,65
Exp.	10,85	4,69	27,42
Pureté:	98% (dos	age pHmét	rique).

## 2.3. ACIDE IODOMETHYLPHOSPHONIQUE

La préparation de PITRE et GRABITZ (119) est utilisée

 $HOCH_2PO_3H_2 + HI \xrightarrow{P} ICH_2PO_3H_2 + H_2O$ 

55 g. d'acide hydroxyméthylphosphonique (0,49 mole), 550 cm³ d'acide iodhydrique à 57%, 12,5 g de phosphore rouge sont chauffés à reflux (130°C), sous courant d'azote, pendant 3 jours. Le phosphore rouge est filtré, puis la solution est évaporée sous vide. On reprend par 200 cm³ d'eau, décolore par du charbon actif et réévapore. La purification est menée sur le sel double  $ICH_2PO_3H_2, ICH_2PO_3HNa$ . Conformément à l'article original, la solution est amenée à pH 2,0 par addition de soude, on concentre puis ajoute de l'éthanol pour obtenir un précipité blanc (79 g.), le résidu, réévaporé, restitue 50 g. de solide. Malheureusement aucun n'a les caractéristiques attendues: ils contiennent de l'acide  $HOCH_2PO_3H_2$  et un excès de Na. Les purifications ultérieures sont alors menées comme suit. La composition de ( $XCH_2PO_3H_2$ ,  $yXCH_2PO_3HNa$ ), avec X = I et OH, est déterminé par dosage pHmétrique. Comme y > 1, on corrige la composition du mélange en passant une fraction de celui-ci sur résine échangeuse de H⁺; celle-ci ajoutée à la partie restante devant aboutir à y = 1. La précipitation de  $ICH_2PO_3H_2, ICH_2PO_3HNa$  résulte de la concentration de la solution. En répétant éventuellement ces opérations sur les différentes fractions, on obtient 58 g. de sel double (Rdt = 51%) de pureté supérieure à 99% (les fractions contenant moins de 60% de dérivé iodé ayant été rejetées).

 $F = 218-220^{\circ}C$  (Litt.  $F = 227-229^{\circ}C$  (119))

Analyse C2H7I2NaO6P2

	С	Р	Ι
Calc. %	5,16	13,30	54,48
Exp.	5,34	13,08	54,29
Pureté:	100,0% (d	osage pHm	étrique)

### 3. SELS D'ACIDES PHOSPHONIQUES

La plupart des acides précédents sont purifiés par l'intermédiaire de leurs sels monosodiques RPO₃HNa. Une quantité équimoléculaire de soude est ajoutée à l'acide; le sel formé est généralement recristallisé en milieu eauéthanol: seul HOCH₂PO₃HNa requiert le minimum d'eau. Un mélange eau-dioxanne donne de très bons résultats pour l'obtention de Cl₃CPO₃HNa.

La pureté de ces sels est déterminée par dosage pHmétrique: une valeur inférieure à 100% indique la présence d'eau ou d'un léger excès de Na par rapport à la composition formelle du sel.

C1CH ₂ PO ₃ HNa	96,8%	(l'analyse thermogravimétrique présence d'eau)	indique	<b>la</b>
C12CHPO3HNa	99,5%			
C1 ₃ CPO ₃ HNa	96,6%	(l'analyse thermogravimétrique présence de 3,2% d'eau)	indique	la
BrCH ₂ PO ₃ HNa	99,8%			
HOCH2PO3HNa	99,4%			
C2H5PO3HNa	98,9%	(excès de Na)		

### 4. ACIDES AMINOALKYLPHOSPHONIQUES

#### 4.1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Comme par la suite, nous nous intéresserons principalement aux acides aminoalkylphosphoniques, nous ferons ici un rappel succint de leurs préparations; les procédés trop particuliers ne seront pas cités.

a. Amination d'acides phosphoniques halogénés

$$\frac{R^{1}}{R^{2}}N - H + X - \left(\frac{c}{r}\right) - \frac{PO_{3}H_{2}}{n} \rightarrow \frac{R^{1}}{R^{2}}N - \left(\frac{c}{r}\right) - \frac{PO_{3}H_{2}}{n} + HX$$

Réaction classique de préparation des acides aminocarboxyliques. Voir entre autres (120-130). Suivant  $R^1$ ,  $R^2$  possibilités d'additions multiples pour former les acides aminopolyphosphoniques (111, 124-127).

b. Réaction d'un ester phosphoreux sur un dérivé halogéné azoté

 $\sum_{\substack{N(CH_2)_n X + NaP(0)(OR)_2 \longrightarrow N(CH_2)_n P(0)(OR)_2 + NaX \\ P(OR)_3 }} N(CH_2)_n P(0)(OR)_2 + NaX \\ RX$ 

$$\xrightarrow{\text{H}} > N(CH_2)_n PO_3H_2$$

avec >N- = phtalimido (122, 128-130) " =  $-NH_2$  (128, 130) " =  $-NH-P(0)(OR)_2$  (131)

c. Dégradation d'Hofmann



$$R^{1} = H, n = 2 (132); R^{1} \neq H, n = 1 (133)$$
(2)  $NH_{2}-CO-CR^{2} = CHR^{1} + HP(0) (OEt) \rightarrow NH_{2}-CO-CHR^{2} - CHR^{1} - P(0) (OEt)_{2}$ 

$$\frac{1.Br0^{-}}{2.H^{+}} NH_{2}-CHR^{2} - CHR^{1} - PO_{3}H_{2} (134)$$
(4)  $\frac{Reaction d'un ester phosphoreux sur un mélange dérivé carbonylé, amine ou sur une imine}{(1) R_{1}^{2}-C=O+R_{3}^{3}} N-H + HP(O) (OR)_{2} \rightarrow R_{3}^{3} N - \frac{R^{1}}{R^{2}} P(O) (OR)_{2} + \frac{H^{+}}{R^{3}} R_{1}^{3} - \frac{R^{1}}{R^{2}} PO_{3}H_{2}$ 
(2)  $\frac{R^{1}}{R^{2}} C=N-R^{3} + HP(O) (OR)_{2} \rightarrow R^{3} - NH - \frac{R^{1}}{C} - P(O) (OR)_{2} + \frac{H^{+}}{R^{3}} N-\frac{R^{1}}{R^{2}} PO_{3}H_{2}$ 
(3)  $\frac{1}{R^{1}} NH_{2} - \frac{C}{C} - P(O) (OH)_{2}$ 

 (1): R³ = R⁴ = H (135-139); R¹, R², R³, R⁴ quelconques (140); R³ R⁴ NH = polyamine (143, entre autres); R¹ = R² = R = H (145)
 (2) (140-142); à partir d'un iminoester ou d'une diimine (146); R³ = SO₂F (147); cas particuliers (148,149)
 (3) R³ = CH₂C₆H₅ (150); R³ = tC₄H₉ (151)

e. Réaction de Curtius

Méthode générale proposée par ISBELL et Coll. (152-154)

- 192 -

- 193 -

$$R^1-C-N R^2-CH_2OH + PC1_3 \xrightarrow{\text{Isomérisation}} R^1-C-N R^2-CH_2P(0)C1_2$$

$$\xrightarrow{\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}} \text{R}^2 \text{ NHCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 + \text{R}^1 \text{CO}_2\text{H}$$

Méthode la plus ancienne (161,162)

# 4.2. ACIDES AMINO PHOSPHONIQUES R NH $CH_2 PO_3H_2$ (R = H, $CH_3$ , $C_2H_5$ )

Nous effectuons l'amination de l'acide chlorométhylphosphonique (voir 4.1.a)

Les acides chloroalkylphosphoniques étant moins réactifs que leurs homologues carboxyliques, il faut opérer en autoclave, vers 100°C. Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau II, le degré d'avancement de la réaction s'exprime à l'aide du pourcentage de Cl⁻ ionisé

TABLEAU II			
Réactants (nombre de moles)	Température	Durée	Cl ionisé
13,1g. C1CH ₂ PO ₃ H ₂ (0,10) 250cm ³ NH ₃ 29% dans 1'eau (3,8)	100°C	48 heures	∿100%
13,1g. C1CH ₂ PO ₃ H ₂ (0,10) 14,5 g. CH ₃ NH ₂ (0,47) 12g. NaOH dans 150cm ³ d'eau (0,30)	120°C	4 heures	∿ 80%
13,1g. $C1CH_2PO_3H_2$ (0,10) 18g. $C_2H_5NH_2$ (0,40) 12g. NaOH dans 200cm ³ d'eau (0,30)	100°C	6 heures	∿ 95%

L'évaporation de la solution aboutit à un résidu sirupeux. Son analyse sommaire, dans le cas de la préparation de  $C_2H_5NHCH_2PO_3H_2$ , révèle la présence de HOCH_2PO_3^2 et de  $C_2H_5N(CH_2PO_3^{2-})$ . La purification par les techniques simples n'étant pas aisée, nous aurons recours à la chromatographie sur colonne échangeuse d'ions (voir paragraphe 4.5).

4.3. ACIDES AMINO PHOSPHONIQUES (R) 
$$_2NCH_2PO_3H_2$$
 (R = CH₃, C₂H₅)

C'est la préparation de MOEDRITZER et IRANI (145) qui est la plus aisée (voir paragraphe 4.1.d)

 $(R)_2 NH + CH_2 O + HP(O)(OH)_2 \xrightarrow{HC1} (R)_2 NCH_2 PO_3 H_2 + H_2 O$ 

 $R = CH_3, C_2H_5$ 

0,5 mole de chlorhydrate d'amine et 0,5 mole d'acide orthophosphoreux sont dissous dans 50 cm³ d'eau et 75 cm³ d'acide chlorhydrique 37%. On porte à reflux puis ajoute, goutte à goutte pendant 1 heure, 80 cm³ de formaldéhyde en solution à 40% (1 mole). Le mélange réactionnel est alors maintenu 4 heures à la température de reflux. Le liquide jaune clair est évaporé sous vide jusqu'à résidu constant, qui résiste à la cristallisation (145). Sa composition est proche de celle du chlorhydrate (R)₂NCH₂PO₃H₂,HCl. L'acide libre, plus facilement purifiable, sera obtenu par séparation sur échangeur d'ion (paragraphe 4.5).

#### 4.4.ACIDE TRIMETHYLAMMONIUMMETHYLPHOSPHONIQUE

Cette bétaine est préparée par méthylation de l'acide correspondant (123, 219)

$$(CH_3)_2 NCH_2 PO_3 H_2 + CH_3 I \xrightarrow{Ag_2 O} (CH_3)_3 NCH_2 PO_3 H^- + HI$$

On part de 0,058 mole d'acide NN-diméthylaminométhylphosphonique en présence d'un excès d'iodure de méthyle (0,1 mole) et d'Ag₂O fraîchement préparé (0,2 mole) en milieu hydroalcoolique. La solution est agitée pendant 1 heure à 50°C. On ajoute un excès d'acide chlorhydrique, filtre, puis évapore. Une cristallisation dans l'éthanol donne un insoluble qui n'est pas le composé attendu, mais plutôt  $(CH_3)_3$  NCH₂P(O)(OCH₃)O⁻. La partie soluble est reprise et purifiée par échange d'ions, comme indiqué ci-après.

#### 4.5. PURIFICATION DES ACIDES AMINOALKYLPHOSPHONIQUES

L'élimination des sous-produits obtenus avec  $RNHCH_2PO_3H_2$  et la

transformation des chlorhydrates (R)₂NCH₂PO₃H₂,HCl et (CH₃)₃NCH₂PO₃H⁻,HCl en acides libres sont réalisées par passage des produits bruts sur résine échangeuse de cations, type acide fort, sous forme H⁺. L'élution par l'eau donne des diagrammes de répartition dont l'allure est représentée par la figure 1 (la vitesse d'élution est de 0,5 à 1 cm³/mn, le volume de résine est de 20 cm³, l'éluat est recueilli par fractions de 10 cm³).





Préparation de C₂H₅NHCH₂PO₃H₂ (Elution de 74 mg de produit brut)
 Pic (1) HCl + HOCH₂PO₃H₂ + C₂H₅N(CH₂PO₃H₂)₂ + (ClCH₂PO₃H₂ ?)
 Pic (2) C₂H₅NH₂CH₂PO₃H
 O Préparation de (CH₃)₂NCH₂PO₃H₂ (Elution de 35 mg de produit brut)

 $Pic \ (HPO_3H_2)$ 

Pic (CH3) NHCH PO3H

On en tire immédiatement le mode de purification: le résidu d'évaporation du mélange réactionnel est passé sur un excès de résine Amberlite IR 120  $(H^+)$ . Le pH de l'éluat est contrôlé: lorsque la solution redevient sensiblement neutre, on recueille l'éluat. La fin de l'élution est facilement décelable  $(pH, coloration avec Cu^{2+}, dosage rapide d'une fraction par NaOH)$ . L'éluat est alors concentré par évaporation sous vide; des solvants appropriés permettent alors la recristallisation.

Acide	Solvant	Rendement
NH2CH2PO3H2	minimum d'eau + C ₂ H ₅ OH	~ 40 %
CH ₃ NHCH ₂ PO ₃ H ₂	п п	52 %
С2 ^{H5} NHCH2PO3H2	π	63 %
(CH ₃ ) ₂ NCH ₂ PO ₃ H ₂	CH ₃ OH; ou CH ₃ OH + acétate d'éthyle	76 %
(C ₂ H ₅ ) ₂ NCH ₂ PO ₃ H ₂	minimum CH ₃ OH + acétate d'éthyle	81 %
(сн ₃ ) ₃ ћсн ₂ ро ₃ н ⁻	C ₂ H ₅ OH + acétate d'éthyle	21 %

Analyses

Acide aminométhylphosphonique CH6N03P

	C	Н	N	Р
Calc.%	10,81	5,45	12,61	27,90
Exp.	10,78	5,42	12,72	27,98
Pureté:	99,5%			

# Acide N-méthylaminométhylphosphonique C2H8N03P

	C	Н	N	Р
Calc.%	19,21	6,45	11,20	24,77
Exp.	19,23	6,36	11,43	24,59
Pureté:	99,7%	•		

# Acide N-éthylaminométhylphosphonique C3H10NO3P

	С	H	N	Р
Calc.%	25,91	7,25	10,07	22,27
Exp.	25,84	7,24	10,29	22,44
Purete:	100,0%			

	С	н	N	Р
Calc.%	25,91	7,25	10,07	22,27
Exp.	25,72	7,03	10,15	22,52
Pureté:	100,0%			

## Acide NN-diméthylaminométhylphosphonique C3H10N03P

Acide	NN-diéthylaminométhylphosphonic	lue C ₅ H ₁₄ NO ₃ P

	C	Н	N	Р
Calc.%	35,93	8,44	8,38	18,53
Exp.	35,95	8,35	8,30	18,50
Pureté:	99,2%			

Acide triméthylammoniumméthylphosphonique C4H12NO3P

	С	H	N	P
Calc.%	31,38	7,90	9,15	20,23
Exp.	30,81	7,78	9,10	19,30
Pureté:	99,8%			

## 4.6. AUTRES ACIDES AMINOALKYLPHOSPHONIQUES

Les autres acides aminoalkylphosphoniques étudiés, de formule NH₂CR¹ R² (CH₂)_nPO₃H₂, sont des composés préparés par la méthode de ISBELL et Coll. (voir paragraphe 4.1.c) et commercialisés par CALBIOCHEM. Les analyses centésimales indiquées ci-dessous sont celles du fabricant.

Acide aminométhylphosphonique CH6N03P

	С	Н	N	Р
Calc.%	10,81	5,45	12,61	27,90
Exp.	10,74	5,57	12,68	27,71
Pureté:	99,4%			

Acide amino-l éthylphosphonique	с ₂ н	8 ^{NO}	3 ^P
---------------------------------	------------------	-----------------	----------------

	С	Н	Р
Calc.%	19,21	6,45	24,77
Exp.	19,18	6,44	24,72
Pureté:	<b>99,</b> 3%		

	С	Н	Р
Calc.%	19,21	6,45	24,77
Exp.	19,03	6,41	24,50
Pureté:	99,2%		

# Acide amino-1 propylphosphonique monohydrate C3H10NO3P,H20

	С	Н	P
Calc.%	22,94	7,70	19,72
Exp.	22,71	7,63	19,92

Après conservation au dessicateur, le produit se révèle anhydre, sa pureté est alors de 100,1%.

# Acide amino-1 méthyl-1 éthylphosphonique monohydraté C3H10N03P,H20

	С	н	N	P	
Calc.%	22,94	7,70	8,92	19,72	Alle
Exp.	22,78	7,79	8,79	19,63	Unite
Pureté:	99,3 <	< 101,3:	le produi	t subit un	e légère déshydratation

Cet acide est certifié chromatographiquement pur. Cependant, deux lots différents de ce composé, d'analyse élémentaire identique ont aboutit à des constantes d'acidité légèrement différentes. Cela confirme les observations de ROOP (163), qui en analysant cet acide par chromatographie, observe un épaulement dans le pic d'élution traduisant la présence d'une impureté de comportement voisin.

## Acide amino-3 propylphosphonique C3H10NO3P

	С	H	Р
Calc.%	25,91	7,25	22,27
Exp.	25,76	7,22	22,28
Pureté:	99,5%		

Acide	amino-1	butylphosphonique	С,Н,	NO2P

	С	Н	Р
Calc.%	31,38	7,90	20,23
Exp.	31,18	7,85	20,36
Pureté:	100,0%		

	C	Н	Р
Calc.%	31,38	7,90	20,23
Exp.	31,01	7,72	20,53
Pureté:	99,6%		

ROOP signale la présence d'impuretés (163)

Acide amino-1 pentylphosphonique C5H14NO3P

	С	H	P
Calc.%	35,93	8,44	18,53
Exp.	35,99	8,38	18,89
Pureté:	99,7%		

CHAPITRE VI

# PROPRIETES ACIDES ET COMPLEXANTES

DES ACIDES PHOSPHONIQUES ET AMINOPHOSPHONIQUES



### 1. PARTIE EXPERIMENTALE

## 1.1. PRODUITS ET SOLUTIONS

Rappelons que les acides phosphoniques étudiés sont préparés au laboratoire ou proviennent des établissements CALBIOCHEM. Les acides aminophosphoniques, chromatographiquement purs, sont utilisés sans purification ultérieure (voir analyses au chapitre V). Lorsqu'ils sont stables dans l'eau, une solution stock est préparée  $(10^{-2} \ge 2.10^{-2} M)$ ; sinon, quand une décomposition apparaît (acides amino-2 éthylphosphonique et amino-3 propylphosphonique) la solution  $\ge$ étudier est préparée juste avant la manipulation par pesée d'acide: la reproductibilité sur C_A^o est alors nettement moins bonne. Les solutions stock des autres acides phosphoniques (CH₃PO₃H₂, Br₂CHPO₃H₂ et BrCH₂CH₂PO₃H₂ exceptés) sont obtenues par passage du sel monosodique RPO₃HNA sur résine échangeuse de H⁺ (Amberlite IR 120), ce qui régénère l'acide RPO₃H₂.

Les solutions de départ en cations métalliques  $(Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}...)$  sont généralement préparées à partir des nitrates correspondants, de pureté garantie. Leur dosage est effectué par complexométrie ou mieux, par passage de M²⁺ sur résine échangeuse de H⁺ et détermination de l'acide fort ainsi libéré par la base forte titrante utilisée pour les autres neutralisations.

Le sel de fond KNO₃ (Carlo Erba RP-ACS) est utilisé sans purification ultérieure.

Le titre des solutions de HCl est obtenu soit directement par passage de KCl (Carlo Erba, Standard primaire) sur échangeur de H⁺ soit par dosage d'une solution par gravimétrie de AgCl.

La base forte titrante (KOH), de titre voisin de 0,1N, est préparée par la méthode de ALBERT et SERJANT (5); malheureusement, avec nos conditions d'utilisation (réservoir couplé à une microburette), nous avons observé une carbonatation rapide, de l'ordre de un pour cent. Lorsque sa composition est stabilisée, des neutralisations de HCl ou de biphtalate de potassium (Merck, standard) permettent de calculer son titre.

- 203 -

L'eau utilisée dans toutes les manipulations est désionisée sur échangeur d'ions.

#### 1.2. FORCE IONIQUE

Une force ionique relativement faible (0,100) est choisie pour éviter d'introduire trop d'impuretés avec le sel de fond. Les premières études, réalisées sur  $C1CH_2PO_3H_2$  ont été effectuées en milieux NaCl ou NaNO₃. Pour normaliser nos conditions de travail, c'est depuis le nitrate de potassium qui est utilisé car l'ion K⁺ interfère faiblement sur la réponse de l'électrode de verre en milieu alcalin (voir I-1.2); de plus, l'ion NO₃, à l'instar de  $C1O_4$ , s'avère peu complexant mais présente l'avantage de ne pas introduire de jonction supplémentaire entre électrode de référence au calomel et solution.

Les protolytes seuls sont tous neutralisés en milieu de force ionique 0,100 en  $\text{KNO}_3$ , la contribution de l'acide étant toujours négligée. Il a été vérifié sur quelques protolytes que les  $\beta_{0jl}$  restent constants lorsque leur concentration varie entre des limites raisonnables:  $10^{-3} < C_A^0 < 6.10^{-3}$ .

Fixer la force ionique dans l'étude des complexes devient plus délicat. En effet, l'addition d'un cation au protolyte provoque un abaissement de pH qui est d'autant plus faible que le complexe est moins stable. Il faut alors veiller à ce que la force ionique reste constante pour éviter toute variation de pH par modification du coefficient d'activité. Par souci de rigueur, nous avons, dans les neutralisations de mélanges  $C_A^o$ ,  $C_M^o$ , fixé la force ionique initiale à la valeur:

 $\mu^{\circ} = \frac{1}{2} \sum z^2 C = [KNO_3] + 3C_M^{\circ} = 0,100$ 

car les cations étudiés sont introduits sous forme  $M^{2+}$ ,  $2NO_3^-$ . Cette prise en compte du sel de cation devient nécessaire lorsque  $C_M^o >> C_A^o$  (étude des complexes peu stables) ou lorsque la charge du cation est importante. Remarquons que la contribution de  $K^+$  à la force ionique est sensiblement constante étant donné que les concentrations initiales et ajoutées en  $K^+$  sont proches. D'autres auteurs (164) préconisent de maintenir  $\frac{1}{2}\sum |z|C$  constant, ce qui, dans notre cas, donnerait des valeurs très proches.

#### 1.3. ENSEMBLE DE MESURE

Tous les équilibres sont étudiés à  $25^{\circ}C \pm 0,05^{\circ}C$ ; la température est maintenue constante à l'aide d'un circuit thermostaté, une cellule de titrage TACUSSEL RM 06 avec jaquette à circulation est utilisée. La solution à étudier est homogénéisée par agitation magnétique. Le passage d'un courant d'azote (purifié par NaOH puis saturé en vapeur d'eau sur KNO₃ 0,100 M à 25°C) au-dessus de la solution évite l'interférence du CO₂ extérieur. Le réactif titrant, généralement de la potasse, est ajouté à la microburette de 1 cm³ ( résolution 0,005 cm³, estimation à 0,001 cm³ près) ou de 3 cm³ (résolution 0,01 cm³, estimation à 0,002 cm³ près).

Le pH expérimental est mesuré à l'aide d'un pHmètre millivoltmètre ISIS 4000 TACUSSEL (résolution de 0,005 unité de pH) ou d'un PHM 64 RADIOMETER (résolution de 0,001 unité de pH).

La chaine de mesure, constituée d'une électrode de verre (SCHOTT, type U ou INGOLD, type LOT 201, suivant le domaine de pH) et d'une électrode de référence au calomel (TACUSSEL C 11 ou INGOLD, type 303) est standardisée, avant chaque manipulation à l'aide des tampons phtalate (pH(S) = 4,008) et borax (pH(S) = 9,180). Il faut vérifier, en fin de titrage, que ces valeurs sont sensiblement inchangées.

Pour un mélange donné, les neutralisations sont reprises jusqu'à reproductibilité satisfaisante qui correspond à la résolution de l'appareillage.

#### 1.4. STRATEGIE EXPERIMENTALE

Elle doit favoriser les techniques mathématiques d'étude exposées précédemment.

Les données relatives à un dosage acide fort - base forte sont d'abord exploitées (I-2.4). En choisissant le pH^{*} de discontinuité approprié, on obtient les caractéristiques du réactif titrant ( $H_x^o$  et  $C_{x2}^*$ ) et les valeurs rattachées à la chaine de mesure ( $\varepsilon$ ,  $K_W$ ,  $\varepsilon_{ja}$ ,  $\varepsilon_{jb}$ , P). Dans tous les cas, nous vérifions que les potentiels de jonction sont négligeables et que P # 1. Les valeurs  $\varepsilon$  et  $K_W$ peuvent être utilisées dans les calculs ultérieurs. Le dosage de la base forte par le biphtalate de potassium donne des résultats comparables mais moins complets.

L'acide à étudier, après dilutions appropriées des solutions stock d'acide et de sel de fond, est neutralisé par la base précédente; sont ainsi obtenus:  $C_A^o$ ,  $\beta_{0j1}$ ,  $C_{x1}^*$ ,  $C_{x2}^*$  ou  $C_x^o$  (cas d'un titre faible en carbonate) et éventuellement K_W (I-2.4b). Les solutions d'étude, préparées par pesée directe d'acide, sont mentionnées dans le tableau suivant. Rappelons que l'acidité moyennement forte est déterminée séparément (voir chapitre II).

Protolyte RPO ₃ H ₂ R- =	Cations M ²⁺ M =	C _A constant	C _M constant	Rapports $C_A^o/C_M^o$	Résolution du pHmètre	Résolution de la burette	Méthode d'obtention des β _{qjp} approximatifs	Référenc
С1сн ₂ -	Mg,Ca,Sr,Ba ^(b) Co.Ni.Zn.Cd ^(C)	$5.10^{-3}$		1/6;1	0,005	0,01	2	(165)
CH ₃ - (d) C ₂ H ₅ - HOCH ₂ C1CH ₂	Cu	~4.10 ⁻³		1;2	0,001	0,005	3	
$C1_{2}CH - C1_{3}C - BrCH_{2} - ICH_{2} - ICH_{2} - Me_{3} - NCH_{2} - ICH_{2} - Me_{3} - MCH_{2} - ICH_{3} - MCH_{3} - MCH_$	Ca	~4.10 ⁻³		1	0,001	0,005`	3	
NH ₂ CH ₂ - NH ₂ CH ₂ CH ₂ (®)	Cu Mg,Ca,Co,Ni,Zn	~4.10 ⁻³	~2.10 ⁻³	0,66;1;1,5; 2;2,5;3 1;2	0,005 0,005	0,01	1 2	(66) (67)
$\frac{NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2}{NH_2CHMe} \rightarrow \frac{NH_2CHMe}{NH_2CHBu} \rightarrow \frac{NH_2CHBu}{NH_2CHIPr} \rightarrow \frac{NH_2CHiPr}{NH_2CMe} \rightarrow \frac{NH_2CMe}{2} \rightarrow$	Cu Mg, Ca ^(<b>g</b>)	~2.10 ⁻³	∿ 10 ^{−3}	0,66;1;1,5;2; 2,5;3 1/5;1/2;1	0,005 0,005	0,005 0,005	1 2	(68) (69)
MeNHCH ₂ EtNHCH ₂ Me ₂ NCH ₂ Et ₂ NCH ₂	Cu	~1,5.10 ⁻³		2;3	0,001	0,005	3	
	1 Méthodes d' 2 Méthodes gr 3 Valeurs es:	intégration ( aphiques simp imées à parti	III.6) lifiées (III r des β _{qjp} d	.annexe l) 'acides de for	ce comparabl	e		
Remarques:	a: voir le para b: études en mi c: études en mi d: $C_A^o$ , $C_M^o$ , $\mu^o$ o e: les solution f: certaines so g: uniquement d	graphe concer lieu NaCl lieu NaNO ₃ nt les valeur s à neutralis lutions à neu ans le cas de	nant la force s indíquées : er sont prép traliser son l'acide amin	e ionique lorsque le vol arées par pesé t préparées pa no-3 propylable	unne de réact d'acide ar pesée d'ac osthonique	if correspond id <b>e</b>	au premier volu	ume équiva

- 206 -

Les complexes sont étudiés par neutralisation de mélanges de cation  $(C_M^o)$ , de protolyte  $(C_A^o)$  et de sel de fond préparés à partir des solutions plus concentrées. Généralement, le volume  $v_o$  est calculé pour que  $(v_o.C_A^o)$  reste constant. Pour un rapport  $C_A^o/C_M^o$  donné, on fait varier h par addition de KOH. Avec  $Cu^{2+}$ , les rapports  $C_A^o/C_M^o = 0,66$ ; 1; 1,5; 2; 2,5; 3 à  $C_M^o$  constant, sont utilisés dans la plupart des cas. On applique ensuite les méthodes des chapitres III et IV pour aboutir au  $\beta_{qjp}$ . Pour les autres cations, il n'est pas nécessaire de travailler sur un aussi grand nombre de mélanges (voir tableau 1) l'obtention des  $\beta_{qjp}$  étant plus simple (chapitre III, Annexe 1).

Le tableau l récapitule les différentes conditions expérimentales, en indiquant les exceptions à ce mode opératoire général. Les acides non mentionnés n'ont donné lieu qu'à des études de constantes d'acidité.



BUS

### 2. COURBES DE NEUTRALISATION

#### 2.1. ACIDES SEULS

Les figures 1, 2, 3 permettent une comparaison des courbes de neutralisation d'une partie des acides phosphoniques étudiés.

On constate que les acides phosphoniques ne comportant pas de fonction amine sont des diacides  $RPO_3H_2$  (abréviation  $H_2A$ ) de dissociations séparées (Fig.1):

 $RPO_{3}H_{2} \neq RPO_{3}H^{-} + H^{+} \qquad (0 < x < 1)$   $RPO_{3}H^{-} \neq RPO_{3}^{2-} + H^{+} \qquad (1 < x < 2)$ 

La première zone de pH ne présente pas de point d'inflexion ce qui est caractéristique d'un acide fortement ionisé à la concentration de l'étude. La deuxième dissociation est particulièrement sensible aux substituants de la chaine carbonée. Dans cette série, l'acide bromo-2 éthylphosphonique constitue une exception: en effet, à partir de taux de neutralisation voisins de 1, le pH décroît progressivement, le deuxième volume équivalent étant reporté vers x = 3 indiquant une hydrolyse suivant:

 $BrCH_2CH_2PO_3H_2 + H_2O \rightarrow HOCH_2CH_2PO_3H_2 + H^+ + Br^-$ 

Les acides aminophosphoniques (Fig. 2, 3) sont des triacides et ont un schéma de dissociation différent. Leur mise en solution donne un ion dipolaire:

$$> NH + R \rightarrow PO_3H$$

dont la neutralisation par une base forte provoque deux dissociations séparées

$$\geq \mathbf{\ddot{h}}\mathbf{H} + \mathbf{R} + \mathbf{PO}_{3}\mathbf{H}^{-} \neq \geq \mathbf{\ddot{h}}\mathbf{H} + \mathbf{R} + \mathbf{PO}_{3}^{2-} + \mathbf{H}^{+} \qquad (1 < \mathbf{x} < 2)$$
$$\geq \mathbf{\ddot{h}}\mathbf{H} + \mathbf{R} + \mathbf{PO}_{3}^{2-} \neq \geq \mathbf{N} + \mathbf{R} + \mathbf{PO}_{3}^{2-} + \mathbf{H}^{+} \qquad (2 < \mathbf{x} < 3)$$






Fig. 4 - Courbes de neutralisation de l'acide chlorométhylphosphonique en présence de cations  $M^{2+}$  ( $C_A^o/C_M^o # 1$ ;  $C_A^o = 5.10^{-3}$ ;  $v_o = 50 \text{ cm}^3$ ;  $H_x^o # - 0,1$ ) ---- précipitation



Auparavant, l'addition d'un acide fort permet de tendre vers la première acidité moyennement forte du groupement phosphonique:

$$> \overline{\mathrm{NH}} + \mathrm{R} + \mathrm{PO}_{3}\mathrm{H}_{2} \neq > \overline{\mathrm{NH}} + \mathrm{R} + \mathrm{PO}_{3}\mathrm{H}^{-} + \mathrm{H}^{+}$$
 (0 < x < 1)

L'influence de la chaine carbonée sur les acidités est particulièrement nette. Une diminution importante de l'acidité est provoquée par l'éloignement des groupements fonctionnels (Fig. 2). La substitution d'hydrogène par des groupements alkyles atténue l'acidité (Fig. 3); par contre, l'encombrement progressif de l'azote par des chaines carbonées rend le groupement  $-PO_3H$  plus acide tout en en déplaçant la dissociation de >NH - dans des milieux plus basiques. Le calcul des constantes d'acidité chiffrera ces différentes influences.

# 2.2. ACIDES EN PRESENCE DE CATIONS

La formation d'un complexe déplace les  $H^+$  ionisables pour les remplacer par un cation ce qui se traduit par un abaissement de pH par rapport à la courbe de l'acide seul (Fig. 4, 5, 6, 7, 8). Qualitativement, celui-ci sera d'autant plus important, toutes choses égales par ailleurs, que le complexe formé est plus stable. La complexation débute toujours dans le domaine d'existence du couple - $PO_3H^-/PO_3^{2-}$ . Les figures 4 à 8 indiquent que le pouvoir complexant dépend:

- d'abord de la nature de l'atome central (Fig. 4, 6), Cu²⁺ donnant les complexes les plus stables,

- ensuite du groupement donneur d'électrons. Il est visible que le groupement phosphonique seul forme des complexes peu stables car l'abaissement du pH provoqué par  $-PO_3H^- + M^{2+} \rightarrow -PO_3M + H^+$  est faible (Fig. 4, 5; 1 < x < 2) (Fig. 6, 8; 0 < x < 1). Par contre, les H⁺ des fonctions >NH - sont fortement déplacés (Fig. 6, 7, 8; 1 < x < 2). De plus, avec Cu²⁺, les courbes de neutralisation de rapports  $C_A/C_M \ge 2$  (Fig. 7) montrent une libération presque quantitative de 2H⁺ par Cu²⁺:

 $Cu + 2HA \rightarrow CuA_2 + 2H$ 

ceci permet de supposer, qu'avec les acides aminophosphoniques, l'espèce supérieure prédominante est CuA₂; il apparaît dans cette zone une coloration bleue, caractéristique des complexes anminés du cuivre. Remarquons que cette formation de 2H aurait pu également provenir de:





$$Cu + HA + H_2 0 \rightarrow CuAOH + 2H$$

cependant cette réaction s'est avérée négligeable (voir résultats)

- finalement, les propriétés acides du protolyte, qui dépendent de l'environnement des groupements fonctionnels, sont importantes. En effet, l'abaissement de pH est nettement différent suivant l'acide de départ: généralement, il est d'autant plus important (si on excepte les phénomènes d'empèchement stérique) que les pk de l'acide sont élévés.

# 2.3. PRECIPITATIONS

Les complexes des acides phosphoniques étant insuffisamment stables, une précipitation d'hydroxyde est généralement observée à un pH qui dépend surtout de la nature du cation (Fig. 4) mais également du protolyte (Fig. 5). Le précipité formé est analysé dans le cas particulier des mélanges Cu²⁺, acide chlorométhylphosphonique. Nous vérifions d'abord que la neutralisation de Cu(NO3), dans nos conditions expérimentales, aboutit à un nitrate basique, Cu(NO₃)₂, 3Cu(OH)₂, bleu pâle. Les acides phosphoniques se comportent de la même façon, puisque différentes analyses (pHmétrique, élémentaire) montrent la formation de C1CH₂PO₃Cu, xCu(OH)₂ (x  $\sim$  4 ou 5), vert émeraude; celui-ci s'enrichit en Cu(OH)₂ lorsque le pH du milieu croît. L'apparition de ce sel basique permet d'expliquer les courbes de neutralisation (Fig. 5) qui sont de deux types. Lorsque le pk de l'acide est suffisamment inférieur au pH de début de précipitation, les complexes apparaissent (Fig. 5; 1 < x < 2) avant que le sel basique ne précipite (x  $\gtrsim$  2). A l'inverse, lorsque le pk est plus élevé, une précipitation précoce de cet hydroxyde est observée, suivie de la neutralisation de l'acide en excès (Fig. 5, C₂H₅PO₃H₂): le domaine de formation des complexes est alors très étroit. On trouve également les cas intermédiaires.

Les acides aminophosphoniques retardent nettement cette précipitation, principalement lorsque le complexant est en excès. Les courbes de neutralisation des mélanges  $Cu^{2+}$ ,  $\dot{N}H_3CR^1R^2PO_3H^-$  ont l'aspect de celles de la figure 7; lorsque  $C_A/C_M \ge 2$  la précipitation est imperceptible. Il en va différemment pour les composés substitués sur l'azote  $R^1R^2\dot{N}HCH_2PO_3H^-$  où l'apparition de sel basique est d'autant plus avancée que l'encombrement sur l'azote est plus important: par exemple, avec  $Me_2\dot{N}HCH_2PO_3H^-$  une précipitation est décelée pour  $(C_A/C_M = 2; pH = 7,2;$ x = 1,6) tandis qu'elle se produit beaucoup plus tôt avec  $Et\dot{N}HCH_2PO_3H^-$   $(C_A/C_M = 2; pH = 6,6; x = 1,1)$  rendant alors difficile l'étude des complexes. L'augmentation de la chaine carbonée dans  $\dot{N}H_3(CH_2)_n PO_3H$  diminue l'acidité des solutions: la précipitation interfère alors plus rapidement. Avec l'acide amino-3 propylphosphonique il a été impossible d'étudier les complexes de Ni²⁺,  $Co^{2+}, Zn^{2+}$  étant donné l'apparition prématurée d'hydroxyde qui ne permet pas d'atteindre la zone de formation des complexes; de même, avec Cu²⁺, on observe une précipitation vers pH 6,75 pour un taux de neutralisation de 0,77.

# 3. RESULTATS, COURBES DE REPARTITION

Les tableaux II à VIII regroupent les constantes globales de stabilité ainsi qu'un certain nombre d'autres constantes plus explicites qui tiennent compte d'un mécanisme de formation différent:

- <u>Constantes d'acidité</u>  $M_q H_{j-1} A_p + H \rightleftharpoons M_q H_j A_p$   $k_{qjp} = [M_q H_j A_p] [M_q H_{j-1} A_p]^{-1} h^{-1} = \beta_{qjp} \cdot \beta_q^{-1} (j-1)p$ Lorsque (q = 0, p = 1)  $k_{qjp} \equiv k_j$ 

sont introduites uniquement avec les acides aminophosphoniques:  $k_{qjp}^{HA}$  est une constante de formation à partir du coordinat HA où la coordination s'effectue par le seul groupement  $-PO_3^{2-}$ ;

ces constantes sont directement comparables aux  $\beta$  des acides acides phosphoniques ne comportant pas de fonction amine.

- <u>Constantes</u> k^Aqjp

de formation à partir de la forme totalement ionisée A des acides aminophosphoniques, la chélation s'effectuant à partir des centres coordinants  $-PO_3^{2-}$  et $-NR^1R^2$ ;

Le diagramme ternaire de la figure 9 rassemble les principales formes rencontrées lors des différentes études et permet de situer les nouvelles constantes que nous venons d'introduire: toutes les constantes faisant intervenir une espèce particulière (H, HA, A) sont dirigées vers les points correspondants H, HA, A. Au cours d'une neutralisation, le point représentatif du système se déplace de M vers A en même temps que de H vers A.



Fig. 9 - Diagramme ternaire des formes  $M_{a}H_{j}A_{p}$ 

Dans les tableaux, seules les constantes directement issues du calcul sont affectées d'une incertitude. Généralement celles-ci résultent d'un affinement et l'incertitude sur les  $\log \beta_{qjp}$  est alors prise égale à  $3(\sigma_i/\beta_{qjp}/\ln 10)$ ; lorsque  $\sigma_i$  croît, cette évaluation est incorrecte et ne donne qu'une idée grossière de l'erreur. Notons que  $\sigma_i$  dépend du nombre de paramètres affinés, nous nous placerons souvent dans le cas le plus défavorable (affinement du maximum de paramètres compatible avec le type de neutralisation). Les paramètres autres que les  $\beta_{qjp}$  ( $\epsilon$ ,  $K_W$ ,  $C_A^o$ ,  $C_x^o$ ...), considérés comme secondaires et pouvant varier suivant les conditions expérimentales, ne sont pas indiqués dans les tableaux de résultats.

Dans les cas simples où un seul  $\beta_{qjp}$  est déterminé (chapitre III, Annexe 1), nous retenons les valeurs obtenues sans affinement ultérieur: souvent, elles correspondent à des complexes peu stables (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺...) et nous nous contenterons d'une estimation des  $\beta_{qjp}$ ; l'incertitude,  $3\sigma_p$ étant évaluée par la formule classique d'obtention de l'écart-type. Le calcul d'erreur traditionnel est appliqué aux constantes d'acidité moyennement fortes (chapitre II). On distingue ces incertitudes de celles issues des affinements en les indiquant entre accolades.

#### Remarque

Si on se réfère aux  $\beta_{qjp}$  obtenus antérieurement par les seules méthodes graphiques (66 à 69), on observe quelquefois de nettes variations en affinant ces valeurs (Tableaux II à VIII). Certaines espèces disparaissent même au cours de l'affinement. Généralement cela est dû au rôle équivalent de certains complexes (MA₂, M(OH)A, etc...) ou à des incertitudes expérimentales provoquées, par exemple, par une précipitation imperceptible. Celle-ci devient visible lors de l'examen des résidus de l'affinement mais était cachée dans l'utilisation directe des méthodes d'intégration simplifiées: l'abaissement de pH provoqué par une légère précipitation pouvant être attribué à la formation d'un complexe.

Les constantes de stabilité des complexes hydroxylés proviennent, à l'exception du  $\beta_{2-20}$  de Cu₂(OH)²⁺₂, de la littérature.

Constantes d'hydrolyse des cations							
м _q (ОН) _{-j}	^{logβ} qj0	Réf.					
MgOH ⁺	-11,6	216					
CaOH	-12,9	216					
CoOH ⁺	- 9,8	216					
NiOH ⁺	- 9,3	216					
$Cu_{2}(OH)_{2}^{2+}$	-10,7(±0,1)	Ch. IV					
ZnOH	- 9,8	216					

- 218 -

	- 0,1 - [KN03]	• JCM excepte p	our (1) $\mu = 0, 1 =$ (2) $\mu^{0} = 0, 1 =$	$[NaR0] + 3C_{M}^{o}$ $[NaR0_{3}] + 3C_{M}^{o}$
qjp	Espèce	log ^g qjp	logk _{qjp}	Littérature: log [#] B ₀₁₁ - log [#] k ₀₂₁
011	HA	6,169(0,006)	S. A. Hard	6.30 - 1.40 (C = 0.005) (112)
02 1	H2A	7,21	1,04{0,05}	$6,17 = 1,51$ ( $\mu = 0,1$ ), complexes de Be ²⁺ (16)
	14			
101	MgA	1,60{0,1}	Mar Strain	the second states and the second states of
101	CaA (1)	1,38(0,02)		and the second
101	SrA (1)	1,17{0,2}	and the second beaution	The second s
101	BaA	1,12{0,1}		the second second second second second
101	Cat (2)	1.8 (0.1)		
101	NiA (2)	1,0910,13	Walk Sold In	
	and the second	1,0110,17		and the state of the state of the
101	CuA	2,89(0,02)		and the second
1-11	Cu(OH)A	-3,73(0,03)	6,62	
122	CuA2-	Martin Barriel		and the second
101	ZnA ⁽²⁾	2, 1, {0, 1, }	<b>这些"你们的</b> "。在	
101	CdA (2)	2,4,{0,05}		the set of

TABLEAU III: Acia 25°( u°=	des phosphoni C, O,1 = [KNO ₃ ]	iques du type Ri + 3C ^O M	²⁰ 3 ^H 2 ≡ H2 ^A		
Acide	qjp	Espèce	loggqjp	logkqjp	Littérature: $\log^{*}\beta_{011} = \log^{*}k_{021}$
C1 ₃ CPO ₃ H ₂	011 021 101 101	HA ⁻ H ₂ A CaA CuA	4,477(0,005) 5,2 ₆ 1,25(0,02) 2,17(0,01)	0,7 ₈ {0,08}	4,81 - 1,63 (C = 0,005) (112)
(Me)3 ^N CH2 ^{PO3H⁻}	011 021 101 101 1-11	HA H ₂ A ⁺ CaA ⁺ CuA ⁺ Cu(OH)A	5,099(0,003) non déterminé 0,93(0,03) 2,180(0,007) -4,7 ₄ (0,08) ^(a)	6,9 ₂	
C12CHPO3H2	011 021 101 101 1-11	HA ⁻ H ₂ A CaA CuA Cu(OH)A ⁻	5,213(0,003) 5,9 1,26(0,03) 2,490(0,004) -4,7 ₁ (0,07) ^(a)	0,7{0,1} 7,2 ₀	5,61 - 1,14 (C = 0,005) (112)

- 219 -

1

TABLEAU III (suite)

Acide	qjp	Espèce	logβ _{qjp}	^{logk} qjp	Littérature: log [*] 8 ₀₁₁ - log [*] k ₀₂₁
BraCHPOaHa	011	HA	5,40(0,01)		
2 3 2	021	H2A	6,2(0,15)	0,8	
BrCH2PO3H2	011	на	6,235(0,004)		6,52 - 1,14 ( C = 0,005) (112)
	021	^H 2 ^A	7,38	1,15{0,04}	
	101	CaA	1,34(0,03)		
	101	CuA –	2,951(0,006)		
	1-11	Cu(OH)A	-3,91(0,01)	6,86	
ICH,PO,H,	011	HA_	6,435(0,004)		6,72 - 1,30 (C = 0,005) (112)
2 3 2	021	H ₂ A	7,70	1,27{0,04}	
	101	CaA	1,37(0,03)		
	101	CuA	3,04(0,01)		
	1-11	Cu(OH)A	-3,72(0,03)	6,76	
P-CU CU PO U	011		6 n (b)	8 - 19. Fat ⁺ A.,	
Bron2 ^{Ch} 2 ^{r0} 3 ⁿ 2	021		0,9	1 62(0 02)	
-	021	ⁿ 2 ⁿ		1,62(0,02)	
HOCH_PO_H_(C)	011	HA	6,970(0,005)		7,15 - 1,91 (C = 0,005) (112)
<b>2</b> 3 2	021	H ₂ A	8,67	1,70{0,02}	7,90 - 1,79 ( $\mu$ + 0) (167) complexes de Am ³⁺ Cm ³⁺ Pm ³⁺
	101	CaA	1,68(0,01)		
	101	CuA	3,53(0,05)		
	1-11	Cu(OH)A	-2,65(0,08)	6,1 ₈	
CH3PO3H2	011	HA	7,547(0,004)		7,76 - 2,33 (168)
	021	^H 2 ^A	9,737(0,007)	2,19	7,1 - 2,35 (C = 0,1)(169)
					7,34 - 2,48 (C = 0,05) (170)
	101	CaA	1,51(0,02)		7,74 - 2,38 (C = 0,005) (116)
	101	CuA	3,52(0,04)		7,35 - 2,41 ( $\mu = 0,1$ ), complexes de Be (166)
	1-11	Cu(OH)A	-3,4(0,3)	0,9	$7,80 = 2,35 (\mu + 0)(1/1)$ , complexes de
					Am, CM, Fm (173) Complexes des terres rares (174)
					• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
C ₂ H ₂ PO ₂ H ₂	011	HA -	7,794(0,004)		7.98 - 2.39 (168)
4336	021	Ha	10,084(0.007)	2.29	7.85 - 2.45 (C = 0.1) (169)
n in suit Tha anns an suite an suite		4		-	8,05 - 2,43 (C = 0,005) (116)
	101	CaA	1,54(0,02)		
	101	СцА	3,59(0,04)		
	1-11	Cu(OH)A	-2,97(0,06)	6,56	
Remarques	a: cette c	constante est f	ortement tributa	ire de Cu ₂ (OH) ₂	t
	<b>b</b> : valeur	extrapolée, l'	acide se décompo	sant en HOCH ₂ CH	2PO3H2
the second s	c: l'hydro	vula n'ast nee	ionicable (HOCH		

c: l'hydroxyle n'est pas ionisable (HOCH₂PO₃^{-→} OCH₂PO₃^{-→} + H⁻): une erreur d'interprétation conduit certains auteurs à l'envisager (172, 173)

BUS

25 μ ⁰	• C = 0,1±[KN0 ₃ ]	+ 3C ^O M				
qjp	Espèce	log ^g qjp	logk _{qjp}	logk <mark>HA</mark> logkqjp	logk ^A qjp	Littérature
011	на	10,05,(0,02)				$\log^{*}\beta_{011} = \log^{*}k_{021} = \log^{*}k_{02}$
021	H ₂ A	15,440(0,015)	5,39 ₀ (∿0,01)			10,0 - 5,35 - 1,85 (C=0,1)(129
031	H ₃ A ⁺	15,88	0,44{0,07}			10,8 - 5,9 - 2,35 (C=0,1)(169)
		U .	•			9,97 - 5,31 ₅ (µ=0,5)(148)
111	MgHA ⁺	11,3,{0,1}	9,4	1,34		
101	MgA	2,0{0,2}	-		2,0	
	_					
111 5	CaHA	11,15{0,2}	9,3	1,1		
101	CaA	1,84 {0,1}			1,84	
111	CoHA	11,79(0,02)	7,34	1,74		
101	CoA	4,45(0,04)			4,45	
122	CoH2A2	а				
112	CoHA_2	16,7 ₅ (0,1)	8,6 ₆	2,25	4,96	
102	CoA22	8,09(0,05)			3,64	
111	NiHA ⁺	11,69(0,07)	6,40	1,64		
101	NIA	5,29(0,04)			5,29	$\log \beta_{101} = 4,94 - \log \beta_{102} = 8,9$
122	NiH ₂ A ₂	b -				$(\mu = 0, 5)$ (148)
112	NiHA ₂	16,4(0,6)	7,4	1,1	4,7	
102	NiA2 ²	8,98(0,05)			3,69	
111	CuHA ⁺	12,56(0,02)	4,44	2,51		
101	CuA	8,12(0,02)			8,12	$\log \beta_{101} = 7,77 - \log \beta_{102} = 14$
1-11	Cu(OH)A	c				$(\mu = 0, 5)$ (148)
122	CuH2A2	24,8(0,2)	4,6	2,2		Etude de CuA ? par RPE (221)
112	CuHA2	20,20(0,06)	5,55	2,03	7,64	
102	CuA2-	14,65(0,04)			6,53	
111	ZnHA ⁺	11,72(0,06)	6,72	1,67		
101	ZnA	5,00(0,08)			5,00	
1-11	Zn (OH) A	d				
122	ZnH ₂ A ₂	23,6(0,3)		1,8		
						Etude chromatographique des
					1	complexes (217)

a, b, c, d: avec la précision de nos mesures, la présence de ces complexes s'avère incertaine (σ ~ β); a(logβ₁₂₂ = 22,9); b(logβ₁₂₂ = 22,6); c(logβ₁₋₁₁ = -0,4); d(logβ₁₋₁₁ = -1,9).

> (BUS) (BUS)

	25°C µ ⁰ = 0	,1 = [KN0 ₃ ] +	3c ^o M				
. <b>.</b>	qip	Espèces ^(a)	^{logв} qjp	logk qjp	logk ^{HA} qjp	logk ^A qjp	Littérature
	011	HA ⁻	11,04(0,03)			-	$\log^{*}_{011} - \log^{*}_{k_{021}} - \log^{*}_{k_{031}}$
	021	H ₂ A	17,28 ₅ (0,02)	6,24 ₅ (∿0,01)			10,8 - 7,00 - 2,45 (C = 0,1) (130)
	031	^H 3 ^{A⁺}	18,40	1,12{0,02}			11,01 - 6,97 - 2,11 (153)
	111	MgHA ⁺	12,4{0,2}	10,5	1,36		Etude des complexes de
	101	MgA	1,9{0,3}			1,9	${\rm \tilde{N}H}_{3}$ CHR ¹ - CHR ² (OH) - PO ₃ H ₂ (175)
	111	CaHA	12,2{0,3}	10,5	1,16		Préparation de complexes à l'état
	101	CaA	1,7{0,2}				solide (220)
	111	Coha ⁺	12,74(0,07)	8,03	1,74		
	101	CoA	4,67(0,06)	9,6 ₅			
	1-11	Co(OH)A ^{-(b)}	- 4,70(0,06)	-		4,75	
		+					
	111	NiHA	12,80(0,06)	7,60	1,76		
· · ·	101	NiA	5,20(0,05)			5,20	
	122	NiH2 ^A 2	25,6(0,5)	6,8	1,8		
	112	NiHA ₂	18,8(0,2)	8,7	2,6	6,0	
	102	$\operatorname{NiA}_2^{2-(0)}$	10,1(0,1)			4,9	
	111	CuHA ⁺	13,75(0,04)	5,25	2,71		
	101	CuA	8,50(0,02)	7,46		8,50	
	1-11	Cu(OH)A	1,04(0,07)				
	122	CuH ₂ A ₂	27,1(0,2)	5,7	2,3	1	
1	112	CuHA_	21,4(0,2)	7,1	1,9	7,7	
	102	CuA2 ²	14,3(0,5)			5,8	
	111	ZnHA ⁺	12,99(0,08)	6,83	1,95		
	101	ZnA	6,16(0,05)	7,86		6,16	
	1-11	Zn (OH) A	- 1,70(0,04)				
:	122	ZnH2 ^A 2	26,2(0,2)		2,2		

TABLEAU V: Acide amino-2 éthylphosphonique NH3CH2CH2PO3H = H2A

e: une décomposition, même faible, de l'acide de départ perturbe fortement les courbes de neutralisation
b: β₁₋₁₁ peut être remplacé par β₁₀₂[logβ₁₀₂ = 8,5(0,3)], mais l'écart-type σ_v est légèrement supérieur
c: β₁₀₂ peut être remplacé par β₁₋₁₁ [logβ₁₋₁₁ = -3,9(0,1)]. Dans les cas b etc, les paramètres β₁₋₁₁ et β₁₀₂ sont très fortement corrélés.



qjp	Espèces ^(a)	log _β qjp	^{logk} qjp	HA logk _{qjp}	logkAqjp	
011	HA	11,06 ₅ (0,04)				
021	H ₂ A	17,95(0,03)	6,88,(~0,01)			
031	H ₃ A ⁺	19,58	1,63{0,01}			
111	MgHA ⁺	12,55{0,1}	10,75	1,5		
101	MgA	1,8{0,3}			1,8	
111	CaHA+	12,37{0,1}	10,7	1,3		
101	CaA	1,7{0,2}			1,7	
111	CuHA ⁺	14,02(0,07)	7,0	2,95		
101	CuA	7.0(0.2)	7.3		7.0	

**a**: les précipitations prématurées d'hydroxydes rendent les études de complexes difficiles (Cu²⁺) ou impossibles (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺...)

- 223 -

.

-	•				1	T	ΗA	A	Littérature:
	R ¹	R ²	qjp	Espèces	^{logβ} qjp	^{logk} qjp	logk qjp	logk ^A qjp	$\log^{*}\beta_{011} - \log^{*}k_{021} - \log^{*}k_{03}$
	н	Me	011	HA	10, 19, (0, 025)		· .		
			021	HaA	15,78(0,01,)	5,58; (~0,01)			
		•	031	H ₃ A ⁺	16,25	0,47{0,07}			
			111	MeHA+	11.5{0.3}	9.4	1.3		
			101	MgA	2,1{0,2}			2,1	n an Anna an Anna Anna Anna Anna Anna Anna Anna
			111	CuHA ⁺	12,82(0,05)	4,32	2,63		
			101	CuA	8,50(0,02)	8,6		8,50	
			1-11	Cu(OH)A	[-0,1(1)]	·		200	
		la sur to sur com	122	CuH2A2	25,9(0,4)	4,9	2,9		Etude du complexe inert
			112	CuHA	21,0(0,1)	5,6	2,3	8,2	$(NH_3)_5(H_nA)Co(III)$
			102	CuA ₂	15,40(0,04)			6,9	
	Н	Et	011	HA	10,25 ₅ (0,02)				10,28 - 5,75 - 1,95 (153
			021	H ₂ A	15,91(0,01)	5,655(~0,05)			
			031	H ₃ A [↑]	non déterminé				
	Н	Pr	011	HA	10,28 ₅ (0,02)				10,32 - 5,83 - 1,95 (15:
			021	H ₂ A	15,96	5,675(~0,005)			
			031	H ₃ A ⁺		non déterminé			
	н	iPr	011	HA	10,35,(0.04)				10,45 - 6,00 - 2,04 (15)
			021	HaA	16, 15(0,02)	5,79,(~0,01)			
	v		031	H ₃ A ⁺	16,77	0,62{0,05}			
			- 111	MgHA	11,69{0,1}	9,63	1,34		
		•	101	MgA	2,06{0,1}			2,06	
			. 111	CuHA	13,71(0,02)	4,24	3,36		$(x,y) \in \{1,\dots,n\}$
			101	CuA -	9,47(0,01)	7,8		9,47	
			1-11	Cu(OH)A	1,7(0,3)	( )	2.6		
			122	CuH2 ^A 2	20,7(0,5)	4,2	2,0 2 71	8.82	
			102	CuA ₂ ²⁻	17,32(0,05)	-,	-,	7,85	
-			<u></u>		10 20(0 02)				10.25 - 5.82 - 1.83 (15
	n	שע	021	HA UA	10,29(0,03)	5 70(00 005)			10,35 - 5,62 - 1,65 (15
			031	^н 2 ^н н. А ⁺	16.57	0.58(0.05)			
			111	3 MgHA	11,60{0,06}	9.6.	1,3,		
			101	MgA	1,90{0,1}		- 1	1,90	
			111	CuHA+	13,25(0,03)	4,28	2,96		
1	te sata ha A		101	CuA	8,97(0,01)	8,2		8,97	
	ad and a State		1-11	Cu(OH)A	0,8(0,7)				
	-		122	CuH2A2	25,9(0,6)	4,3	2,36		
			112	CuHA ₂	21,60(0,08)	5,33	2,34	8,35	
	1.		102	UUA Ž	10,27(0,03)			7,30	
	Me	Me	011	HA	10,31(0,03) ⁽⁸⁾				10,43 - 6,05 - 2,09 (15
			021	H ₂ A	16,115(0,02)	5,80 ₅ (~0,005)			
		an a	031	H ₃ A	16,67	0,55{0,06}		<u> </u>	10,31 - 5,85 - 1,65 (µ complexes de Be ²⁺ (166)
-	<b>、</b>		111	MgHA	11,59{0,1}	9,7	1,2 ₈		2+
A BUS	[] []		101	MgA	1,9{0,2}			1,9	d'autres cations (177)
Nuna	1		111	CuHA	13,68(0,08)	4,55	3,37		$logk_{111}^{HA} = 4,08$
		•	101	CuA	9,13(0,03)	Age of the second s		9,13	$\log \beta_{101} = 8,47$
- 5a	i data wa si ina. Na si wa si ina		122	CuH2A2	27,2 ₅ (0,2)	4,93	3,26	1	$logk_{122}^{H\bar{A}} = 3,99$
			112	CuHA_2	22,32(0,09)	5,68	2,88	8,64	
		a an	102	CuA ₂ ²	16,64(0,05)			7,51	$10g\beta_{102} = 15,29$
1 diaman	1		ليسيد والمتعادي والمستعاد والمستعاد والمستعاد والمستعاد والمستعاد والمستعاد والمستعاد والمستعاد والم					L	Lange and the second

TAB	LEAU VI	III: Acide 25°C,	s N- alkylan µ ⁰ = 0,] =	ninométhylpho [KNO ₃ ] + 3C ^O M	sphoniques R ¹ R ² ŇI	HCH2PO3H - H2A			
	R ¹	R ²	qjp	Espèces	log ^g qjp	^{logk} qjp	logk ^{HA} qjp	logk ^A qjp	Littérature
	H	Me	011	HA	10,912(0,006)	······································			
			021	H ₂ A	16,222(0,005)	5,310(0,003)			
			031	H ₃ A ⁺	16,86	0,64{0,07}			
			111	CuHA	13, 32, (0,01)	5,05	2,41	1	
			101	CuA	8,28(0,01)	8,19		8,28	
			1-11	Cu(OH)A	0,09(0,09)				
			122	CuHaAa	25,8,(0,15)	4,9	1,6		
			112	CuHA	20,98(0,1)	6,39	1,79	7,66	
			102	CuA2-	14,59(0,03)			6,31	
	H	Et	011	HA ⁻	11,00 _e (0,01)				
			021	HaA	16,340(0,008)	5,336(0,005)			
			031	H _a A ⁺	16.87	0,53(0,08)	[		
			111	CuHA ⁺	13,41, (0,01)	5,70	2,41		
			101	CuA	7,72(0,02)	7,57		7,72	
			1-11	Cu(OH)A	0.15(0.06)	-			
			122	CuHaAa	26,31(0,04)	5,58	1.89		
			112	CuHA	20,73(0,05)	7.7	2,01	7,32	
			102	CuA2 ²	13,0(0,2)	•		5,3	
	Me	Me	011	на	11,063(0,009)				
			021	HaA	16,247(0,010)	5,184(0,004)	[		
			031	H _a A ⁺	16,70	0,45{0,11}	}		
			. 111	CuHA ⁺	13,365(0,01)	5,38	2,30	1	
			101	CuA	7,99(0,01)	7,78		7,99	
			1-11	Cu(OH)A	0,21(0,08)				
			122	CuHaAa	26,0,(0,1)	5,2	1,6		
			112	CuHA,	20,85(0,09)	7.0	1,8	7,49	
			102	$CuA_2^{2^2}$	13,86(0,09)	-		5,87	
	Et	Et	011	HA ⁻	11,81(0.03)			1	10gβ ₀₁₁ =12,32;10gk ₀₀₁ =5.79:
			021	HaA	17,08,(0.03)	5,278(0.004)		1	$CaA (log \beta_{10}) = 1,28)$
			031	H _A A ⁺	8,0,00	non déterminé			MgA $(\log \beta_{101} \sim 2)$
			111	CuHA	14,12(0.01)	6.66	2.31	1	
			110	CuA	7,46(0.05)	7.48		7.46	MgHA (logk 111 = 1,25)
			1-11	Cu(OH)A	-0.02(0.1)	.,			$(\mu = 0, 1)$ (200)
			122	CullaAa	27,56(0.09)		1.63		
			}	2 2				1	

BUS

- 225 -

## COURBES DE REPARTITION

Seules quelques courbes de répartition caractéristiques, relatives à l'acide aminométhylphosphonique en présence de cations, sont tracées: les concentrations [ ] des différentes espèces y sont portées en fonction du ph. Certaines d'entre elles, détectées par le calcul, sont imperceptibles sur les tracés: il s'agit fréqemment des formes  $H_3A$ ,  $M_q(OH)_j$  et  $MH_2A_2$ .

Les parties en pointillés correspondent à un domaine de pH extérieur à celui de l'étude.



Mélange Ca²⁺ ( $C_{M}^{o} = 4.10^{-3}$ ), acide aminométhylphosphonique ( $C_{A}^{o} = 4.10^{-3}$ )





- 228 -

### 4. DISCUSSION

Comme un seul milieu est utilisé pour les manipulations, la contribution du solvant et du milieu support ne peuvent être évalués directement. Toutes les espèces devraient normalement s'écrire:  $M_q H_j A_p$ ,  $(H_2 O)_h, K_k, (NO_3)_n$ . Il faudra donc se souvenir que les  $\beta_{qip}$  dépendent du milieu.

### 4.1. CONSTANTES D'ACIDITE

Nos constantes d'acidité peuvent différer de celles d'autres travaux où la force ionique, non fixée, a une valeur moyenne nettement différente de 0,1 et où la transformation du pH en -  $\log[H^{+}]$  n'est pas effectuée (constante mixte), etc... De plus, des moyens simples de calcul, tel que le pH de demiéquivalence pour obtenir le pk, y sont souvent utilisés. Ceci donne de bons résultats pour les acidités faibles (-  $PO_{3}H^{-} \neq -PO_{3}^{2-} + H^{+}$ ) mais aboutit à des valeurs erronées pour les acidités moyennement fortes (-  $PO_{3}H_{2} \neq -PO_{3}H^{-} + H^{+}$ ) ou très faibles ( $\sqrt{N}H^{-} \neq \sqrt{N-+} H^{+}$ ).

Il est commode de suivre l'évolution du logarithme des constantes d'acidité en fonction des propriétés des substituants (pouvoir inducteur, encombrement,...). Les effets induits des différents groupements figurent dans les équations bien connues de HAMMETT ( $\log(k/k_0) = \rho\sigma$ ; 178 - 182 entre autres) de TAFT (log(k/k₀) = po^{*}; 183, 182, 184 entre autres), qui découlent des variations linéaires de l'enthalpie libre. Ces relations linéaires ont déjà été appliquées aux acides alkylphosphoniques (185, 186), diphosphoniques (187), arylphosphoniques (188, 189) ainsi qu'à d'autres composés du phosphore (190). Nous n'utiliserons que les pouvoirs inducteurs des substituants of obtenus par TAFT (183) mieux adaptés aux composés aliphatiques; les σ^{*} non disponibles sont tirés de la compilation de CHARTON (191), avec  $\sigma^* = \sigma_{\tau}/0,45$ , ou calculées en utilisant les propriétés des  $\sigma^*$  (additivité, diminution à  $\sigma^*/(2,8)^n$  par interposition de n méthylènes entre le substituant et le groupement fonctionnel). Evidemment, ces σ calculés sont entachés d'une grande incertitude, ceci est particulièrement vrai pour les groupements  $NH_3(CH_2)_2$  et  $NH_3(CH_2)_3$ . Notons que la pente  $\rho$ , qui mesure la répercussion de l'effet induit sur la dissociation, est habituellement relative aux constantes thermodynamiques; dans notre cas, l'interaction du sel de fond risque de provoquer un tassement des logk, donc un diminution de p.

<u>Première ionisation</u>  $- PO_3H_2 \neq - PO_3H^+ + H^+$ 

Une partie des acides suit une relation linéaire (Fig. 10a)

 $\log k = 2, 2_0 - 1, 0_7 \sum \sigma^*$ 

indiquant que cette dissociation ne dépend que du pouvoir inducteur du substituant.

Cependant les acides aminophosphoniques s'écartent de cette droite et sont plus acides que prévu: effectivement, la dissociation forme une espèce stabilisée par une liaison hydrogène intramoléculaire qui est normalement favorisée:



Les acides  $Cl_2CHPO_3H_2$  et  $Cl_3CPO_3H_2$ , dont les substituants ont des moments dipolaires élevés, échappent à la relation linéaire. L'inexactitude sur les fortes valeurs de  $\sigma^*$  n'est pas seule en cause. Deux explications sont plausibles:

- des liaisons H peuvent s'établir entre les liaisons C — Cl très électronégatives et l'eau, diminuant ainsi l'énergie de la forme moléculaire et rendant l'acide plus faible. Ceci rejoindrait les observations faites lors de la préparation de Cl₃CPO₃H₂ qui aboutit à un hydrate (voir également 112).

- en nous reportant à la préparation de ICH₂PO₃H₂ nous voyons qu'un sel acide ICH₂PO₃H₂,ICH₂PO₃HNa est aisément obtenu. Ceci rend plausible les associations en solution, par liaisons H intermoléculaires:



HASZELDINE (170) évoque de telles associations dans le cadre de l'étude de l'acide trifluorométhylphosphonique. Ce "dimère"  $H_3A_2$  serait stabilisé, réduisant ainsi la dissociation  $H_3A_2 \neq 2HA^- + H^+$ . Comme la précision des mesures est limitée, il est impossible de distinguer les équilibres faisant intervenir  $H_3A_2^-$  et  $H_2A$ : la constante d'acidité  $k_{021}$  est alors attribuée au monomère  $H_2A$  mais englobe la dissociation de  $H_3A_2^-$ . Seconde ionisation  $-PO_3H \neq -PO_3^{2-} + H^{+}$ 

La figure 10 b montre l'évolution de cette seconde acidité des acides phosphoniques  $(\log \beta_{011})$  et aminophosphoniques  $(\log k_{021})$ . Pour les premiers,  $\log \beta_{011}$  varie linéairement avec  $\sigma^*$ :

$$\log_{011} = 7,5_5 - 1,2_2 \sum_{\sigma}^{*}$$

et montre que la seconde ionisation est plus sensible à l'effet induit que la première.

Les acides aminophosphoniques échappent encore à la règle, mis à part les acides substitués sur la chaîne carbonée où sur l'azote qui tendent à se comporter comme les acides RPO₃H⁻. La superposition de différents phénomènes intervient

- d'abord l'effet induit semble se répercuter comme pour les autres acides, puisqu'on peut tracer une droite parallèle à la précédente, mais décalée vers les pk plus acides.

- ce renforcement de l'acidité provient, comme précédemment, de la formation d'une liaison H intramoléculaire



celle-ci diminue la charge négative de (I) facilitant ainsi la dissociation. Mais on peut également penser que l'anion (II) formé est fortement stabilisé par cette liaison H (liaison hydrogène bifurquée). L'importance de la contribution de cette liaison H à l'augmentation de l'acidité peut être évaluée par la distance du point représentatif d'un acide aminophosphonique à la droite où seul l'effet induit pur intervient. Cette liaison semble alors la plus forte dans le cas de l'acide amino-2 éthylphosphonique (voir également la comparaison avec les acides aminocarboxyliques), la formation d'un cycle à six chaînons étant, comme dans beaucoup d'autres cas, favorisée.

- pour expliquer le comportement des  $\bar{N}H_3CR^1R^2PO_3H$  nous avons recours aux résultats de CROFTS et KOSOLAPOFF (116) relatifs aux acides  $C_nH_{2n+1}PO_3H$ , représentés par la figure 10c. Le tracé marque un décrochement des propriétés acides lorsque la chaîne carbonée croît (remarquons que l'équation de la droite



BHS



રે અ



- © Influence des chaînes alkyles sur la seconde dissociation: résultats de CROFTS et KOSOLAPOFF (112, 116)

est différente de la nôtre vu les conditions différentes de force ionique). On retrouve cet aspect pour les acides amino-1 alkylphosphoniques où la pente croît subitement à partir de  $MH_3CH_2PO_3H$ . L'explication est donc simple: l'anion est stabilisé par solvatation, lorsque des groupements alkyle sont introduits en  $\alpha$  du - PO₃H⁻, la solvatation de - PO₃²⁻ est perturbée par la proximité de ces chaînes hydrophobes. L'anion contenant - PO₃²⁻ est moins stabilisé, donc moins favorisé ce qui diminue l'acidité du protolyte.

- pour les acides N- alkylphosphoniques, les trois effets précédents se conjuguent. Pour les dérivés méthylés, l'acidité augmente progressivement de  $\ddot{N}H_3CH_2PO_3H$  à (Me) $_3\ddot{N}CH_2PO_3H$  (Fig. 10b); l'effet induit semble jouer pour les dérivés éthylés qui ont des pk légèrement supérieurs (tableau VIII) à leurs correspondants méthylés. De plus, la solvatation et la force des liaisons H sont modifiées lorsque l'on accroit l'encombrement sur l'azote.



du — PO₃H⁻, la solvatation de — PO₃²⁻ est perturbée par la prox nes hydrophobes. L'anion contenant — PO₃²⁻ est moins stabilisé, rísé ce qui diminue l'acidité du protolyte. - pour les acides N- alkylphosphoniques, les trois effets onjuguent. Pour les dérivés méthylés, l'acidité augmente progre La figure 11 compare l'ionisation des groupements phosphoniques  $-PO_3H^- \neq -PO_3^{2-} + H^+$  et carboxyliques  $-COOH \neq -COO^- + H^+$  (78, 218). La pente, inférieure à l'unité, indique que le groupement phosphonique est moins sensible aux effets induits que le groupement carboxylique. Les acides aminophosphoniques, mieux stabilisés par liaison hydrogène, sont plus acides que prévu. Les acides amino-1 alkylphosphoniques occupent une position intermédiaire.

Ionisation du groupement aminé  $R^3R^4N + 2$   $R^3R^4N + H^+$ 





Pour les acides amino-1 alkylphosphoniques et N- alkylaminométhylphosphonique, nous portons  $\log \beta_{011}$  en fonction de la somme réduite ( $\sum \sigma^* - \sigma^*_{CH_2PO_3}^2 -$ ), car la valeur de  $\sigma^*_{CH_2PO_3}^2$  n'est pas connue: le pouvoir inducteur est donc connu à une constante près. Cette somme réduite est calculée par la règle classique d'additivité (192) ce qui en accroit l'incertitude. Toutefois, la figure 12 montre que la dissociation de >NH - dépend, à l'exception de Me₂NHCH₂PO₃²⁻, directement des effets induits. Les liaisons hydrogène intramoléculaires et de solvatation doivent également intervenir, mais à un degré moindre ou d'une manière dépendante de  $\sigma^*$ .



Fig. 13 - Acidité du groupement amine des acides aminophosphoniques et aminocarboxyliques

Une comparaison des  $\log \beta_{011}$  des acides aminophosphoniques et aminocarboxyliques (Fig. 13) indique que le groupement aminé des acides phosphoniques est plus basique. Cela provient de la charge de  $-PO_3^{2-}$ , qui en fait un groupement plus donneur d'électrons que  $-COO^-$ , et atténue la mobilité de H⁺. Parmi les différentes influences déjà évoquées, celle de  $-PO_3^{2-}$  semble prédominante. Remarquons que le faible pouvoir inducteur de CH₂COO⁻ (-0,06), rend l'ionisation du groupement aminé des acides aminocarboxyliques plus sensible aux phénomènes de solvatation: cela pourrait expliquer l'inversion du comportement de  $\log \beta_{011}$  pour les acides à chaîne carbonée en  $\alpha$ , mais également la dispersion des points de la figure 13.

### 4.2. COMPLEXES

Bien que de nombreux acides contenant le groupement phosphonique soient couramment utilisés pour leurs propriétés complexantes, peu de résultats antérieurs existent sur les constantes de stabilité des acides phosphoniques simples. Nous ne disposerons donc que de peu d'éléments de comparaison (voir tableaux de résultats).

# Formules développées des complexes

A partir des formules développées des différentes formes  $H_3A^+$ ,  $H_2A$ ,  $HA^-$ ,  $A^{2-}$ , du coordinat seul il est facile de trouver les groupements donneurs qui interviennent dans la formation des complexes identifiés par le calcul. Vu le symbolisme utilisé (A pour la forme totalement ionisée du coordinat) il faut distinguer les acides phosphoniques des acides aminophosphoniques. Dans les deux tableaux suivants, les espèces de formules brutes différentes, mais de nature comparable sont reliées en pointillés.



- 237 -



#### Paramètres influant sur la stabilité

La stabilité des complexes dépend, d'une part des propriétés individuelles de l'atome central (rayon ionique, potentiel d'ionisation, numéro atomique, nombre de coordination...) et d'autre part du coordinat (nature et nombre de groupements donneurs, acidité, encombrement stérique ...). L'examen des courbes de neutralisation avait déjà permis une évaluation grossière de ces différents facteurs, nous allons chercher maintenant à obtenir des relations plus quantitatives.

#### Nature de l'atome central

Les figures 14 a - b représentent la variation des stabilités logk^A qjp et logk^{HA} qjp méthylphosphonique et des acides aminophosphoniques. L'ordre des stabilités

(Ba, Sr, Ca, Mg) < Co < Ni < Cu > Zn

respecte celui observé par IRVING et WILLIAMS dans une étude générale des stabilités des complexes des métaux de transition (193). La stabilité des alcalinoterreux suit l'ordre naturel

Ba < Sr < Ca < Mg

rencontré assez fréquemment (194).

Certains résultats, tels que  $\log k_{122}^{HA}$ ,  $\log k_{112}^{HA}$  et  $\log k_{112}^{A}$  sont trop partiels et imprécis pour être portés sur la figure 14b: cependant, ils semblent également suivre cette classification.

Remarquons que la stabilité des complexes où n'intervient que le groupement phosphonique (acide chlorométhylphosphonique,  $\log k_{111}^{HA}$  des acides aminophosphoniques) est faible, mais en se classant néanmoins dans le même ordre que précédemment; de plus, les diagrammes représentatifs de  $\log k_{111}^{HA}$  sont assez semblables.

#### Nature du groupement donneur

L'examen des résultats montre que les stabilités se classent dans l'ordre

S

$$(k_{101}^{A} > k_{112}^{A} > k_{102}^{A}) \gg \begin{cases} (k_{111}^{HA} > k_{112}^{HA} \sim k_{122}^{HA}) \\ \beta_{101} & \text{acides phosphonique} \end{cases}$$



■ ^{10gβ}101

888 988

Comme il fallait s'y attendre, les formes coordinées par –  $PO_3^{2-}$  seul (k^{HA}_{qjp} ou  $\beta_{101}$  des acides phosphoniques) sont moins stables que celles correspondant au polydentate

$$>$$
N-(R)-PO₃²⁻

qui forme un cycle se refermant sur l'atome central. Il est évidemment impossible de connaître la contribution du seul groupement aminé dans la stabilité des complexes. On peut cependant penser que le pouvoir donneur de l'azote est supérieur à celui de  $-PO_3^{2-}$  vu l'écart important entre les  $logk_{qjp}^{A}$  et  $logk_{qjp}^{HA}$ .La stabilisation des complexes par formation de cycle ne représentant qu'une fraction mineure du gain de stabilité.

#### Stabilité des complexes et acidité des groupements. Empêchement stérique

La nature des groupes coordinants est importante mais leur acidité ne l'est pas moins puisqu'elle représente l'affinité de ces groupements pour un cation particulier: le proton. La stabilité des complexes peut être réduite par empêchement stérique. Dans notre cas, celui-ci provient de l'augmentation des chaînes carbonées qui, par ailleurs, induit des modifications d'acidité. Une comparaison des constantes d'acidité et de stabilité des complexes permettra donc de déceler les anomalies et en particulier les phénomènes d'empêchement stérique. Rappelons que pour les constantes d'acidité vérifiant la loi de TAFT, la linéarité entre stabilité des complexes et acidité indique alors que la complexation dépend essentiellement de l'effet induit.

Les complexes des alcalino-terreux sont peu stables. La figure 15 représente la variation de la stabilité des complexes de Ca²⁺ suivant l'acidité du protolyte. Son influence est faible, même lorsque le groupement amine intervient:

 $log \beta_{101} = 0,09_2 log \beta_{011} + 0,80 \quad (acides phosphoniques)$  $log k_{111}^{HA} = 0,1_8 log k_{021} + 0,1 \quad (acides aminophosphoniques)$ 

Cela laisse supposer une simple interaction électrostatique entre le groupement donneur et le cation solvaté. Pour les formes où  $-PO_3^{2-}$  seul est donneur, les acides aminophosphoniques présentent une stabilité moindre due à la répulsion entre Ca²⁺ et > NH -. Seule la formation du complexe hydroxyméthylphosphonate est favorisée.





O Acides phosphoniques  $\log_{101} = f(\log_{011})$ 

• Complexes protonés des acides aminophosphoniques logk^{HA} = f(logk₀₂₁)

 $\Box$  Acids aminophosphoniques log 101 = f(log₀₁₁)

Les complexes de  $Mg^{2+}$ , légèrement plus stables, ont un comportement comparable. Le cation  $Zn^{2+}$ , bien que formant des espèces plus stables, se rapproche des précédents par une faible tendance à la polycoordination.

 $Cu^{2+}$  forme de nombreuses espèces parmi lesquelles des complexes acides. Pour examiner les différentes corrélations, nous n'envisagerons que les formes CuHA, CuA et CuA₂ dont la stabilité est chiffrée avec une bonne précision (d'ailleurs les formes peu stables CuH₂A₂, CuHA₂, Cu(OH)A, compte tenu de leur domaine d'incertitude, semblent vérifier les mêmes lois).

Le tracé de  $\log_{101} = f(\log_{011})$  ou de  $\log_{111}^{HA} = f(\log_{021})$  relie les comportements du groupement coordinant  $-PO_3^2$  vis à vis de Cu²⁺ et de H⁺ (Fig. 16). La presque totalité des acides RPO₃H₂ sont alignés sur la droite:

 $\log_{101} = 0,23 + 0,434 \log_{011}$ 



Fig. 16 - Influence de l'acidité du groupement phosphonique sur la stabilité des complexes de Cu²⁺:

O Acides phosphoniques  $\log \beta_{101} = f(\log \beta_{011})$ 

O■ □Complexes protonés des acides arrinophosphoniques logk₁₁₁ = f(logk₀₂₁)

Echappent à cette relation, l'acide  $HOCH_2PO_3H_2$  qui donne un complexe plus stable que prévu tandis que  $Me_3NCH_2PO_3H^-$ , à l'instar d'autres acides aminés, fixe moins le  $Cu^{2+}$ . Les composés  $R^1R^2NH(CH_2)_nPO_3Cu$  sont moins stables que les formes  $RPO_3Cu$ . Comme pour  $Ca^{2+}$ , la charge positive du groupement amine, par effet de répulsion sur  $Cu^{2+}$ , nuit à la stabilité du complexe. Cependant, les  $NH_3CR^1R^2PO_3^{2-}$  donnent des espèces MHA nettement plus stables que prévu: la chaîne alkyle semble protéger  $Cu^{2+}$  de la répulsion par  $-NH_3$  et joue ainsi le rôle d'écran. Remarquons que les complexes  $R^1R^2NHCR^3R^4PO_3Cu$  se placent grossièrement sur une droite

$$\log_{111}^{HA} = -6,3 + 1,6 \log_{021}^{HA}$$

de pente nettement supérieure à celle joignant les autres acides phosphoniques. La faible influence des chaînes alkyles sur l'acidité

$$-\operatorname{PO}_{3}^{H} \neq -\operatorname{PO}_{3}^{2} + H^{\dagger}$$

est amplifiée lorsque H⁺ est remplacé par Cu²⁺



Fig. 17 - Influence de l'acidité du groupement amine des acides aminophosphoniques sur la stabilité des chélates formés avec Cu²⁺

 $-- \bullet - - NH_2 (CH_2)_n PO_3^{H_2}$   $-- \bullet - NH_2 CR^1 R^2 PO_3^{H_2}$   $\cdots \cdots P^1 R^2 NCH_2 PO_3^{H_2}$ 

La perte d'un proton par la fonction amine des acides aminophosphoniques se traduit par la formation d'un cycle se refermant sur Cu²⁺. La corrélation entre complexation et acidité s'obtient en traçant  $\log \beta_{101}$  et  $\log k_{102}^A$  =  $f(\log \beta_{011})$  (Fig. 17). De plus, des rapports caractéristiques (tableau IX) proches de ceux introduits par IRVING et Coll. (195) sont calculés. Ils comparent l'affinité du coordinat pour H⁺ et Cu²⁺ ( $\log \beta_{101}/\log \beta_{011}$  et  $\log k_{102}^A/\log \beta_{011}$ ); l'empêchement à la coordination d'une seconde molécule de ligand est traduit par  $\log k_{102}^A/\log \beta_{101}$  et se représente également sur  $\log k_{102}^A/\log \beta_{011}$ .

TABLEAU IX: Acides aminophosphoniques; comparaison entre complexation et acidité									
м ²⁺	RPO ₃ H ₂ ; R - =	^{logg} 101 ^{/logg} 011	$\log_{102}^{A}/\log_{011}$	logk ^A 102/log ₆₁₀₁					
Cu ²⁺	№н ₃ сн ₂ —	0,81	0,65	0,80					
	^м н ₃ (сн ₂ ) ₂ -	0,77	0,53	0,68					
	Ňн ₃ (Сн ₂ ) ₃ -	0,63							
	№н ₃ Снме —	0,83	0,68	0,81					
	NH ₃ CHiPr-	0,91	0,76	0,83					
	NH ₃ CHBu	0,87	0,71	0,81					
	ћн ₃ сме ₂ —	0,89	0,73	0,82					
	MeNH2CH2-	0,76	0,58	0,76					
	EtNH2CH2-	0,70	0,48	0,69					
	Ме ₂ йнсн ₂	0,72	0,53	0,73					
	вс ₂ йнсн ₂ —	0,63							
Co ²⁺	ћн ₃ сн ₂ —	0,44	0,36	0,82					
Ni ²⁺	ћн ₃ сн ₂ —	0,53	0,37	0,70					

Parmi les acides  $\omega$  aminoalkylphosphoniques  $\bar{N}H_3(CH_2)_n PO_3 H^-$ , c'est le chélate à six chainons formé par l'acide amino-2 éthylphosphonique qui est le plus stable, ceci étant vérifié pour Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺. Cependant, il faut remarquer que l'allongement de la chaîne carbonée séparant les groupements donneurs -donc l'accroissement de la taille du cycle formé- provoque un abaissement relatif de la stabilité (voir  $\log_{101}/\log_{011}$  et  $\log_{102}^A/\log_{011}$  du tableau IX). La coordination d'une seconde molécule semble plus difficile lorsque n augmente  $(\log_{102}^A/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{101}/\log_{$ 

Par contre, les acides amino-1 alkylphosphoniques  $NH_3CR^1R^2PO_3H^-$  se singularisent encore. La stabilité de leurs chélates est très sensible à l'acidité  $(\log \beta_{101} \approx -35 + 4,28\log \beta_{011})$  et  $\log k_{102}^A \approx -35 + 4,12\log \beta_{011}$ , voir figure 17). L'accroissement de stabilité observé pour les formes MHA est encore amplifié. L'influence de l'acidité  $\log \beta_{011}$  est sensiblement la même pour MA et MA₂ (pente des droites des figures 17 identiques); l'empêchement à la coordination d'une deuxième molécule étant faible (tableau IX). Dans cette série, lorsque la constante
d'acidité  $\beta_{011}$  est réduite de moitié, le complexe de Cu²⁺correspondant devient environ vingt fois plus stable. L'adjonction de telles chaînes carbonées, dans des limites raisonnables, augmente la stabilité au lieu de la réduire.

La substitution progressive sur l'azote provoque une décroissance de la stabilité (Fig. 17). L'augmentation de la basicité est contrebalancée par un empêchement stérique qui devient prédominant: il croît des dérivés méthylés aux dérivés éthylés (Fig. 17, tableau IX). La fixation d'un second coordinat sur Cu²⁺ est nettement gênée: le complexe MA₂ n'apparaît pas avec Et₂NCH₂PO₃²⁻.

L'apparition de Cu(OH)A est significative du comportement des coordinats. Le groupement –  $PO_3^{2^-}$  des acides  $RPO_3H_2$  est insuffisamment donneur, il y a rapidement compétition avec OH⁻ qui se fixe sur  $RPO_3Cu$  dès que le mileiu devient plus basique. L'apparition de Cu(OH)A est rapidement suivie de la précipitation d'un sel basique CuA, xCu(OH)₂, par agglomération de Cu(OH)A avec les formes hydroxylées de Cu²⁺. Il en va souvent différemment avec les acides aminophosphoniques. La fixation du groupement amine sur le cation supplante généralement celle de OH⁻, sauf lorsque le pouvoir donneur de l'azote est atténué par des effets stériques. Alors que la formation de Cu(OH)A est douteuse avec NH₂CR¹R²PO₃²⁻, elle devient plus aisée avec NH₂(CH₂)_pPO₃²⁻ (n ≥ 2) et R¹R²NCH₂PO₃²⁻.

Les remarques précédentes s'appliquent d'ailleurs partiellement aux complexes de Ni²⁺ et Co²⁺.

#### 4.3. COMPARAISON AVEC LES COMPLEXES CUIVRIQUES DES ACIDES AMINOCARBOXYLIQUES

Certains des acides aminophosphoniques existent à l'état naturel (acides amino-2 éthylphosphonique et amino-2 phosphono-3 propionique essentiellement), comme les acides aminocarboxyliques. Une comparaison de leur pouvoir complexant est donc intéressante. Les constantes de stabilité des complexes cuivriques des acides aminocarboxyliques proviennent de la compilation de SILLEN et MARTELL (78). Malheureusement, toutes n'ont pas été obtenues dans des conditions identiques, ce qui nous oblige à nuancer nos observations. Les acides aminophosphoniques se situant au-dessus de la droite de pente unité de la figure 18, donnent des complexes de Cu²⁺ plus stables que ceux des aminocarboxyliques correspondants.

- 246 -



Fig. 18 - Comparaison des stabilités des complexes cuivriques des acides aminophosphoniques et aminocarboxyliques

Conditions expérimentales (température, milieu) d'obtention des constantes de stabilité relatives aux acides aminocarboxyliques (78)

O 25°C;	KCl 0,2	
● 20°C;	KCL 0,1	□ 25°C; NaCl0, 0,1

Pour les espèces CuA, il apparaît, à l'exception de la glycine, que tous les complexes des acides aminophosphoniques sont plus stables que leurs homologues, en particulier pour l'acide amino-2éthylphosphonique.



Ceci est dû essentiellement à la neutralisation de la charge du cation qui est favorable aux acides phosphoniques. Les acides  $\alpha$  amino  $\alpha$  alkylcarboxyliques sont certainement sujets à un empêchement stérique par la chaîne latérale

- 247 -

car le cycle est plus tendu, les liaisons  $C - 0 = 1, 2_5$  Å et  $C - C(00^-) = 1,52$  Å (196) étant plus courtes que P - O(H) = 1,57 Å et P - C = 1,8 Å (197, 198). Une distortion du cycle plan, provoquée par les substituants R, affecte la stabilité des complexes des acides aminocarboxyliques (199). A l'inverse, pour les complexes CuA₂ il semblerait que les stabilités soient comparables car la neutralisation de charge joue en faveur des aminocarboxyliques (CuA₂⁰), la répulsion des deux groupements -  $PO_3^{2^-}$  au voisinage de Cu²⁺ défavorisant les aminophosphoniques (CuA₂²⁻).

La comparaison sommaire de ces stabilités permet néanmoins de conclure que les aminophosphoniques sont plus complexants, d'autant plus que d'autres espèces interviennent (CuHA, CuH₂A₂, CuHA₂) qui étendent le domaine de pH de complexation.

# 4.4. COMPARAISON AVEC QUELQUES ACIDES AMINOPHOSPHONOCARBOXYLIQUES ET DIAMINO-PHOSPHONIQUES

Ces acides ont été étudiés par VERBERT (2), dans des conditions identiques aux nôtres; quelques valeurs caractéristiques sont reportées dans le tableau suivant

Chélatant	logβ ₁₀₁	logk ^A 102
$A^{3-} = NH_2CH(COO^-)CH_2PO_3^{2-}$	10,74	5,82
$A^{3-} = NH_2CH(COO^-)(CH_2)_2PO_3^{2-}$	10,05	5,08
$A^{2-} = NH_2CH_2CH(NH_2)PO_3^{2-}$	11,95	9,82
$A^{2-} = NH_2(CH_2)_2CH(NH_2)PO_3^{2-}$	9,42	9,70
$A = NH_2CH_2CH_2NH_2$	10,73	9,30
$A = NH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	9,77	7,17

Les acides aminophosphonocarboxyliques donnent un complexe CuA plus stable que ceux des acides aminés simples correspondants (glycine,  $NH_2(CH_2)_2PO_3^{2-1}$ ou  $NH_2(CH_2)_3PO_3^{2-1}$ ). Mais le gain de stabilité est faible. Lorsque le groupement  $-PO_3^{2-1}$  s'éloigne du  $-NH_2$ , son influence diminue ( $log\beta_{101}$  devient plus faible). Outre la répulsion des  $-COO^{-1}$  et  $-PO_3^{2-1}$  autour de Cu²⁺¹ (voir le paragraphe précédent), elle est due à la difficulté pour Cu²⁺ à profiter de la présence de plus de quatre groupements donneurs. La configuration octaédrique distendue (effet JAHN-TELLER) éloigne les nouveaux centres coordinants.

Les stabilités des complexes des acides diaminophosphoniques sont proches de celles des diamines correspondantes, indiquant que le groupement –  $NH_2$ peu encombré, est plus donneur que –  $PO_3^{2^-}$ .

## 4.5. PASSAGE DES ACIDES PHOSPHONIQUES SIMPLES AUX POLYPHOSPHONIQUES

Contrairement aux acides phosphoniques simples, les complexes des acides polyphosphoniques sont très étudiés, car les applications qu'ils trouvent sont souvent rattachées à leurs propriétés séquestrantes (produits adoucissants, composants des détergents, agents surfaçants, inhibiteurs de corrosion, stabilisants des peroxydes, antidotes...). Ces molécules, très variées, sont fréquemment des polyaminopolyphosphonates contenant les groupements  $>NCH_2PO_3H_2$  ou  $>N-c_1'-PO_3H_2$ , les plus employés étant les acides nitrilotri(méthylènephosphonique) et éthylènediamineNNN'N'tétra(méthylènephosphonique) équivalents phosphoniques des acides NTA et EDTA. Ce sont également des polyphosphonates non azotés, moins aisément dégradables et fixant mieux les cations que les polyphosphates; l'acide diphosphonique Me(HO)C(PO_3H_2)_2 étant très utilisé. Nous ne reprendrons pas la bibliographie de ces acides qui peut être consultée par ailleurs (148, 213, 214).

Les observations effectuées sur les acides phosphoniques simples peuvent être extrapolées à ces acides polyphosphoniques. Le tableau X regroupe quelques résultats caractéristiques.

Nous avons vu que lorsque plusieurs groupements  $-PO_3^{2-}$  sont donneurs, l'excès de charges négatives au voisinage du cation est défavorable à la stabilité. Quand on passe des acides polycarboxyliques (tableau X, acides 1 - 2) aux polyphosphoniques correspondants (5 - 6), cela se traduit par une diminution de la stabilité du complexe final MA. Mais les polyphosphonates ont de fortes charges négatives, entraînant la formation de nombreux complexes acides M_H.A_g (voir l'acide 6), de stabilité d'autant plus élevée que l'acidité est faible. Or, de nombreux auteurs négligent ces espèces, faussant les résultats et les conclusions quant au pouvoir complexant réel.

L'étude des acides aminophosphoniques (tableaux IV, V, VI) montre que la stabilité des complexes des alcalino-terreux, et de Ca²⁺ en particulier, est peu améliorée lorsqu'on passe de la complexation par le groupement –  $P0_3^{2-}$  seul

est donc importante et devient prépondérante lorsque l'azote est encombré. La figure 15 montre que les acides alkylphosphoniques et aminoalkylphosphoniques fixent le Ca²⁺ de façon comparable. Pour des applications où seule la fixation des alcalino-terreux doit intervenir, nous pensons qu'il est avantageux d'utiliser les acides polyalkylpolyphosphoniques à la place des polyaminopolyphosphoniques.

Des stabilités élevées sont retrouvées chez les polyphosphonates des métaux de transition.

L'acide hydroxyméthylphosphonique forme des complexes présentant un surcroit de stabilité (voir les figures 15 et 16). Cela semble se vérifier chez les acides hydroxyalkylpolyphosphoniques, souvent choisis comme agents complexants (acide 9 par exemple). Certains auteurs attribuent une acidité à l'hydroxyle de  $CH_3(HO)C(PO_3H_2)_2$  ( $log\beta_{011} = 11,13$  (215)) ou de  $HOCH_2PO_3H_2$  (172, 173). Comme GRABENSTETTER et CILLEY (211) nous penchons plutôt pour un hydroxyle non dissocié. Les valeurs des constantes pourraient en fait provenir d'une omission des impuretés du réactif titrant ou d'une méconnaissance de la réponse réelle des électrodes. Dans ce cas, un affinement multiparamétrique (Chap. I) évite de se méprendre.

En outre, nos résultats concernant les acides  $\bar{N}H_3CR^1R^2PO_3H^-$  (tableau VII, figure 16, 17) ont montré que l'introduction de chaînes alkyles accroît substanciellement la stabilité des complexes. Cette particularité se retrouve chez les acides polyaminophosphoniques. Ainsi, l'acide éthylènediamine N N' diisopropylphosphonique (8) forme un complexe cuivrique plus stable que celui de l'acide éthylènediamine N N'diméthylphosphonique (7) et même que l'acide éthylènediamine N N'N'tétraméthylphosphonique (6) où l'effet stérique sur l'azote est plus important.

Finalement, d'après toutes nos observations, nous voyons que le choix de la formule d'un complexant phosphonique peut être guidé par les éléments suivants:

- une diminution de l'acidité semble déterminante dans une amélioration de la stabilité des complexes. Les substituants appropriés peuvent la favoriser. Dans les composés plurifonctionnels le groupement phosphonique, plus volumineux que le carboxylique, semble mieux s'accomoder de la formation de chélates à six chainons. Le squelette de la molécule doit être choisi en conséquence.

- les complexes des acides comportant un hydroxyle sur la chaîne carbonée, en α du groupement phosphonique, présentent un regain de stabilité.

- 251 -

- il serait intéressant d'introduire des chaînes carbonées latérales de faible taille (CH₃ par exemple) en  $\alpha$  des groupements fonctionnels des molécules complexantes de manière à accroître leur pouvoir complexant.

- la multiplication des  $-PO_3^{2-}$ , apparemment défavorable quand il n'est tenu compte que de la stabilité du complexe neutre, est très intéressante car elle accroît le pouvoir complexant grâce aux formes acides et polynucléaires.

- avec les alcalino-terreux il n'est pas indispensable d'introduire de l'azote dans les molécules chélatantes, car il ne contribue pas de manière déterminante à la stabilité des complexes.

#### 4.6. REMARQUE: COMPORTEMENT EN SOLUTION ET STRUCTURE

Tout récemment, nous avons pris connaissance d'une étude cristallographique et vibrationnelle de complexes de l'acide aminométhylphosphonique avec  $2n^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  (223).

La principale conclusion à tirer de cette étude est la prépondérance de l'association groupement phosphonique – métal sur l'association groupement aminé – métal, un chélate étant observé dans le cas de Cu²⁺. Cela réjoint nos observations relatives aux complexes de Ca²⁺ et expliquerait en partie la stabilité anormalement élevée des chélates (NH₂CR¹R²PO₃)Cu: les chaînes R¹, R² provoquent essentiellement une diminution de l'acidité de - PO₃H⁻, donc augmentent le pouvoir coordinant de - PO₃²⁻, cette répercussion sur la stabilité du chélate est d'autant plus importante que la contribution de - PO₃²⁻ y est élevée.

La concordance des interprétations montre l'existence d'une corrélation entre réactivité en solution et structure à l'état solide; nous espérons dans l'avenir pouvoir expliquer ainsi les autres anomalies rencontrées dans notre travail. RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES



Ce travail est consacré à l'étude des propriétés acides et complexantes d'une classe de composés importante tant en biochimie que dans certains traitements industriels: les acides phosphoniques et aminophosphoniques. Il a nécessité l'élaboration préalable d'un certain nombre de programmes de traitement des données potentiométriques pour la détermination précise d'un maximum de grandeurs physiques.

Pour interpréter rigoureusement les neutralisations de mélanges de protolytes suivies par pHmétrie, une expression générale du volume de réactif ajouté en fonction des variables expérimentales est établie: outre les constantes d'acidité, cette équation tient compte de toutes les concentrations des espèces initiales ou introduites par le réactif et des caractéristiques de la chaîne de mesure (pente des électrodes, décalage d'origine, potentiels de jonction). La détermination simultanée de l'ensemble ou d'une partie de ces variables s'effectue par affinement par moindres carrés en utilisant la totalité des données expérimentales. Une pondération adéquate prend en considération les erreurs instrumentales sur le potentiel et sur le volume.

Etant donnée sa forme très élaborée, les avantages de ce programme sur les méthodes existantes sont manifestes: - Les solutions de certains de nos acides doivent être préparées par pesée de faibles quantités de produit immédiatement avant emploi: la détermination précise de leur concentration est alors impérative.

- Les impuretés provenant de la préparation des composés ainsi que les écarts à la composition formelle sont parfois inévitables: la faculté de pouvoir déterminer néanmoins les constantes d'acidité exactes de l'espèce prédominante est très appréciable.

- La présence de carbonate dans les réactifs basiques est trop souvent négligée ou passée sous silence. Différents moyens sont proposés pour en tenir compte: le plus favorable consiste à travailler en enceinte fermée. Cette technique, inédite, devrait supplanter l'utilisation d'un courant d'azote au cours des manipulations. Les équations introduites sont généralisables aux autres réactions de partage.

- Les caractéristiques de la chaîne de mesure -qui peuvent être considérées comme des défauts d'étalonnage- étant compensées par le calcul, ce programme se prête bien à l'automatisation des dosages et aussi aux neutralisations en milieu non aqueux.

- Enfin, dans notre cas, la possibilité de connaître précisément, sans risque d'erreurs systématiques, les solutions de composés complexants (constantes, concentration totale, impuretés) en fait une première étape de choix pour les études complexation.

Jusqu'ici, fort rares étaient les méthodes potentiométriques rigoureuses de recherche des formules des complexes. La méthode générale proposée détecte les espèces mixtes protonées  $M_{q \ j \ p}$  en utilisant une série de courbes de neutralisation de mélanges des constituants en proportions variables. Les programmes mis au point déterminent, en tout point, sans aucune hypothèse initiale:

- les concentrations libres en cation et en coordinat,

- la composition moyenne des complexes.

Il y est joint un calcul des constantes de stabilité approchées qui servent alors de données d'entrée au programme d'affinement.

Le succès de cette méthode dépend du soin apporté aux calculs intermédiaires où interviennent des interpolations, dérivations et intégrations de fonctions non explicites. Ces étapes ont été programmées et testées à l'aide d'un exemple simulé afin de choisir la technique numérique la mieux adaptée.

- 256 -

Bien évidemment, cette méthode, appliquée dans notre travail à la pHmétrie, est généralisable à toute particule autre que H⁺ à la seule condition que sa concentration libre soit reliée à un potentiel d'électrode.

Le programme d'affinement par moindres carrés des constantes de stabilité des complexes est basé sur des principes semblables à ceux mis en oeuvre pour les protolytes; un système d'équations très générales est établi en tenant compte de tous les paramètres influants. Les points les plus originaux sont:

- la prise en considération du carbonate présent dans la base titrante, des impuretés totalement dissociées et des caractéristiques des chaînes de mesure

- le traitement simultané des données relatives à différents mélanges complexant - ion métallique est amélioré en divisant les paramètres en deux classes: ceux communs à toutes les courbes (constantes) et ceux spécifiques à chacune d'entre-elles (concentrations, chaîne de mesure). Les erreurs systématiques sont ainsi compensées, la recherche des espèces mineures étant alors facilitée.

La reproductibilité des constantes calculées est excellente.

Cette chaîne de programmes est parfaitement adaptée à la détermination des caractéristiques des molécules complexantes. De plus, elle doit trouver des applications importantes en analytique. En particulier, elle se révèle précieuse pour la résolution de mélanges d'acides dont la courbe de neutralisation ne présente pas de points équivalents. Des moyens sont d'ailleurs proposés pour discriminer la force des acides (réactions de partage, introduction d'un cation présentant une affinité sélective...), son élargissement à d'autres types de dosages (oxydo-réduction, électrodes spécifiques, mélange de cations...) est facilement envisageable.

Malheureusement, les limitations actuelles de ces programmes sont d'ordre purement opératoire : le relevé "manuel" des points expérimentaux, la transcription sur cartes puis le traitement sur ordinateur extérieur alourdissent leur mise en oeuvre. Les améliorations que nous pensons y apporter concernent donc la commande de l'appareillage, la saisie des données puis leur exploitation immédiate à l'aide d'un microcalculateur. L'ensemble constituerait alors une chaîne de titrage automatisée particulièrement performante.

- 257 -

L'étude des dissociations et des complexes des acides phosphoniques  $RPO_{3}H_{2}$ , où R comporte différents substituants, et des acides aminophosphoniques  $R^{1}R^{2}NHCR^{3}R^{4}(CH_{2})_{n}PO_{3}H^{-}$  a été réalisée grace à cette chaîne de programmes. Au total vingt-quatre acides sont envisagés, seize d'entre eux ont dû être préparés au laboratoire (essentiellement les  $X - c - PO_{3}H_{2}$  et  $R^{1}R^{2}NHCH_{2}PO_{3}H^{-}$ . Les valeurs des constantes obtenues permettent de tirer différentes conclusions.

Les acides phosphoniques ont des dissociations séparées. L'acidité des composés du type  $\text{RPO}_3\text{H}_2$  dépend directement du pouvoir inducteur du radical R. La loi de TAFT est vérifiée dans la majorité des cas; les anomalies  $(\text{CI}_3\text{CPO}_3\text{H}_2,$  $(\text{CI}_2\text{CHPO}_3\text{H}_2)$  rencontrées dans cette série s'expliquent par la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires. La dissociation du groupement -  $\text{PO}_3\text{H}_2$  des acides aminophosphoniques, initialement présents à l'état d'ions dipolaires, est plus aisée que celle des précédents: l'apparition de liaison hydrogène intramoléculaire entre les groupements ammonium et phosphonique exalte l'acidité. L'examen des résultats semble indiquer que c'est avec l'acide amino-2 éthylphosphonique que cette liaison est la plus forte. Les phénomènes de solvation sont importants et modifient le comportement des acides  $\vec{NH}_3\text{CR}^3\text{R}^4\text{PO}_3\text{H}^-$ . La dissociation du groupement -  $\vec{N}\text{HR}^1\text{R}^2$  semble dépendre directement du pouvoir inducteur des radicaux.

En ce qui concerne les complexes, leur stabilité est fonction de la nature du cation et suit l'ordre de IRVING et WILLIAMS:

(Ba < Sr < Ca < Mg) < Co  $\lesssim$  Ni < Cu > Zn

Les espèces où le seul groupement  $-PO_3^{2-}$  est donneur sont nettement moins stables que celles où la fonction amine intervient.

Le groupement  $-PO_3^{2-}$  forme des complexes de stabilité inversement proportionnelle à son acidité. Echappent à cette règle:

- les complexes de HOCH₂PO₃H₂ qui sont plus stables que prévu,

- le groupement -  $PO_3^{2-}$  des acides aminophosphoniques qui est légèrement moins complexant, excepté dans  $NH_3CR^3R^4PO_3^{2-}$ .

Les coordinats aminophosphonates  $R^1R^2NCR^3R^4(CH_2)_nPO_3^{2-}$  forment des chélates. L'augmentation de la basicité des  $NH_3CR^3R^4PO_3H^-$  avec l'allongement des chaînes  $R^3$ ,  $R^4$  amplifie considérablement la stabilité des complexes de Cu²⁺; celle-ci est particulièrement sensible à l'encombrement stérique sur l'azote. Dans la série des composés  $\omega$ -aminés c'est l'acide  $NH_3CH_2CH_2PO_3H^-$  qui forme les

- 258 -

chélates les plus stables, en relation avec la formation d'un cycle à six chaînons, ce qui constitue une différence importante avec les acides aminocarboxyliques. Or, dans le règne naturel ce sont essentiellement des acides  $\beta$ -aminophosphoniques qui ont été découverts, semblant indiquer que leur pouvoir complexant joue un rôle notable car leurs homologues de la série des phosphates sont moins stables. D'ailleurs cette position en  $\beta$  semble conférer des propriétés particulières. Ainsi, BrCH₂CH₂PO₃H₂ s'hydrolyse facilement alors que cette réaction est très difficile avec les acides halogénés XCH₂PO₃H₂ (X = Cl,Br,I).

Une légère augmentation du pouvoir complexant est observée lorsque l'on passe des complexes des acides aminocarboxyliques à leurs équivalents phosphoniques.

Les observations relatives à ces acides phosphonqiues simples s'extrapolent aux acides polyphosphoniques comportant les mêmes motifs. Ainsi, le regain de stabilité constaté pour les acides  ${}^{N}H_{3}CR^{3}R^{4}PO_{3}H^{-}$  et HOCH₂PO₃H₂ se retrouve chez les polyphosphoniques correspondants... Outre son intérêt descriptif, ce travail montre donc qu'il est possible, par l'étude de molécules simples, d'orienter le choix ou la fabrication de molécules plus performantes contenant plusieurs de ces motifs élémentaires. Entre autres exemples, il a été Vu que le passage des RPO₃H₂ aux acides aminophosphoniques ne se traduit pas par un accroissement notable de la stabilité des complexes de Ca²⁺; dans les applications où seule la fixation de Ca²⁺ est recherchée il serait donc rentable d'employer des acides polyphosphoniques plutôt que des polyaminopolyphosphonates; par contre, leurs propriétés seraient améliorées en greffant sur les chaînes alkyles de ces molécules des groupements hydroxyles...

Nos hypothèses concernant l'extrapolation aux polyacides sont actuellement en cours de vérification au laboratoire. De plus, il est envisagé de procéder à une étude structurale des acides, de leurs sels et de leurs complexes pour tenter d'expliquer certaines des anomalies relevées dans l'étude de leurs propriétés en solution.

- 259 -



BIBLIOGRAPHIE

(A1). M.HORIGUCHI et M.KANDATSU, Nature, 1959, 184, 901

M.HORIGUCHI et M.KANDATSU, Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, 1960, 24, 565

(A2). J.S.KITTREDGE et R.R.HUGHES, Biochemistry, 1964, 3, 991

(A3). J.S.KITTREDGE, A.F.ISBELL et R.R.HUGHES, Biochemistry, 1967, 6, 289

(A4). H.HORIGUCHI, Nippon Nogei Kagaku Kaishi, 1966, 40, R25
J.S.KITTREDGE, Univ. Microfilms, n°65-213; Dissertation Abstr., 1966, 26(8), 4213
L.D.QUIN, Top. Phosphorus Chem., 1967, 4, 23
F.GEIKE, Naturw. Rdsch., 1971, 24, 335

(A5). E.NEUZIL et A.CASSAIGNE, Bull. Soc. Chim., 1967, 10, 3994
B.L.ROOP et W.E.ROOP, Anal. Biochem., 1968, 25, 260
L.LEPRI, P.G.DESIDERI et V.COAS, J. Chromatogr., 1970, 52, 421
D.J.HARVEY et M.G.HORNING, J. Chromatogr., 1973, 79, 65
L.LEPRI, P.G.DESIDERI et V.COAS, J. Chromatogr., 1974, 95, 113

- (A6). B.DUPUY et C.CARRIGOU-LAGRANGE, J. Chim. Phys., 1968, 65, 632
   C.CARRIGOU-LAGRANGE et C.DESTRADE, J. Chim. Phys., 1970, 67, 1646
- (A7). E.NEUZIL et M.LABADIE, Colloque sur les composés organiques du phosphore, 1965, C.N.R.S., Paris, 1966, 349
- (A8). E.ROBERTS, D.G.SIMONSEN, M.HORIGUCHI et J.S.KITTREDGE, Science, 1968, 159, 886
   A.CASSAIGNE, A.M.LACOSTE et E.NEUZIL, Biochim. Biophys. Acta, 1971, 252, 506

(A9) M.DARRIET, J.DARRIET, A.CASSAIGNE et E.NEUZIL, Acta Cryst., 1975, B31, 469

(A10) Y.OKAYA, Acta Cryst., 1966, 20, 712

(A11). V.JAGODIC et D.GRDENIC; J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26, 1103
 V.JAGODIC et M.J.HERAK, J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 1323
 V. JAGODIC et M.J.HERAK, J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33, 2641

(A12). C.HEITNER-WIRGUIN et J.KENDLER, J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33, 3119

(A13). R.PRIBIL et V.VESELEY, Talanta, 1967, 14, 591

(A14). R.P.CARTER, R.L.CARROLL et R.R.IRANI, Inorg. Chem., 1967, 6, 939
N.M.DYATLOVA, V.V.MEDYNTSEV, T.Ya.MEDVED et M.I.KABACHNIK, Zh. Obshch. Khim., 1968, 38, 1065
N.M.DYATLOVA, V.V.MEDYNTSEV, T.M.BALASHOVA, T.Ya.MEDVED et M.I.KABACHNIK, Zh. Obshch. Khim., 1969, 39, 329
D.GIRON-FOREST, G.DUC et G.THOMAS, C. R. Acad. Sci, 1971, 272C, 1022
A.A.ELESIN, A.A.ZAITSEV, N.A.IVANOVICH, V.A.KARASEVA et G.N.YAKOVLEV, Radiokhimiya, 1972, 14, 546

- 1. T.ANFALT et D.JAGNER, Anal. Chim. Acta, 1971, 57, 165
- 2. A.VERBERT, Thèse de 3ème cycle, Lille, 1973

3. G.NOWOGROCKI, J.CANONNE et M.WOZNIAK, Bull. Soc. Chim., 1976, 5

4. G.NOWOGROCKI, J.CANONNE et M.WOZNIAK, Bull. Soc. Chim., 1976, 1369

5. A.ALBERT et E.P.SERJEANT, Ionization constants of acids and bases, Methuen, Londres, 1962

6. R.F.COOKSON, Chem. Rev., 1974, 74, 5

7. R.PHAN-TAN-LUU, J.M.SURZUR, J.METZGER, J.P.AUNE et C.DUPUY, Bull. Soc. Chim., 1967, 3274

- 8. A.BINDER et S.EBEL, Z. Anal. Chem., 1975, 274, 359
- 9. L.Z.BENET et J.E.GOYAN, J. Pharm. Sci., 1967, 56, 665
- 10. T.N.BRIGGS et J.E.STUEHR, Anal. Chem., 1974, 46, 1517

11. A.IVASKA, Thèse, Abo, 1975

12. G.GRAN, Acta Chem. Scand., 1950, 4, 559

G.GRAN, Analyst, 1952, 77, 661

13. F.AUERBACH et E.SMOLCZYK, Z. Phys. Chem., 1924, 110, 65

14. A.FRISQUE et V.W.MELOCHE, Anal. Chem., 1954, 26, 468

15. F.INGMAN et E.STILL, Talanta, 1966, 13, 1431

16. C.Mc CALLUM et D.MIDGLEY Anal. Chim. Acta, 1975, 78, 171

17. N.PURDIE, M.B.TOMSON et G.K.COOK, Anal. Chem., 1972, 44, 1525

18. F.INGMAN, A.JOHANSSON, S.JOHANSSON et R.KARLSSON, Anal. Chim. Acta, 1973, 64, 113

19. D.M.BARRY et L.MEITES, Anal. Chim. Acta, 1974, 68, 435

D.M.BARRY, L.MEITES et B.H.CAMPBELL, Anal. Chim. Acta, 1974, 59, 143

20. H.S.ROSSOTTI, Chemical applications of potentiometry, Van Nostrand, Londres, 1969

- 264 -

21. G.BIEDERMANN et L.G.SILLEN, Ark. Kemi, 1953, 5, 425 22. W.A.E.McBRYDE, Analyst, 1969, 94, 337 W.A.E.McBRYDE, Analyst, 1971, 96, 739 23. H.M.IRVING, M.G.MILES et L.D.PETTIT, Anal. Chim. Acta, 1967, 38, 475 24. G.CARPENI, E.BOITARD, R.PILARD, S.POIZE et N.SABIANI, J. Chim. Phys., 1972, 69, 1445 25. C.ROSSI et S.COMBET, C. R. Acad. Sci., 1972, 274C, 120 26. V.V.TSIBANOV, I.O.BOGATYREV et K.B.ZABORENKO, Zh. Fiz. Khim., 1974, 48, 1613 27. J.J.KANKARE, Anal. Chem., 1973, 45, 1877 28. M.BOS et W.LENGTON, Anal. Chim. Acta, 1973, 76, 149 29. L.MONSTED et O.MONSTED, Acta Chem. Scand., 1976, A 30, 203 30. F.J.C.ROSSOTTI, H.S.ROSSOTTI et R.J.WHEWELL, J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33, 2051 31. C.N.CHILDS, P.S.HALLMAN et D.D.PERRIN, Talanta, 1969, 16, 1119 32. P.BRAUNER, L.G.SILLEN et R.WHITEKER, Ark. Kemi, 1969, 31, 365 33. G.BALDWIN et L.G.SILLEN, Ark. Kemi, 1969, 31, 391 34. L.MEITES et D.M. BARRY, Talanta, 1973, 20, 1173 35. E.J.KING, Acid-base equilibria, Pergamon Press, Oxford, 1965 36. H. Von HALBAN et J. BRULL, Helv. Chim. Acta, 1944, 27, 1719 37. G.TRIDOT, J.NICOLE et M.WOZNIAK, Chim. Anal., 1970, 52, 1235 38. F.J.C.ROSSOTTI et H.ROSSOTTI, The determination of stability constants, Mc Graw-Hill, New-York, 1961 39. A.M.CORRIE, G.K.R.MAKAR, M.L.D.TOUCHE et D.R.WILLIAMS, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 2, 105 40. N.INGRI, W.KAKOLOWICZ, L.G.SILLEN et B.WARNQVIST, Talanta, 1967, 14, 1261 41. D.N. HUME, Proceedings of the 3rd symposium on coordination chemistry, Hongrie, 1970, Akademiai Kiado, Budapest, 1971, 2, 29 42. A.M.BOND, Coord. Chem. Rev., 1971, 6, 377 43. B.HEDSTRÖM, Ark. Kemi, 1953, 6 (1), 1 44. B.HEDSTRÖM, Acta Chem. Scand., 1955, 9, 613 45. J.LEFEBVRE, J. Chim. Phys., 1957, 54, 553 46. L.G.SILLEN, Acta Chem. Scand., 1961, 15, 1981 47. L.G.SILLEN, Amer. Chem. Soc. Monogr., 1971, Nº 168, (Coord. Chem. Vol.), 491 48. N.INGRI, G.LAGERSTRÖM, M.FRYDMAN, L.G.SILLEN, Acta Chem. Scand., 1957, 11, 1034 49. N.INGRI, Acta Chem. Scand., 1962, 16, 439 50. Y.SASAKI, L.G.SILLEN, Ark. Kemi, 1968, 29, 253 51. R.ÖSTERBERG, Thèse, Göteborg, 1966 52. R.ÖSTERBERG, J. Biol. Chem., 1968, 243, 3038 53. R.ÖSTERBERG, Acta Chem. Scand., 1965, 19, 1445 54. R.ÖSTERBERG, Ark. Kemi, 1966, 25, 177 55. K.VADASDI, J. Phys. Chem., 1974, 78, 816 56. B.SARKAR et T.P.A.KRUCK, Canad. J. Chem., 1973, 51, 3541 57. F.BERTIN, Thèse, Lyon, 1970 58. P.SOUCHAY, Ions minéraux condensés, Masson, Paris, 1969 59. M.CADIOT-SMITH, J. Chim. Phys., 1963, 60, 957 60. R.P.MARTIN et R.A.PARIS, Bull. Soc. Chim., 1963, 570 61. R.ÖSTERBERG, Acta Chem. Scand., 1960, 14, 471 62. R.ÖSTERBERG, Acta Chem. Scand., 1962, 16, 2434 63. R.ÖSTERBERG et B.SJÖBERG, J. Inorg. Nucl. Chem., 1975, 37, 815 64. L.C.Van POUCKE, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1972 65. W.A.E. McBRYDE, Canad. J. Chem., 1973, 51, 3572 66. M.WOZNIAK, J.NICOLE et G.TRIDOT, Chim. Anal., 1971, 53, 512 67. M.WOZNIAK, J.NICOLE et G.TRIDOT, Chim. Anal., 1972, 54, 147 68. M.WOZNIAK, J.NICOLE et G.TRIDOT, Analusis, 1972, 1, 498 69. M.WOZNIAK, J.NICOLE et G.TRIDOT, Bull. Soc. Chim., 1972, 11, 4445 70. G.NOWOGROCKI, Programme non publié 71. R.P.HENRY, J.E.PRUE et F.J.C.ROSSOTTI et R.J.WHEWELL, Chem. Comm., 1971, 868 72. H.S.ROSSOTTI, Talanta, 1974, 21, 809 73. R.ÖSTERBERG, Ark. Kemi, 1959, 13, 393 74. R.P.MARTIN, Rev. Pure and Appl. Chem., 1969, 19, 171 75. H.C.FREEMAN et R.P.MARTIN, J. Biol. Chem., 1969, 244, 4823 76. F.ACHENZA, Ann. Chim. (Italie), 1958, 48, 565 77. F.ACHENZA, Ann. Chim. (Italie), 1964, 54, 240

78. L.G.SILLEN et A.E.MARTELL, Stability constants, The chemical society, Special publication Nº 17, Londres 1964 L.G.SILLEN et A.E.MARTELL, Stability constants, The chemical society, Special publication N°25, Londres 1971 79. W.D.MAXON et M.J.JOHNSON, Anal. Chem., 1952, 24, 1541 80. P.E.TOREN et B.J.HEINRICH, Anal. Chem., 1957, 29, 1854 81. J.P.LODGE, E.R.FRANK et J.FERGUSON, Anal. Chem., 1962, 34, 702 82. J.SEVERINGHAUS et A.F.BRADLEY, J. Appl. Phys., 1958, 13, 515 83. M.WOZNIAK et G.NOWOGROCKI, Bull. Soc. Chim., 1974, 435 84. G.DUC, F.BERTIN et G.THOMAS-DAVID, Bull. Soc. Chem., 1975, 495 85. L.G.SILLEN, Acta Chem. Scand., 1962, 16, 159 86. L.G.SILLEN, Acta Chem. Scand., 1964, 18, 1085 87. N.INGRI et L.G.SILLEN, Ark. Kemi, 1964, 23, 97 88. L.G.SILLEN et B.WARNQVIST, Ark. Kemi, 1969, 31, 315 89. L.G.SILLEN et B.WARNQVIST, Ark. Kemi, 1969, 31, 341 90. R.ARNEK, L.G.SILLEN et O.WAHLBERG, Ark. Kemi, 1969, 31, 353 9). L.G.SILLEN et B.WARNQVIST, Ark. Kemi, 1969, 31, 377 92. D.H.LIEM, Acta Chem. Scand., 1971, 25, 1521 93. R.S.TOBIAS et M.YASUDA, Inorg. Chem., 1963, 2, 1307 94. A.DEI, P.PAOLETTI et A.VACCA, Inorg. Chem., 1968, 7, 865 95. R.P.MARTIN et M.BLANC, Bull. Soc. Chim., 1969, 1866 96. R.P.MARTIN et J.P.SCHARFF, C. R. Acad. Sci., 1973, 277, 1339 97. D.D.PERRIN et I.G.SAYCE, J. Chem. Soc., 1967, A, 82 98. D.D.PERRIN et I.G.SAYCE, J. Chem. Soc., 1968, A, 53 99. D.D.PERRIN, I.G.SAYCE et V.S.SHARMA, J. Chem. Soc., 1967, A, 1755 100. I.G.SAYCE, Talanta, 1968, 15, 1397 101. I.NAGYPAL, Acta Chim. Sci. Hungar, 1974, 82, 29 102. T.KADEN et A.ZUBERBUHLER, Talanta, 1971, 18, 61 103. A.SABATINI, A.VACCA et P.GANS, Talanta, 1974, 21, 53 104. A.SABATINI et A.VACCA, J. Chem. Soc., Dalton, 1972, 1693 105. H.G.MENDELBAUM, F.MADAULE et M.DESGRANGES, Bull. Soc. Chim., 1973, 1619 106. W.E.WENTWORTH, J. Chem. Educ., 1965, 42, 96 107. J.P.CLAY, J. Org. Chem., 1951, 16, 892 108. A.M.KINNEAR et E.A.PERREN, J. Chem. Soc., 1952, 3437 109. G.JONAS et R.SCHLIEBS, Naturwissenschaften, 1969, 56, 637 110. A.Ya.YAKUBOVICH, V.A.GINSBURG et S.P.MAKAROV, Dok1. Akad. Nauk S.S.S.R., 1950, 71, 303 111. G.SCHWARZENBACH, H.AVKERMANN et P.RUCKSTUHL, Helv. Chim. Acta, 1949, 32, 1175 112. P.C.CROFTS et G.M.KOSOLAPOFF, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 5738 113. D.VOIGT et F.GALLAIS, Inorganic Synthesis, 1953, IV, 55 114. H.J.EMELEUS, R.N.HASZELDINE et RAM CHAND PAUL, J. Chem. Soc., 1955, 563 115. G.M.KOSOLAPOFF, Organophosphorus compounds, 22me édition, John Wiley, New-York, 1958 116. P.C.CROFTS et G.M.KOSOLAPOFF, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 3379 117. G.M.KOSOLAPOFF, J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 1002 118. H.J.PAGE, J. Chem. Soc., 1912, 101, 423 119. D.PITRE et E.B.GRABITZ, J. Prakt. Chem., 1966, 32, 317 120. M. I.KABACHNIK et T.Ya.MEDVED, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk, 1950, 635 121. M.I.KABACHNIK et T.Ya.MEDVED, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel, Khim. Nauk, 1951, 95 122. G.M.KOSOLAPOFF, J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 2112 123. J.S.KITTREDGE, A.F.ISBELL et R.R.HUGHES, Biochemistry, 1967, 6, 289 124. F.C.BERSWORTH, USP, 2599, 807, 1952 125. S.G.WESTERBACK et A.E.MARTELL, Nature, 1956, 178, 321 126. C.V.BANKS et R.E.YERICK, Anal. Chem. Acta, 1959, 20, 301 127. E.UHLIG et W.ACHILLES, Z. Chem., 1965, 5, 109 128. V.CHAVANE, C. R. Acad. Sci., 1947, 224, 406 129. V.CHAVANE, Bull. Soc. Chim., 1948, 774 130. V.CHAVANE, Ann. Chim., 1949, 4, 352 131. A.CARAYON-GENTIL, P.SAVIGNAC, NGUYEN THANH THUONG et P.CHABRIER, Bull. Soc. Chim. Biol., 1967, 49, 873 132. J.FINKELSTEIN, J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 2397 133. J.RACHON, C.WASIELEWSKI et A.SOBCZAK, Z. Chem., 1974, 14, 152 134. J.BARYCKI, P.MMSTALERZ et M.SOROKA, Tetrahedron Lett., 1970, 36, 3147 135. M.I.KABACHNIK et T.Ya.MEDVED, Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R., 1952, 83, 689

136. T.Ya.MEDVED et M.I.KABACHNIK, Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R., 1952, 84, 717 137. M.I.KABACHNIK et T.Ya.MEDVED, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1953, 868 138. T.Ya MEDVED et M.I.KABACHNIK, Izvest; Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1954, 314 139. M.E.CHALMERS et G.M.KOSOLAPOFF, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 5278 140. E.K.FIELDS, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 1528 141. A.N.PUDOVIK, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1952, 83, 865 142. A.N.PUDOVIK et M.V.KORCHEMKINA, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1952, 940 143. M.I.KABACHNIK, T.Ya.MEDVED, G.K.KOZLOVA, V.S.BALABUKHA, M.M.SENYAVIN et L.I.TIKHONOVA, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1958, 1070 144. M.I.KABACHNIK, T.Ya.MEDVED, G.K.KOZLOVA, V.S.BALABUKHA, S.A.MIRONOVA et L.I.TIKHONOVA, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk, 1960, 651 145. K.MOEDRITZER et R.R.IRANI, J. Org. Chem., 1966, 31, 1603 146. N.KREUTZKAMP et G.CORDES, Ann. Chem., 1959, 623, 103 147. H.HOFFMANN et H.FOERSTER, Monatsh. Chem., 1968, 99, 380 148. D.GIRON-FOREST, Thèse, Lyon, 1970 149. K.HORIUCHI, Y. OKAMOTO et H.SAKURAI, Kogyo Kagaku Zasshi, 1968, 71, 608 150. R.TYKA, Tetrahedron Lett., 1970, 9, 677 151. K.MOEDRITZER, Synthesis in Inorg. and Metal-org. Chem., 1972, 2, 317 152. J.R.CHAMBERS et A.F.ISBELL, J. Org. Chem., 1964, 29, 832 153. J.P.BERRY, A.F.ISBELL et G.E.HUNT, J. Org. Chem., 1972, 37, 4396 154. A.F.ISBELL, J.P.BERRY et L.W.TANSEY, J. Org. Chem., 1972, 37, 4399 155. G.M.KOSOLAPOFF, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 1283 156. K.D.BERLIN, R.T.CLAUNCH et E.T.GAUDY, J. Org. Chem., 1968, 33, 3090 157. K.D.BERLIN, N.K.ROY, R.T.CLAUNCH et D.BUDE, J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 4494 158. M.V.LAZAREVA, V.V.PEREKALIN et T.A.MASTRYUKOVA, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim., 1973, 1382 159. T.A. MASTRYUKOVA, M.V. LAZAREVA et V.V. PEREKALIN, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim. 1971, 1353 160. R.BRADEN, U.HENDRICKS, G.OERTEL, R.SCHLIEBS, Ger. Offen., z 032 712, 1972 161. M.ENGELMANN et J.PIKL, U.S.Patent, 2304 156, 1942 162. J.PIKL, U.S.Patent, 2328 358 163. B.L.ROOP et W.E.ROOP, Anal. Biochem., 1968, 25, 260 164., L.JOHANSSON, Acta, Chem. Scand., 1975, A 29, 365 165. G.TRIDOT, J.NICOLE et M.WOZNIAK, Chim. Anal., 1970, 52, 265 166. N.M. DYATLOVA, V.V. MEDYNTSEV, T.Ya. MEDVED et M.I. KABACHNIK, Zh. Obshch. Khim., 1968, 38, 1065 167. A.A.ELESIN, A.A.ZAITSEV, N.A.IVANOVICH, V.A.KARASEVA et G.N.YAKOVLEV, Radiokhimiya, 1972, 14, 546 168. P.NYLEN, Dissertation, Uppsala, 1930 169. P.RUMPF et V.CHAVANNE, C. R. Acad. Sci., 1947, 224, 919 170. F.W.BENNETT, H.J.EMELEUS et R.N.HASZELDINE, J. Chem. Soc., 1954, 3598 171. A.A.ELESIN, A.A.ZAITSEV, S.S.KAZAKOVA et G.N.YAKOVLEV, Radiokhimiya, 1972, 14, 541 172. P.E.IVANOV et T.J.KARPOVA, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim., 1964, 7, 1230 173. G.BRUN et G.JOURDAN, C. R. Acad. Sci., 1972, 275, 821 174. N.M. DYATLOVA, B.V. ZHADANOV, V.V. MEDYNTSEV et Z.I.TSAVERA, Tr. Vses. Nauch.-Issled. Inst. Khim. Reaktivov. Osobo Chist. Khim. Veshchestv., 1969, 31, 400 175. A.A.ELESIN, I.A.LEBEDEV, E.M.PISKUNOV et G.N.YAKOVLEV, Radiokhimiya, 1967, 9, 161 176. A.V.SERDYUKOVA, A.N.LAZAREV, G.M.BARANOV et V.V.PEREKALIN, Zh. Neorg. Khim., 1975, 20, 536 177. N.M. DYATLOVA, V.V. MEDYNTSEV, T.M. BALASHOVA, T.Ta. MEDVED at N.I. KABACHNIK, Zh. Obshch. Khim., 1969, 39, 329 178. L.P.HAMMETT, Chem. Rev., 1935, 17, 125 179. L.P.HAMMETT, J. Am. Chem. Soc., 1937, 59, 96 180. L.P.HAMMETT, Physicel organic chemistry, Mc Graw-Hill, New-York, 1940 181. H.H.JAFFE, Chem. Rev., 1953, 53, 191 182. P.R.WELLS, Chem. Rev., 1962, 62, 171 183. R.W.TAFT, Steric effects in organic chemistry, ed. M.S. Newman, Wiley, New-York, 1956, Chapitre 13 184. J.SHORTER, Quart. Rev. Chem. Soc., 1970, 24, 433 185. D.J.MARTIN, C.E.GRIFFIN, J. Organometal. Chem., 1964, 1, 292 186. M. CHARTON, J. Org. Chem., 1969, 34, 1877 187. R.J. GRABENSTETTER, O.T. QUIMBY et T.J. FLAUTT, J. Phys. Chem., 1967, 13, 4194 188. H.H.JAFFE, L.D.FREEDMAN et G.O.DOAK, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 2908 189. H.H.JAFFE, L.D.FREEDMAN et G.O.DOAK, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 1548 190. M.I.KABACHNIK, Z. Chem., 1961, 1, 289

### - 267 -

191. M. CHARTON, J. Org. Chem., 1964, 29, 1222 192. J.CLARK et D.D.PERRIN, Quart. Rev. Chem. Soc., 1964, 18, 295 193. H. IRVING et R.J.P. WILLIAMS, J. Chem. Soc., 1953, 3192 194. MONK, Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 297 195. H.IRVING, R.J.P.WILLIAMS, D.J.FERRETT et A.E.WILLIAMS, J. Chem. Soc., 1954, 3494 196. Y.IITAKA, Acta Cryst., 1961, 14, 1 197. Y.OKAYA, Acta Cryst., 1966, 20, 712 198. M. DARRIET, J. DARRIET, A. CASSAIGNE et E. NEUZIL, Acta Cryst., 1975, B31, 469 199. H.IRVING et L.D.PETTIT, J. Chem. Soc., 1963, 1546 200. R.P.CARTER, R.L.CARROLL et R.R.IRANI, Inorg. Chem., 1967, 6, 939 201. G.SCHWARZENBACH, G.ANDEREGG, W.SCHNEIDER et H.SENN, Helv. Chim. Acta, 1955, 38, 1147 202. T.MOELLER et R.FERRUS, Inorg. Chem., 1962, 1, 55 203. R.P.CARTER, M.M.CRUTCHFIELD et R.R.IRANI, Inorg. Chem., 1967, 6, 943 204. S.WESTERBACH, K.S.RAJAN et A.E.MARTELL, J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 2567 205. M.I.KABACHNIK, I.M. DYATLOVA, T.Ya.MEDVED, Yu.F.BELUGIN et V.V.SIDORENKO, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1967, 175, 351 206. H.S.HENDRICKSON, Anal. Chem., 1967, 39, 998 207. S.S.MOROZOVA, L.V.NIKITINA, N.M.DYATLOVA et G.V.SEREBRYAKOVA, Zh. Obshch. Khim., 1975, 20, 413 208. L.I.TIKHONOVA, Radiokhimiya, 1970, 12, 519 209. M.I.KABACHNIK et T.Ya.MEDVED, Osterr. Chem. Zeit., 1965, 66, 175 210. R.J.MOTEKAITIS, I.MURASE et A.E.MARTELL, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1971, 7, 1103 211. R.J.GRABENSTETTER et W.A.CILLEY, J. Phys. Chem., 1971, 75, 676 212. H.WADA et Q.FERNANDO, Anal. Chem., 1971, 43, 751 213. D.GIRON-FOREST et G.THOMAS, Bull. Soc. Chim., 1972(1), 390 214. L.MAIER, Chimie organique du phsophore, Colloq. Nat. C.N.R.S., Paris, 1970, Nº 182, p.47 215. M.I.KABACHNIK, R.P.LASTOVSKII, T.Ya.MEDVED, V.V.MEDYNTSEV, I.D.KOLPAKOVA, N.M.DYATLOVA, Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R. 1967, 177, 582 216. K.B.YATSIMIRSKII et V.P.VASIL'EV, Instability constants of complex compounds, Van Nostrand, Princeton, 1960 217. M. DARRIET, P. FENOT, A. CASSAIGNE et E. NEUZIL, J. Chromatogr., 1973, 77, 239 218. G.KORTUM, W.VOGEL et K.ANDRUSSOW, "Dissociation constants of organic acids in aqueous solutions", Butterworths, Londres, 1961 219. T.C.MYERS et A.O.JIBRIL, J. Org. Chem., 1957, 22, 180 220. A.G.MENKE et F.WALMSLEY, Inorg. Chim. Acta, 1976, 17, 193 221. B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, H. SZYSZUK, A. ANTONOW, M. RATAJCZAK et R. TYKA, Univ. Adama Mickiewicza Poznaniu, Wydz. Mat., Fiz. Chem., (Pr.), Ser. Fiz., 1975, 19, 215

222. M.A.BUSCH et D.E.PENNINGTON, Inorg. Chem., 1976, 15, 1940

223. P.FENOT, J.DARRIET, C.GARRIGOU-LAGRANGE et A.CASSAIGNE, Communication personnelle



# TABLE DES MATIERES

PRINCIPAU	X SYMBOLES	1
INTRODUCT	ION	5-
CHAPITRE	I. EXPLOITATION DES COURBES DE NEUTRALISATION DES	
	PROTOLYTES	11
	1. Eléments théoriques	17
	1.1. Expression du volume de réactif	17
	1.2. Concentration en H ⁺	19
	1.3. Remarque: Utilisation des constantes mixtes	20
	1.4. Obtention des paramètres inconnus	21
	1.4.a.Calcul de [H]	21
	1.4.b.Affinement par moindres carrés	21
	2. Exemples d'applications	26
	2.1. Eléments théoriques sur les équilibres	
	liquide-gaz: problème de l'acide carbonique	27
	2.1.a. Système fermé	27
	2.1.b. Système ouvert	28
	2.2. Neutralisation en système fermé. Protolyte	
	participant à un équilibre liquide-gaz.	
	Exemple de l'acide carbonique	29
	2.2.a. Partie expérimentale	30
	2.2.b. Résultats	31
	2.3. Neutralisation en système fermé. Dosage d'un	
	mélange d'acides hydroxyméthylphosphonique	· · · ·
	et chlorométhylphosphonique	33
	2.3.a. Partie expérimentale	34
na da Alexandra Alexandra	2.3.b. Résultats	35
	2.3.c. Influence de la pondération sur	
	les résultats	37
	2.3.d. Discussion	40
	2.4. Etudes en système ouvert: influence du carbonate	
	sur les constantes de stabilité des acides	
	N-alkylaminométhylphosphoniques	41

	2.4.a. Partie expérimentale	41
	2.4.b. Résultats et discussion	43
	ANNEXE I. Listing	51
CHAPITRE	II. DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDES MOYENNEMENT FORTS	57
	1. Méthode potentiométrique	61
	1.1. Partie théorique	61
	1.2. Partie expérimentale	62
	1.3. Optimisation	62
	1.4. Résultats	63
	2. Méthode spectrophotométrique	65
	2.1. Partie théorique	65
	2.2. Partie expérimentale	66
	2.3. Résultats	68
- 612		
CHAPITRE	III. METHODE POTENTIOMETRIQUE GENERALE DE CARACTERISATION	
	DES COMPLEXES	71
	1. Equations générales de traitement des données	
1	potentiométriques	77
	1.1. Equation fondamentale	77
	1.2. Calcul des concentrations libres a et m	78
λ.	1.2.a. Fonction auxiliaire F	78
	1.2.b. Fonction auxiliaire G	80
	1.2.c. Fonction auxiliaire G' et F'	81
	1.2.d. Constantes d'intégration	83
	1.2.e. Remarques	84
	1.3. Composition moyenne des complexes	86
	2. Exploitation des formules théoriques	88
	2.1. Obtention de $(C_A, C_B, h, C_U)$ ou $(C_A, C_B, h, F)$	88
	2.2. Organigrammes d'obtention des inconnues	
	a, m, q, j, p	89
	2.2.a. Fonction $F = f(C_A, C_M)_{L}$	89
	2.2.b. Fonction $C_{rr} = f(C_A, C_M)_{h}$	91
	2.3. Cas simplifiés	93
	2.4. Techniques mathématiques	93
	2.4.a. Interpolation	93
	2.4.b. Intégration	94
	2.4.c. Dérivations	95

3. Mise en oeuvre de la méthode	99
3.1. Données expérimentales simulées	99
3.1.a. Courbes de neutralisation	99
3.1.b. Valeurs de comparaison 1	01
3.2. Résultats et précision 1	02
3.2.a. Fomules utilisées 1	02
3.2.b. Concentrations libres m et a 1	02
3.2.c. Composition moyenne des complexes 1	09
4. Constantes de stabilité 1	11
4.1. Calcul des constantes de stabilité par	
résolution d'un système d'équations 1	12
4.2. Affinement des constantes d'intégration	
$a_0, m_0, F_0$ 1	13
4.3. Recherche des espèces mineures 1	14
4.4. Exemple de calcul simplifié des constantes	÷
de stabilité 1	17
5. Influence de la dilution 1	21
6. Résultats et considérations pratiques 1	26
ANNEXE III.1. Exemples de déterminations graphiques	
de constantes de stabilité l	32
ANNEXE III.2. Listing des programmes de calcul des	
concentrations libres a et m l	39
ANNEXE III.3. Listing du programme de calcul de la	
composition moyenne des complexes et des	
constantes de stabilité approximatives	43
ANNEXE III.4. Listing du programme de calcul simplifié	
des constantes de stabilité l	47
CHADITER TH EVELATIAN DES COMPRES DE NEUTRALISATION DES	
DESCRIPTION DES COURSES DE MEDINALISATION DES	51
1 Expression du volume de résetif calcul de la	
concentration en H ⁺	57
2 Traitement mathématique	58
2.1. Détermination de set milibres (méthode	
de Newton-Ranhson)	58
2.2. Affinement des paramètres par la méthode	
des moindres carrés	60

	2.2.a. Rappel du principe des moindres carrés	160
	2.2.b. Mise en oeuvre	161
	2.2.c. Remarques	162
	3. Exemple	165
	3.1. Partie expérimentale	165
	3.2. Neutralisation du protolyte seul	166
4	3.3. Neutralisation du cation seul	166
	3.4. Affinements et recherche des espèces mineures	168
	3.4.a. Influence de la pondération	169
	3.4.b. Calcul des autres paramètres et	
	recherche des erreurs systématiques	170
	3.5. Conclusion	172
	ANNEXE IV. Listing	173
CHAPITRE V.	PREPARATION DES ACIDES PHOSPHONIQUES ET	
	AMINOPHOSPHONIOUES	179
	1. Préparation d'acides phosphoniques à partir des	
	dihalogénures RP(0)X, correspondents	181
	1.1. Préparation des dihalogénures d'acides	
	phosphoniques	181
	1.2. Préparation du dichlorure de l'acide	
	chlorométhylphosphonique	183
	1.3. Préparation des acides phosphoniques	183
	2. Préparations particulières	187
	2.1. Acide trichlorométhylphosphonique	187
	2.2. Acide hydroxyméthylphosphonique	187
	2.3. Acide iodométhylphosphonique	188
	3. Sels d'acides phosphoniques	190
	4. Acides aminoalkylphosphoniques	191
	4.1. Revue bibliographique	191
	4.2. Acides aminophosphoniques RNHCH ₂ PO ₃ H ₂	194
	4.3. Acides aminophosphoniques R ₂ NCH ₂ PO ₂ H ₂	195
	4.4. Acide triméthylammoniumméthylphosphonique	195
	4.5. Purification des acides aminoalkylphosphoniques	195
	4.6. Autres acides aminoalkylphosphoniques	198

CHAPITRE VI. PROPRIETES ACIDES ET COMPLEXANTES DES ACIDES	-
PHOSPHONIQUES ET AMINOPHOSPHONIQUES	201
1. Partie expérimentale	203
1.1. Produits et solutions	203
1.2. Force ionique	204
1.3. Ensemble de mesure	205
1.4. Stratégie expérimentale	205
2. Courbes de neutralisation	209
2.1. Acides seuls	209
2.2. Acides en présence de cations	212
2.3. Précipitations	214
3. Résultats, courbes de répartition	216
4. Discussion	229
4.1. Constantes d'acidité	22 <b>9</b>
4.2. Complexes	237
4.3. Comparaison avec les complexes cuivriques	
des acides aminocarboxyliques	246
4.4. Comparaison avec quelques acides amino-	
phosphonocarboxyliques et diaminophosphoniques	248
4.5. Passage des acides phosphoniques simples aux	
polyphosphoniques	249
4.6. Remarque: comportement en solution et	
structure	25 <b>2</b>
RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES	253

## BIBLIOGRAPHIE

261