

Dosages

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Indicateurs colorés acido-basiques</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Conductimétrie et pH-métrie</b>	<b>4</b>
2.1	Conductimétrie . . . . .	4
2.1.1	Loi de la conductimétrie . . . . .	4
2.1.2	Aspect expérimental . . . . .	5
2.1.3	Allure des courbes . . . . .	5
2.2	pH-métrie . . . . .	7
2.2.1	Points caractéristiques . . . . .	7
2.2.2	Réalisation pratique : potentiométrie . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Potentiométrie</b>	<b>10</b>
3.1	Potentiométrie à courant nul . . . . .	10
3.1.1	Électrodes . . . . .	10
3.1.2	Réalisation pratique . . . . .	11
3.1.3	Dosage sans réaction redox . . . . .	11
3.1.4	Dosage avec réaction redox . . . . .	13
3.2	Différents types de dosage . . . . .	14
3.2.1	Dosage direct . . . . .	14
3.2.2	Dosage indirect en retour . . . . .	14
3.2.3	Dosage indirect par différence . . . . .	15
3.2.4	Réactions successives / réactions simultanées . . . . .	15
<b>4</b>	<b>Dosages par titrages (bilan)</b>	<b>18</b>
<b>5</b>	<b>Incertitudes et données expérimentales</b>	<b>20</b>
5.1	Vocabulaire . . . . .	20
5.1.1	Vous avez dit "mesure" ? . . . . .	20
5.1.2	Incertitude . . . . .	20
5.2	Traitement statistique des erreurs aléatoires (type A) . . . . .	21
5.2.1	Calculs . . . . .	21
5.2.2	Présentation des résultats . . . . .	21
5.2.3	Script python . . . . .	22
5.2.4	Cas des régressions linéaires . . . . .	23
5.3	Traitement non-statistique des erreurs aléatoires (type B) . . . . .	25
5.3.1	Méthode . . . . .	25
5.3.2	Tolérance du constructeur . . . . .	26
5.3.3	Lecture . . . . .	26
5.3.4	Recensement . . . . .	27

# Chapitre 1

## Indicateurs colorés acido-basiques

Définitions :

- Un *dosage* est une manipulation dont le but est de déterminer la quantité de matière, la concentration ou la masse d'une espèce donnée.
- Un *titrage* est une méthode de dosage qui repose sur une réaction chimique, dite *réaction support*, dont on cherche à déterminer l'*équivalence*, c'est-à-dire le moment où les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.

On peut aussi réaliser des *dosages par étalonnage*, par exemple en utilisant la spectrophotométrie UV-visible.

### Papier pH

But : il permet de donner une valeur approchée du pH.

1	3	5	7	10	13
rouge	orange	jaune	vert	bleu	violet

On utilise un indicateur universel. Sa couleur varie avec le pH d'un milieu très acide au milieu très basique comme les couleurs du spectre visible.

Remarque : on peut utiliser des produits naturels (légumes, épices, fleurs) comme indicateur coloré, et même comme indicateur universel.

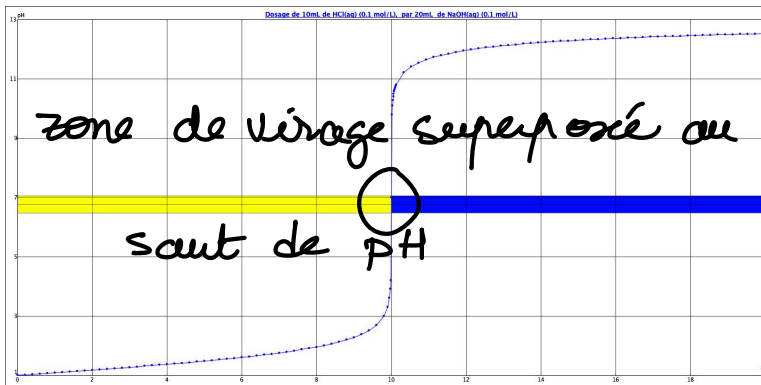
Exemples : hortensia (rose = acide, bleu = basique), chou rouge (universel).

### Choix de l'indicateur coloré

But : il permet de repérer l'équivalence d'un titrage. Il faut que la zone de virage soit contenue dans le saut de pH.

Courbe de dosage : simulation à l'aide d'un logiciel comme Dozzaqueux (logiciel libre).

## Courbe de modélisation



Option Indicateur coloré Horizontal

### Précision

On a souvent plusieurs choix possibles pour l'indicateur coloré.

- Virage de l'indicateur de l'incolore (ou jaune) à une couleur intense,
- Virage d'une couleur intense à incolore (ou jaune).

Optimisation :

le  $\oplus$  précis se colore à l'équivalence

Un dosage avec indicateur coloré se fait préférentiellement dans un erlenmeyer afin de pouvoir agiter vivement.

# Chapitre 2

## Conductimétrie et pH-métrie

### 2.1 Conductimétrie

Définitions.

Un *électrolyte fort* est entièrement dissocié dans l'eau, un *électrolyte faible* partiellement.

Rappel

Un *électrolyte* est une espèce qui peut conduire le courant électrique.

Ce ne sont pas les électrons qui transportent le courant électrique en solution aqueuse mais les ions (anions et cations) qui sont les *porteurs de charge*. L'eau désionisée est un isolant.

#### 2.1.1 Loi de la conductimétrie

Lors d'une étude conductimétrique, on applique un champ électrique. Il crée un potentiel dans la solution qui provoque un déplacement des espèces chargées. La résistance électrique de la solution peut s'écrire :

$$R = \frac{\rho l}{S} \quad \begin{array}{l} \rho = \text{résistivité} \\ l = \text{longueur de conducteur} \\ S = \text{surface} \end{array} \Rightarrow G = \frac{1}{R} = \sigma \left( \frac{S}{l} \right)^k$$

conductivité

$k$  est un facteur géométrique dépendant des électrodes.

$$\sigma = \sum_i \sigma_i$$

On admet que la conductivité est reliée aux concentrations  $c_i$  et aux charges des ions  $z_i$  selon la relation

$$\sigma = \sum_i c_i |z_i| \Lambda_i \quad \leftarrow \text{lambd majuscule}$$

avec  $\Lambda_i$  la conductivité équivalente de l'ion  $i$ .

On obtient alors

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$$

La valeur  $\lambda_i = \Lambda_i |z_i|$  est la conductivité molaire de l'ion  $i$ .

La conductivité  $\sigma$  se mesure en  $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  ou  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ , la concentration  $c_i$  en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Siemens

### 2.1.2 Aspect expérimental

Pour réaliser les mesures de conductimétrie, on se sert d'un conductimètre, principalement constitué d'un générateur et d'une cellule qui trempe dans la solution. Cette cellule se compose de deux plaques métalliques de platine platiné, platine métallique alvéolaire offrant une grande surface de contact mais fragile.

Entre ces deux plaques, le générateur établit une tension fixée alternative et, en mesurant l'intensité, l'appareil calcule la résistance et la conductance de la solution. En connaissant la surface des plaques et la longueur de solution entre elles, on peut en déduire la conductivité. Or la surface des plaques est une inconnue et varie lors de l'utilisation du conductimètre (chocs, usure). On utilise donc une solution étalon de conductivité connue et on en déduit le rapport  $k = \frac{S}{l}$ , appelé *constante de cellule*. À partir de là, on détermine la conductivité de la mesure de la conductance, donnée par le conductimètre.

Pour réaliser un dosage, des points régulièrement espacés (généralement de un millilitre) sont nécessaires. Afin d'avoir des mesures précises, la solution à doser doit être très diluée par ajout d'eau distillée. Cette dilution sert à garder le volume total constant et à immerger les plaques du conductimètre sans risque de casse.

### 2.1.3 Allure des courbes

#### Aspect qualitatif

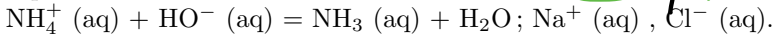
On s'intéresse à la variation du nombre d'ions en solution. Quand ce nombre augmente, la conductivité augmente. Quand ce nombre diminue, la conductivité diminue.

Lors d'un dosage, si le nombre d'ions reste constant, on compare la conductivité molaire (ou la somme des conductivités) des espèces qui apparaissent et disparaissent pour conclure.

#### Aspect quantitatif

Étude du dosage de  $v_0 = 100$  mL de chlorure d'ammonium ( $c_0 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) par de la soude ( $c_b = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). On note  $v$  le volume versé, et  $v_{tot}$  le volume total de la solution.

Équation de réaction :



*espèces spectatrices*

état initial	transformation	état final avant l'équivalence soude en défaut	état final après l'équivalence soude en excès
$n(\text{NH}_4^+) = c_0 v_0$		$n(\text{NH}_4^+) = c_0 v_0 - c_b v$	$n(\text{NH}_4^+) = 0$
$n(\text{HO}^-) = c_b v$		$n(\text{HO}^-) = 0$	$n(\text{HO}^-) = c_b v - c_0 v_0$
$n(\text{Na}^+) = c_b v$	totale	$n(\text{Na}^+) = c_b v$	$n(\text{Na}^+) = c_b v$
$n(\text{Cl}^-) = c_0 v_0$		$n(\text{Cl}^-) = c_0 v_0$	$n(\text{Cl}^-) = c_0 v_0$
		$n(\text{NH}_3) = c_b v$	$n(\text{NH}_3) = c_0 v_0$

Le volume équivalent vaut  $v_e = 10,0$  mL.

○ Pour  $v < v_e$  :

$$\sigma = \overset{\circ}{\sigma}_{\text{NH}_4^+} \frac{c_0 v_0 - c_b v}{N_{tot}} + \overset{\circ}{\sigma}_{\text{HO}^-} 0 + \overset{\circ}{\sigma}_{\text{Na}^+} \frac{c_b v}{N_{tot}} + \overset{\circ}{\sigma}_{\text{Cl}^-} \frac{c_0 v_0}{N_{tot}} + 0$$

$$N_{tot} = N_{ini} + v \rightarrow N_{prélevé} + N_{eau} (\text{bcp}) \text{ pr que } v_{tot} \approx N_{ini}$$

On sépare les termes qui dépendent du volume versé de ceux qui n'en dépendent pas.

$$\sigma = (d_{\text{NH}_4^+}^0 + d_{\text{Cl}^-}^0) \frac{C_0 V_0}{V_{\text{tot}}} + (d_{\text{Na}^+}^0 - d_{\text{NH}_4^+}^0) \frac{C_b}{V_{\text{tot}}} v$$

variable  
v

C'est une droite

— de pente

$$(d_{\text{Na}^+}^0 - d_{\text{NH}_4^+}^0) \frac{C_b}{V_{\text{tot}}} < 0$$

— d'ordonnée à l'origine

$$(d_{\text{NH}_4^+}^0 + d_{\text{Cl}^-}^0) \frac{C_0 V_0}{V_{\text{tot}}} > 0$$

o Pour  $v > v_e$  :

$$\sigma = d_{\text{NH}_4^+}^0 \cdot 0 + d_{\text{HO}^-}^0 \frac{C_b v - C_0 V_0}{V_{\text{tot}}} + d_{\text{Na}^+}^0 \frac{C_b v}{V_{\text{tot}}} + d_{\text{Cl}^-}^0 \frac{C_0 V_0}{V_{\text{tot}}} + 0$$

$$\sigma = (d_{\text{HO}^-}^0 + d_{\text{Na}^+}^0) \frac{C_b v}{V_{\text{tot}}} + (d_{\text{Cl}^-}^0 - d_{\text{HO}^-}^0) \frac{C_0 V_0}{V_{\text{tot}}}$$

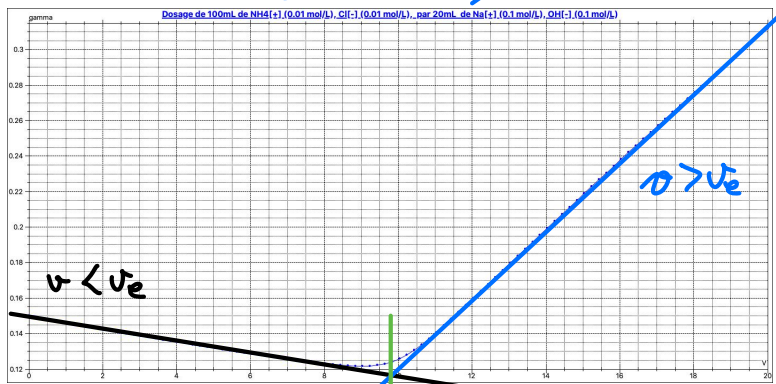
C'est une droite

— de pente

$$(d_{\text{HO}^-}^0 + d_{\text{Na}^+}^0) \frac{C_b}{V_{\text{tot}}} > 0$$

— d'ordonnée à l'origine

$$(d_{\text{Cl}^-}^0 - d_{\text{HO}^-}^0) \frac{C_0 V_0}{V_{\text{tot}}} < 0$$



### Équivalence

L'équivalence est située au niveau de l'intersection des deux droites. Il n'y a pas besoin de resserrer les points autour de l'équivalence puisque c'est la pente des droites loin de l'équivalence qui est importante.

1 point à les ml de  $v = 0$  à  $v \approx 2 v_e$ .

## 2.2 pH-métrie

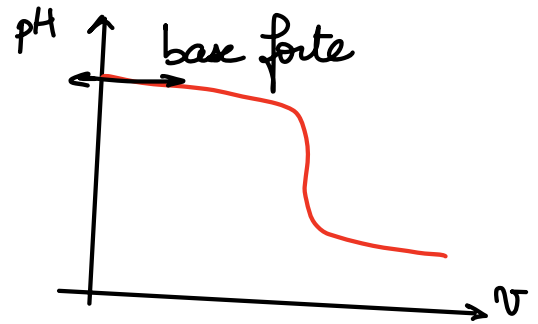
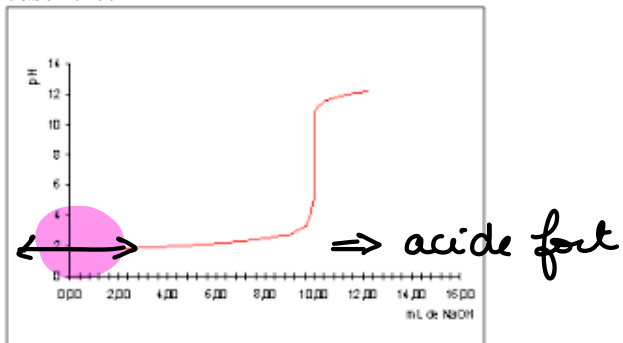
### 2.2.1 Points caractéristiques

#### Début de la courbe

Deux cas sont possibles.

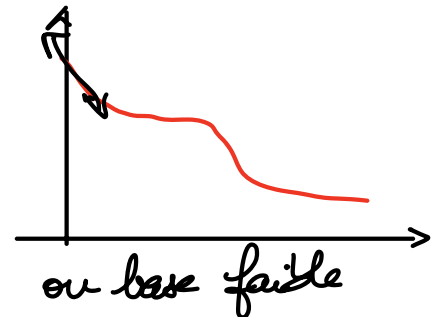
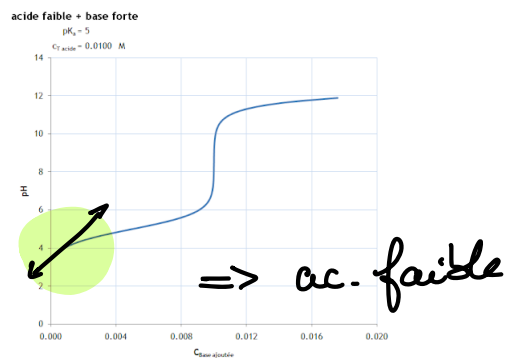
- Acide fort ou base forte

Si le début de la courbe a une tangente horizontale, alors l'espèce dosée est soit un acide fort, soit une base forte.



- Acide faible ou base faible

Si le début de la courbe a une tangente non horizontale, alors l'espèce dosée est faible. Plus l'arrondi est prononcé, plus l'acide (ou la base) est faible.



#### Équivalence

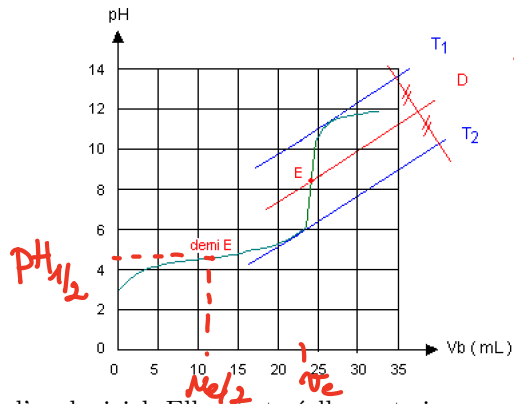
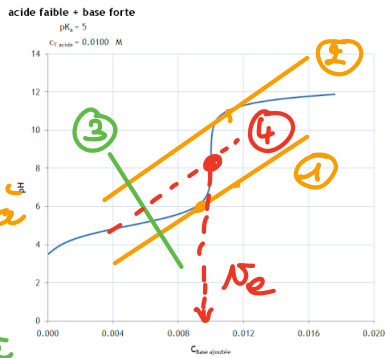
Elle peut être repérée par deux méthodes simples.

- Méthode des tangentes parallèles ou méthode des tangentes

- ① tangente à la courbe
- ② tangente à la tangente

- ③  $dt \perp \alpha$
- ④ et ②

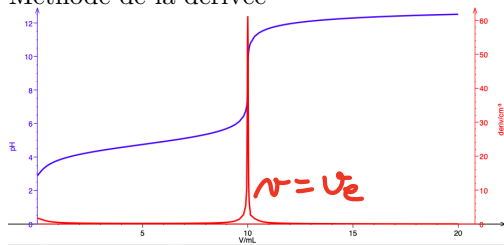
- ④ médiatrice



$\frac{V_e}{2}$  : demi-équivalence

Elle peut être utilisée à la main ou à l'aide d'un logiciel. Elle n'est réellement rigoureuse que lorsque la courbe est symétrique, comme pour un dosage acide fort / base forte. Elle reste correcte tant que les deux réactifs ont la même stœchiométrie.

— Méthode de la dérivée



Ce calcul ne peut être fait qu'à l'aide d'un logiciel. Elle est correcte quel que soit le dosage envisagé. Le volume équivalent correspond à l'extremum de la dérivée.

Pour que l'une ou l'autre de ces méthodes soit précise, il faut resserrer les points autour de l'équivalence, avec des écarts de volume versé de l'ordre de 0,1 à 0,2 mL.

### Demi-équivalence

Lorsque le volume vaut la moitié du volume équivalent, on parle de demi-équivalence. En ce point particulier, on a les concentrations en acide et en base conjuguée qui sont identiques. Ceci implique, d'après la formule de HENDERSON

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

$$\text{en } v = \frac{V_e}{2}, \begin{cases} C_b = \frac{c \cdot v_{ini}}{2} \\ C_a = \frac{c - v_{ini}}{2} \end{cases} \quad \Bigg| \quad \text{donc } C_a = C_b$$

$$\boxed{pH_{1/2} = pK_a}$$

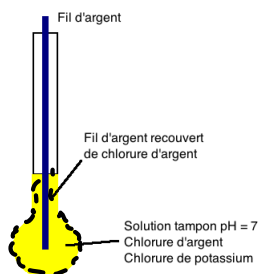
C'est une méthode de détermination de la valeur des constantes d'acidité des couples acide faible / base faible.

### 2.2.2 Réalisation pratique : potentiométrie

#### Nature des électrodes

Un pH-mètre mesure une différence de potentiel entre une électrode sensible à la concentration en ions  $H_3O^+$  dans le milieu, appelée *électrode de verre*, et une électrode de potentiel fixe, appelée *électrode de référence*.

## électrode de mesure



! fragile

verre poreux

## électrode de référence (potentiel constant)

- calomel saturé  
 $Pt / Hg(l) + Hg_2Cl_2 + \text{solut de KCl saturée}$

- chlorure d'argent  
 $Ag + AgCl + \text{solut de KCl à } 3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

## Relation entre pH et potentiel

La différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes est reliée directement au pH.

$$\Delta E = a \cdot pH + b.$$

La pente et l'ordonnée à l'origine dépendent de la température (et de l'état des électrodes).

## Étalonnage

Étalonner un pH-mètre consiste à régler les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine dans la relation précédente. On peut utiliser plusieurs techniques différentes.

— Étalonnage un point

On indique la valeur de la température au pH-mètre et il calcule la valeur de la pente. Puis on utilise une solution tampon pH = 7,0 et le pH-mètre fixe la valeur de l'ordonnée à l'origine.

— Étalonnage deux points

On utilise une solution tampon pH=7,0 et le pH-mètre fixe la valeur de la pente, puis pH = 4,0 et le pH-mètre calcule l'ordonnée à l'origine. On peut remplacer le tampon pH = 4,0 par pH = 10,0.

— Combinaison

Certains pH-mètres admettent un étalonnage avec température puis deux solutions tampon, voire trois.

## Précision

L'électrode du pH-mètre a une réponse plus précise en milieu acide qu'en milieu basique.

Un pH-mètre mesure un pH, don l'activité des ions hydroxonium, pas leur concentration. On peut donc avoir un écart entre les valeurs calculées à l'aide des concentrations et les valeurs mesurées. On ne donne par conséquent les valeurs et les mesures de pH qu'avec un seul chiffre après la virgule.

# Chapitre 3

## Potentiométrie

### 3.1 Potentiométrie à courant nul

#### 3.1.1 Électrodes

Il existe trois familles d'électrodes, en dehors des électrodes spécifiques, comme l'électrode de verre.

- Électrode de première espèce : électrode métal ion ou électrode à gaz

C'est une tige de métal plongeant dans une solution qui contient le cation de ce métal.

Exemple : électrode d'argent.

Notation  $\text{Ag} | \text{Ag}^+, c$  où  $c$  est la concentration en cation dans la solution.

- Électrode de deuxième espèce ou électrode anionique

Elle est constituée d'un barreau métallique plongé dans une solution contenant le cation du métal sous forme de précipité, lui-même baigné par une solution contenant l'anion du précipité.

Exemples :

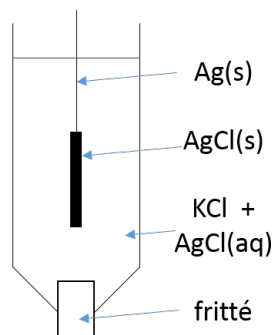
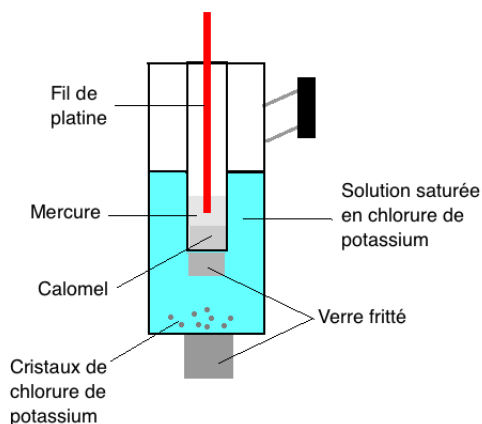
- électrode au calomel saturé (ou ECS).

Le calomel est un précipité de chlorure mercureux  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Notation :  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-, c$ , où  $c$  est la concentration en  $\text{Cl}^-$  dans la solution saturée en  $\text{KCl}$ .

- électrode au chlorure d'argent

Notation :  $\text{Ag}(\text{s}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Cl}^-(\text{aq}), c$ , où  $c$  est la concentration en  $\text{Cl}^-$  dans la solution.



- Électrode de troisième espèce ou électrode redox

C'est un barreau métallique indifférent.

Cette électrode nécessite que l'oxydant et le réducteur du couple étudié soient présents dans la solution.

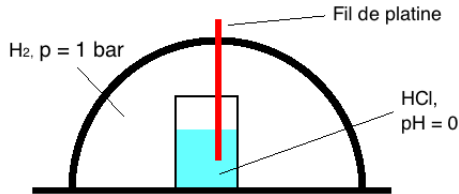
Exemple : électrode de platine, couple redox du fer

Notation :  $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}, c_1; \text{Fe}^{2+}, c_2$

Remarque : électrode standard à hydrogène (ESH)

Elle est constituée d'une électrode de troisième espèce (platine), trempant dans une solution d'acide fort de  $\text{pH}=0$  (acide chlorhydrique), sous une pression en hydrogène de 1 bar (pression standard). Ceci est réalisé à l'aide d'une cloche.

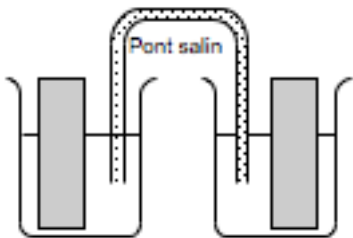
Notation :  $\text{Pt} \mid \text{H}_2, p \mid \text{H}^+, c$



### 3.1.2 Réalisation pratique

Pour mesurer un potentiel, on va en fait mesurer une différence de potentiel entre une électrode indicatrice, dont le potentiel dépend de la composition du milieu, et une électrode de référence, au potentiel fixe. L'électrode de référence la plus utilisée est l'électrode au calomel saturé.

Pour protéger l'électrode de référence, on ne la trempe pas directement dans le milieu réactionnel, elle reste stockée dans une solution de chlorure de potassium saturée. Elle est reliée au milieu réactionnel via un pont salin. Ce pont salin est un tube rempli d'un gel d'agar-agar, contenant une solution de nitrate de potassium.



Remarque : potentiel mixte

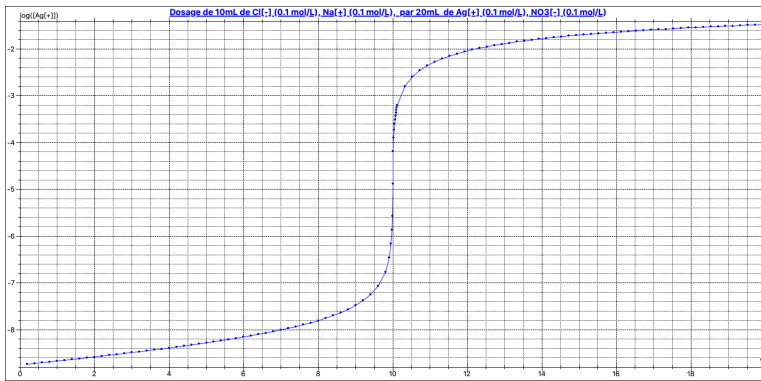
Au début du dosage (quand on n'a pas encore versé de réactif titrant), le potentiel n'est pas défini puisqu'on a généralement seulement un oxydant ou un réducteur en solution. Cependant, le voltmètre affiche une valeur stable, qui peut correspondre au potentiel du couple redox de l'eau, eau / oxygène dissous.

### 3.1.3 Dosage sans réaction redox

On peut suivre un dosage par mesure du potentiel sans qu'une réaction redox se passe en solution. Pour cela, on utilise généralement une électrode de première espèce dont la concentration en cation varie au cours du dosage.

Exemple : dosage des ions  $\text{Cl}^-$  par les ions  $\text{Ag}^+$ .

L'électrode indicatrice doit être sensible à la concentration en argent (I), c'est donc un barreau d'argent. L'électrode de référence est l'ECS.



Points particuliers du dosage :

À l'équivalence, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.

Or le produit des deux concentrations est égal au produit de solubilité, donc

On a alors

En tout point avant l'équivalence,

En utilisant l'expression du  $K_s$  et la relation de Nernst, il vient

ce qui permet de retrouver la valeur numérique du produit de solubilité.

### 3.1.4 Dosage avec réaction redox

Lors d'un dosage par réaction redox, on peut suivre la variation de potentiel grâce aux couples présents en solution en utilisant une électrode de platine comme électrode indicatrice et une ECS comme référence.

Exemple : dosage du fer (II) par le cérium (IV).

Les deux couples redox sont  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ .

Équation

Points particuliers du dosage.

À l'équivalence, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques et les produits aussi donc

Relations de NERNST :

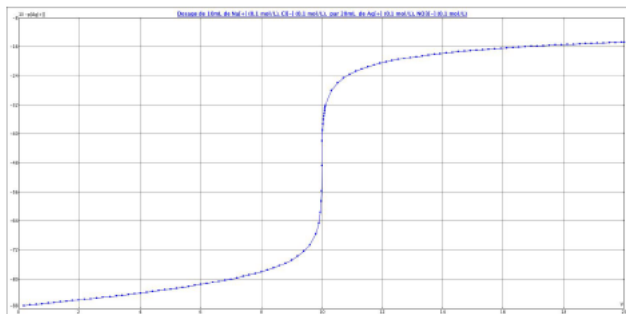
donc

À la demi-équivalence, on a consommé la moitié du fer (II) qui a été transformé en fer (III), donc

On a alors

À deux fois le volume équivalent, on a autant de cérium (III) formé que de cérium (IV) restant, donc

Soit



## 3.2 Différents types de dosage

### 3.2.1 Dosage direct

La réaction support doit remplir trois conditions. Elle est :

- totale, sa constante d'équilibre est supérieure à  $10^4$ .
- rapide
- unique

### 3.2.2 Dosage indirect en retour

#### Principe

Le dosage se déroule en deux étapes. La première réaction consomme le réactif à doser, la deuxième mesure la quantité d'un produit formé au cours de la première réaction.

Cette méthode est intéressante quand la première réaction est trop lente pour être utilisée comme réaction support à un dosage. On laisse la première réaction le temps nécessaire et on dose seulement après.

#### Exemple : dosage de l'eau oxygénée

Dans un premier temps, on fait réagir l'eau oxygénée avec un excès d'ions iodure en présence d'un catalyseur. On forme alors des ions triiodure (colorés), qui seront dosés par le thiosulfate.

Première réaction :  $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{I}^- (\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 (\text{aq})$  *lente*

Deuxième réaction :  $\text{I}_2 (\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq}) = 2 \text{I}^- (\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} (\text{aq})$

Calcul de la quantité d'eau oxygénée :

### 3.2.3 Dosage indirect par différence

#### Principe

Le dosage se déroule là aussi en deux temps. La première réaction consomme le réactif à doser en utilisant un excès de produit, la deuxième dose cet excès.

Cette méthode est intéressante quand la première réaction est limitée. L'excès du deuxième réactif provoque le déplacement de la réaction dans le sens de formation des produits.

#### Exemple : dosage de Charpentier-Volhard

On fait réagir une solution de chlorure  $\text{Cl}^-$  avec un excès d'ions argent  $\text{Ag}^+$ . Il se forme un précipité blanc qui noircit à la lumière et il reste des ions argent en solution. Ces ions argent libres sont dosés par du thiocyanate (de potassium)  $\text{SCN}^-$ . Il se forme un deuxième précipité blanc. L'équivalence est repérée par un indicateur coloré, le fer (III) sous forme d'alun ferrique, qui forme le complexe rouge sang  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ . On obtient alors une solution orangée avec des morceaux blancs.

Première réaction :  $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) = \text{AgCl} (\text{s})$

Deuxième réaction :  $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{SCN}^- (\text{aq}) = \text{Ag}(\text{SCN}) (\text{s})$

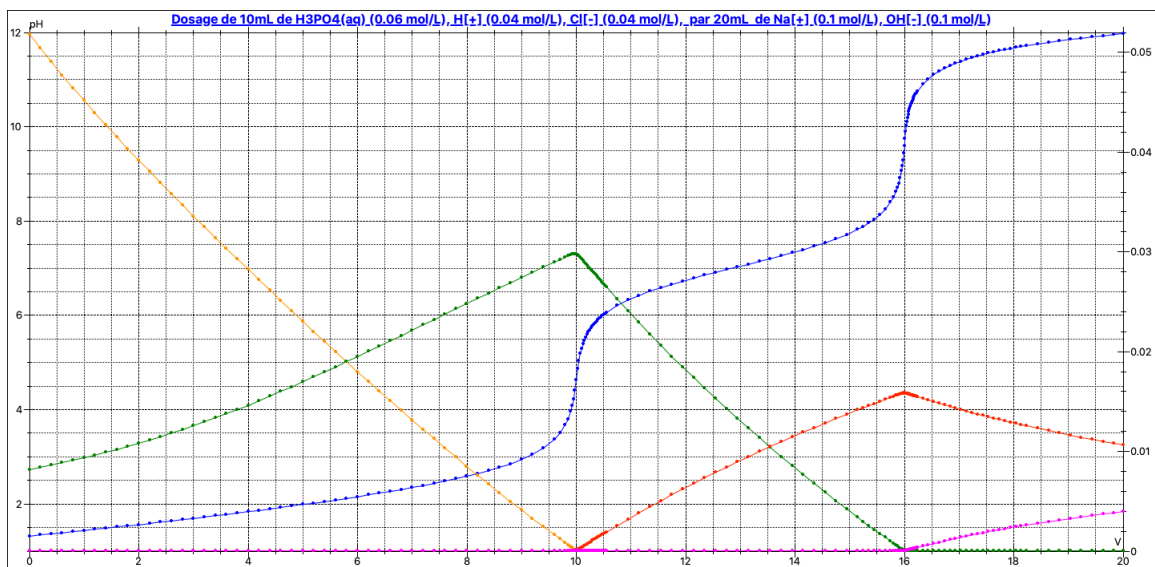
### 3.2.4 Réactions successives / réactions simultanées

La réaction support du dosage peut ne pas être unique. Lorsqu'il y a deux (ou davantage) réactions possibles en solution, on va comparer leurs constantes d'équilibre, écrites avec le même nombre stoechiométrique pour le titrant.

Si les pK des deux constantes sont éloignés de plus de 4, alors les deux réactions sont *successives*, elles conduiront à deux équivalences différentes. La réaction de plus grande constante correspond alors à la première équivalence.

Si les pK des deux constantes sont séparés de moins de 4, alors les deux réactions sont simultanées et on observera une seule équivalence.

Exemple : dosage d'un mélange d'acide chlorhydrique (fort) et d'acide phosphorique (triacide faible, de  $\text{pK}_a = 2,0; 7,2; 12,3$ ) par de la soude (base forte).



Entre le début du dosage et le premier volume équivalent, la quantité de  $H^+$  et de  $H_3PO_4$  diminue, ils sont consommés. On forme l'espèce dont la quantité croît, donc  $H_2PO_4^-$ .

Les deux constantes sont proches, l'écart des pK est inférieur à 4. Les deux réactions sont simultanées.

La première équivalence est obtenue quand la quantité de soude introduite est égale à la somme de celles en acides chlorhydrique et phosphorique.

Entre le premier et le deuxième volume équivalent, la quantité de  $H_2PO_4^-$  diminue tandis que celle de  $HPO_4^{2-}$  croît.

La différence des quantités de soude introduites entre la première et la deuxième équivalence est égale à la quantité de dihydrogénophosphate, qui est elle-même identique à la quantité initiale d'acide phosphorique.

Après la deuxième équivalence, la quantité de  $\text{HPO}_4^{2-}$  diminue tandis que celle en  $\text{PO}_4^{3-}$  croît.

La constante est plus petite que  $10^4$ , la réaction n'est pas totale et ne peut pas être utilisée pour le dosage.  
Calcul des quantités initiales :

# Chapitre 4

## Dosages par titrages (bilan)

### Indicateur coloré

Choix : Dozzaqueux

### Conductimétrie

- Cellule en platine platiné
- Étalonnage par solution étalon de conductivité connue (KCl)
- Loi

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i |z_i|$$

- La courbe de la variation de la conductivité en fonction du volume versé est une droite si la solution est assez diluée pour que le volume total soit considéré comme constant. Sinon, on trace la conductivité corrigée  $\sigma * v_{total}$  en fonction du volume versé.
- Équivalence : intersection des deux asymptotes

### Potentiométrie

- Deux électrodes  
Mesure : Pt, Ag, C, ...  
Référence : ECS ou électrode au chlorure d'argent
- Grandeur mesurée : force électromotrice  $e = E - E_{ECS}$
- Loi : relation de Nernst

$$E = E^\circ + \frac{\epsilon}{z} \log \frac{(a_{Ox})^\alpha \cdot h^\beta}{(a_{Red})^\beta}$$

- Équivalence : dérivée, tangentes parallèles

### pH-métrie (cas particulier de potentiométrie)

- Deux électrodes  
Mesure : verre  
Référence : ECS ou électrode au chlorure d'argent
- Étalonnage  
Un point : température et solution tampon pH = 7,0.  
Deux points : température, tampons pH = 7,0 et pH = 4,0.
- Grandeur affichée : pH = a · e + b

— Loi : relation de Henderson

$$pH = pKa + \log \frac{c_b}{c_a}$$

— Demi-équivalence

Acide faible / base faible :  $pH_{1/2} = pKa$

— Équivalence : dérivée, tangentes parallèles

— Méthode de Gran

Quand la courbe de la variation du pH en fonction du volume versé est très aplatie, on peut tracer à la place la fonction suivante.

$$x = v_{versé}$$

$$y = 10^{-pH} \cdot v_{total}$$

Cette droite coupe l'axe des abscisses en  $v = v_e$ .

# Chapitre 5

## Incertitudes et données expérimentales

### 5.1 Vocabulaire

#### 5.1.1 Vous avez dit "mesure" ?

On appelle *mesurande* la grandeur que l'on veut mesurer.

On appelle *mesurage* l'ensemble des opérations qui permettent de déterminer expérimentalement la valeur d'une grandeur.

La *valeur vraie* est la valeur que prendrait le mesurande si le mesurage était idéal.

#### 5.1.2 Incertitude

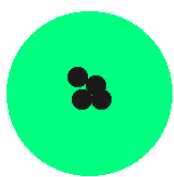


On notera  $x$  le mesurande.

L'*incertitude absolue*, notée  $\Delta x$ , est l'erreur maximale que l'on est susceptible de commettre dans l'évaluation de  $x$ .

L'*incertitude relative*,  $\frac{\Delta x}{x}$ , représente l'importance de l'erreur par rapport au mesurande et s'exprime sous forme de pourcentage.

La *précision* traduit le degré de proximité (ou reproductibilité) que l'on observe entre différentes valeurs du mesurande obtenues par la même méthode de mesurage.

L'*exactitude* exprime la proximité entre le mesurande et la valeur vraie. Sa détermination utilise plusieurs méthodes de mesurage.

		
La situation idéale est celle où l'on a une bonne exactitude et une bonne précision, mais elle nécessite souvent des mesurages multiples.	Une situation tolérable est celle où l'on a une bonne exactitude, mais une mauvaise précision	Par contre, il est très difficile de déceler les situations avec une bonne précision mais une mauvaise exactitude.

La troisième situation correspond à une *erreur systématique*, appelée aussi biais de mesure. Il peut s'agir du mauvais choix d'un indicateur coloré, d'un mésusage de la verrerie (confusion pipette un trait / pipette deux traits, mauvaise lecture du ménisque, ...).

Un instrument de mesurage est dit *fidèle* quand il donne des mesures avec une bonne précision. Il est *juste* quand il donne des mesures avec une bonne exactitude (exemptes d'erreurs systématiques).

## 5.2 Traitement statistique des erreurs aléatoires (type A)

Cette méthode est utilisée lorsqu'on possède plusieurs valeurs (au moins trois) du mesurande réalisées selon la même méthode de mesurage. On appelle *échantillon* l'ensemble des données.

On note  $N$  le nombre de données constituant l'échantillon.

### 5.2.1 Calculs

#### — Moyenne

La moyenne d'une grandeur  $x$  est généralement notée  $\bar{x}$ .

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

à connaître

Sous Excel, taper =Moyenne (valeurs sélectionnées)

#### — Écart-type

L'*écart-type* traduit l'éloignement à la moyenne de chacun des mesurandes. Il est généralement noté  $s$ .

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N}}$$

doit être rappelé

Sous Excel, taper = Ecartype (valeurs sélectionnées)

#### — Incertitude-type

L'*incertitude-type* est une grandeur qui prend à la fois en compte l'écart-type et le nombre de mesurages. Sa valeur est  $\frac{s}{\sqrt{N}}$ .

### 5.2.2 Présentation des résultats

#### — Présentation simple

On note le résultat :  $x = \bar{x} \pm s$ , unité.

On arrondit la moyenne au chiffre significatif correspondant au premier chiffre de l'écart-type.

#### — Limite de confiance

La limite de confiance définit un intervalle dans lequel la valeur vraie a  $p$  % de chance de se trouver.

À une limite de confiance  $p$  correspond l'intervalle

$$x = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

avec  $t$  le nombre de Student (ou facteur d'élargissement). Ce nombre  $t$  dépend du nombre de mesurages  $N$  et de la limite de confiance. On trouve des tableaux donnant la valeur de  $t$  en fonction de ces deux paramètres.

On donne alors le résultat sous la forme :

$$x = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}, \text{ unité}, p$$

— Précision

La précision est alors  $\frac{ts}{\bar{x} \cdot \sqrt{N}}$ .

### 5.2.3 Script python

```
import numpy as np
from math import *
import matplotlib.pyplot as plt
```

```
#Calcul du nombre de Student (en deux fonctions)
def student(x,df):
    r=gamma((df+1)/2)/(sqrt(pi*df)*gamma(df/2))*(1+x*x/df)**(-(df+1)/2)
    return r

def coefStudent (N):
    alpha = 0.05 # intervalle de confiance de 95%
    x=0
    dx=5/10000
    s=0
    if N<343:
        while 1-2*s>alpha:
            x+=dx
            s+=dx*student(x-dx/2,N-1)
        return round(x,3)
    return 1.967

#La fonction gamma diverge et pour un nombre de mesures supérieur à 343,
#on prend un nombre de Student égal à 1,967
```

Le nombre de Student est donné sous forme de tableau.

```
# Calcul de moyenne
def moyenne(L):
    somme =0
    for i in range (len(L)):
        somme = somme + L[i]
    moy = somme / len(L)
    return moy
```

} déjà su

```
# Calcul d'écart-type
def ecarttype (L):
    m=moyenne(L)
    somme=0
    for i in range (len(L)):
        somme = somme + pow((L[i]-m),2)
    variance = ---(somme/(len(L)-1))
    sigma = sqrt(variance)
    return sigma
```

→ puissance (\*\*)

} à savoir faire avec la formule de la variance donnée.

```
#Calcul de l'incertitude élargie
def incertelar (L):
    n=len(L)
    sigma=ecarttype(L)
    u=sigma/sqrt(n)
    ts=coefStudent(n)
    U=ts*u
    return U
```

} en introduisant l'écart de confiance (souvent pas nécessaire)

```

#Ecriture du résultat
def escrit(L):
    moy=moyenne(L)
    sigma=ecarttype(L)
    U=incertelar(L)
    er=U/moy*100
    ecty="%.2e"%sigma
    m="%.4e"%moy
    UU="%.1e"%U
    er=round(er,2)
    print ("l'écart type est de ",ecty)
    print ("La grandeur vaut",m,UU,"(à ", "+/-", abs(er), "% près)")

```

} affichage du résultat

```

X=[-60,-62,-64,-64.5,-69.1,-61,-63.7,-83,-90,-50]
print("Résultats avec les données brutes")
ecrit(X)

```

```

# Visualisation de la distribution
S=X
S.sort()
plt.subplot(1,2,1)
plt.hist(S,60,fc='r',ec='k')
plt.title('Distribution avant élimination des valeurs')
plt.ylabel('Ni')

plt.show()

```

} histogramme des valeurs exp.

## 5.2.4 Cas des régressions linéaires

La méthode la plus courante pour optimiser la droite moyenne est dite "méthode des moindres carrés". Elle consiste à minimiser la somme des carrés des écarts des distances entre les points et la droite moyenne. La précision des mesures est alors donnée par le coefficient de corrélation, noté  $r$  (on parle aussi de coefficient de Pearson).

Plus la valeur du coefficient de corrélation est proche de 1, plus les points sont proches de la droite moyenne, donc mieux ils sont alignés. Ce coefficient de corrélation peut être défini quelle que soit la courbe modélisée (droite, parabole, ...). Dans le cas des droites, on utilise aussi le coefficient  $r^2$ . On considère généralement que l'approximation linéaire est vérifiée pour un coefficient  $r^2$  supérieur à 0,99. Cependant, il est indispensable de visualiser la courbe afin de valider l'hypothèse.

```

import numpy as np
from math import *
import matplotlib.pyplot as plt

# listes à étudier
X=[10.4,15.8,19.7,26.4,33.8,41.4,50.5,61.9,12.0,56.0]
Y=[1.255,1.92,2.378,3.174,4.075,4.99,6.1,7.46,2.100,6.190]

# Calcul de la moyenne d'une liste
def moy(L):
    l=len(L)
    s=0
    for i in range (l):
        s=s+L[i]
    m=s/l
    return m

# Calcul de la pente et de l'ordonnée à l'origine d'une droite
def equa(x, y):
    #valeur moyenne de x
    xmoy= moy(x)

    # valeur moyenne de y
    ymoy=moy(y)

    # pente
    num,den=0,0
    for i in range (len(x)):
        num=num+(x[i]-xmoy)*(y[i]-ymoy)
        den= den+(x[i]-xmoy)**2
    pente = num/den

    #ordonnée à l'origine
    o=ymoy-pente*xmoy

    #valeurs de y pour la pente moyenne
    f=[]
    for i in range (len(x)):
        f.append(pente*x[i]+o)

    # Carré du coefficient de corrélation (R2)
    num1,den1=0,0
    for i in range (len(x)):
        num1=num1+(f[i]-ymoy)**2
        den1=den1+(y[i]-ymoy)**2
    R2=num1/den1

    return pente,o,R2,f

```

```

# Calcul d'écart-type
def ecarttype (L):
    m=moy(L)
    somme=0
    for i in range (len(L)):
        somme = somme + pow((L[i]-m),2)
    variance = sqrt(somme/(len(L)-1))
    sigma = sqrt(variance)
    return sigma

pente, ordonnee, R2, Yth = equa(X,Y)

print('pente1 = ',pente)
print("ordonnée1 = ",ordonnee)
print('coef de correlation1 = ',R2)

#Tracé de la droite idéale ayant même ordonnée et pente que la droite moyenne
abscisse = np.linspace(X[0],X[-1],100)
ordonnee=pente*abscisse+ordonnee

plt.plot(X,Y,'ro',label='points réels (tous)')
plt.plot(abscisse,ordonnee,'g-',label='droite théorique')
plt.show()

```

## 5.3 Traitement non-statistique des erreurs aléatoires (type B)

Lors d'une mesure unique, la précision de l'appareil de mesure, la façon dont il est utilisé et la qualité du mesurage sont à prendre en compte : l'erreur correspondante est l'erreur systématique et l'incertitude associée est dite de type B.

L'évaluation de celle-ci nécessite de rechercher toutes les sources d'erreur et d'évaluer l'incertitude associée à chaque source.

### 5.3.1 Méthode

L'incertitude de mesure est la valeur qui caractérise la dispersion des valeurs qui peuvent être attribuées à la grandeur mesurée. On la note  $u$ .

On cherche à trouver la valeur maximale de l'écart entre le mesurande et la valeur vraie, en utilisant un *calcul d'incertitude* qui relie le mesurande à toutes les grandeurs expérimentales.

Résultats mathématiques admis :

— Si  $c = a + b$  ou  $c = a - b$

$$u_c = \sqrt{(u_a)^2 + (u_b)^2}$$

— Si  $c = a \cdot b$  ou  $c = a/b$

$$\frac{u_c}{c} = \sqrt{\left(\frac{u_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{u_b}{b}\right)^2}$$

— Si  $c = k \cdot a$ , avec  $k$  une constante

$$u_c = k \cdot u_a$$

} censé être  
rappelé

Pour les incertitudes de type B, on considère que l'incertitude de mesure à prendre en compte est l'incertitude élargie  $U_B = 2u_B$ , pour un niveau de confiance de 95%.

Avec les mêmes règles d'arrondi que précédemment, on écrit le résultat sous la forme  $x \pm U_x$ , suivi d'une unité.

### 5.3.2 Tolérance du constructeur

Les tolérances ( $t$ ) sont fournies par le constructeur, soit sous forme d'incertitude absolue, soit sous forme d'incertitude relative.

On a alors la relation :

$$u = \frac{t}{\sqrt{3}}$$

— Classes

Deux niveaux de qualité : A (meilleure qualité) et B

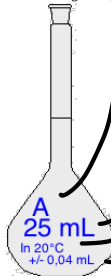
S : s'écoule rapidement, temps en seconde = temps nécessaire pour vider totalement la verrerie

— Pipette jaugée



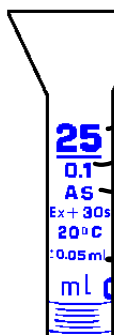
marque  
 A = bonne qualité, S = écoulement rapide  
 Ex = verrerie qui délivre le volume nominal  
 5s = temps d'écoulement  
 20°C = température d'utilisation optimale  
 25 = volume nominal  
 ± 0,030 mL = tolérance du constructeur

— Fiole jaugée



A = bonne qualité  
 volume nominal  
 In = verrerie qui contient le volume nominal  
 20°C = temp. d'utilisation optimale  
 ± 0,04 mL = tolérance

— Burette graduée



volume maximal  
 gradué  
 bonne qualité, écoulement rapide  
 Ex = délivre  
 30s : temps d'écoulement  
 20°C = temp d'utilisation optimale  
 ± 0,05 mL = tolérance

### 5.3.3 Lecture

— Graduations

Lecture sur une échelle graduée :

$$u_L = \frac{1 \text{ graduation}}{\sqrt{12}}$$

Double lecture sur la même échelle graduée :

$$u_{DL} = u_L \cdot \sqrt{2}$$

— Appareil digital (tolérance + lecture)

$$u = \frac{t + \text{digit}}{\sqrt{3}}$$

### 5.3.4 Recensement

On dose  $v_A = 10,0$  mL d'acide chlorhydrique à la concentration  $c_A = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  par de la soude à la concentration  $c_B = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  à l'aide d'une burette de 25 mL graduée tous les 0,1 mL. La soude a été préparée dans une fiole jaugée de volume  $V_F = 500,0$  mL, par pesée sur une balance précise à 0,2 % près. On note  $v_e$  le volume versé à l'équivalence.

L'équation de la réaction est :  $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O}$ .

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques, donc  $v_e = 10,0$  mL.

$$c_A = \frac{c_B v_e}{v_A} = \frac{m}{M \cdot V_F} \cdot \frac{v_e}{v_A}$$

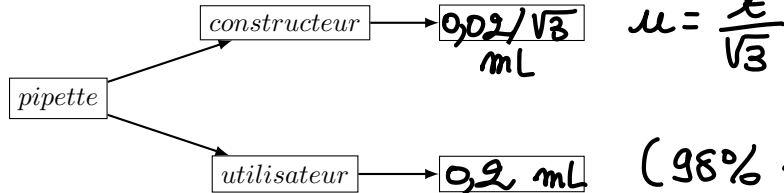
La masse de soude vaut  $m = 2,00$  g.

Il faut prendre en compte aussi bien la tolérance du constructeur que l'erreur du manipulateur.

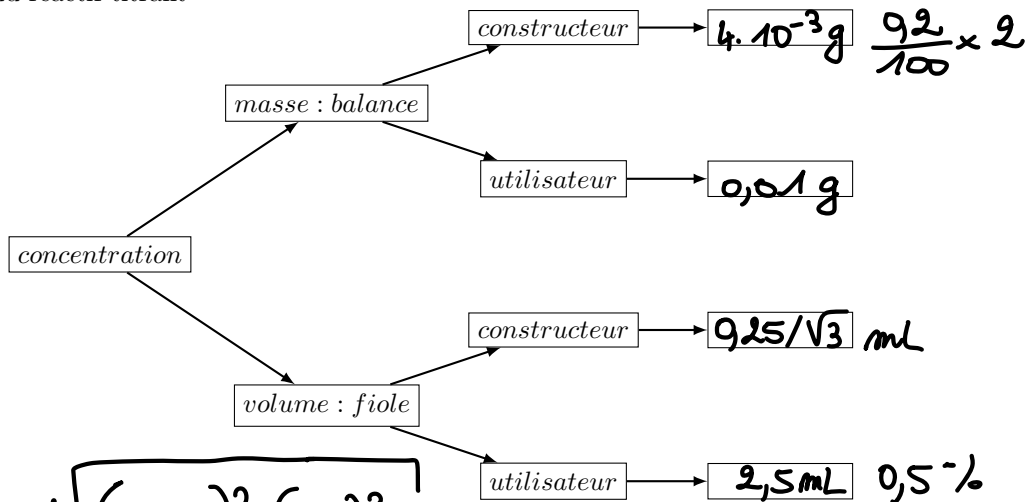
Instrument	volume	tolérance
Pipette classe A	10 mL	0,02 mL
Burette	25 mL	0,05 mL
Fiole jaugée classe A	500 mL	0,25 mL

— Prélèvement

$$u_P = \sqrt{\left(\frac{0,02}{\sqrt{3}}\right)^2 + (0,2)^2}$$



— Préparation du réactif titrant



$$u_1 (\text{balance}) = \sqrt{(4 \cdot 10^{-3})^2 + (0,01)^2}$$

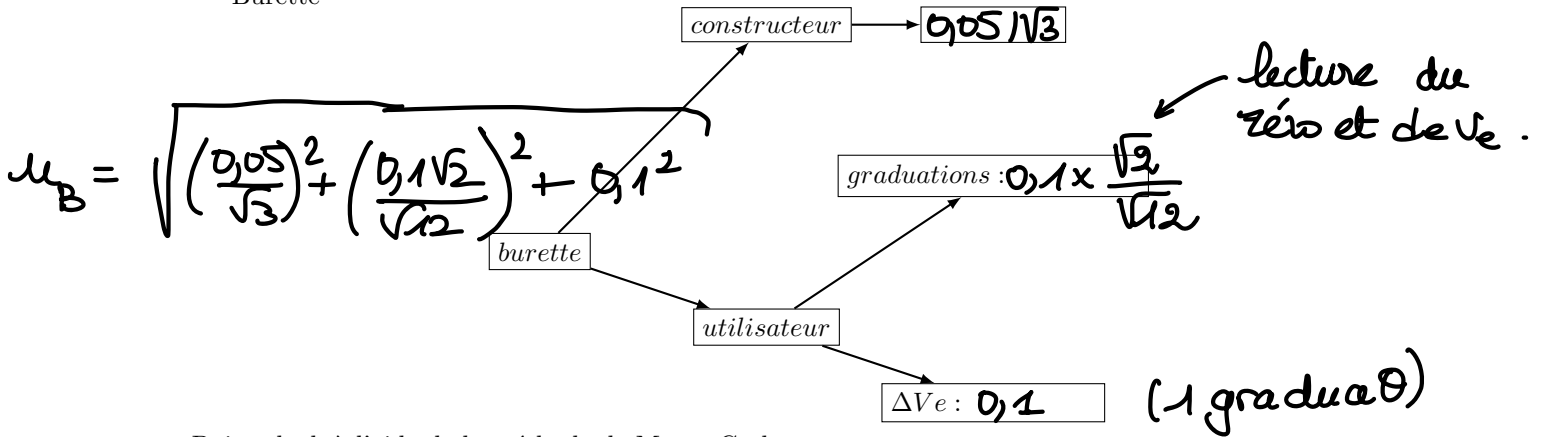
$$u_2 (\text{fiole}) = \sqrt{\left(\frac{0,25}{\sqrt{3}}\right)^2 + (2,5)^2}$$

$$\frac{u_c}{c_B} = \sqrt{\left(\frac{u_1}{2}\right)^2 + \left(\frac{u_2}{500}\right)^2}$$

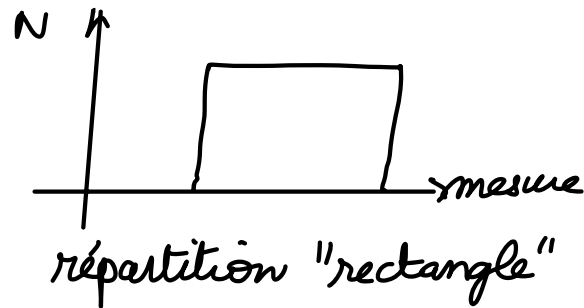
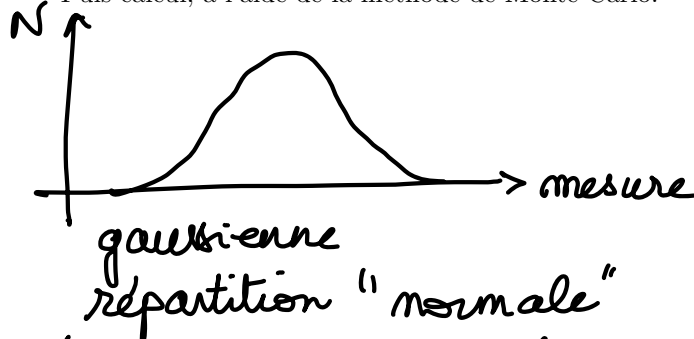
*à vérifier*

La masse molaire est une constante, elle n'intervient pas dans le calcul d'incertitude.

— Burette



Puis calcul, à l'aide de la méthode de Monte-Carlo.



↳ la ⊕ fréquente (expérimentateur)

— pipette  $v_a \in [v_p - u_p ; v_p + u_p]$

en tire au sort une valeur dans l'intervalle

— concentrat  $c \in [c_B - u_c ; c_B + u_c]$

— burette  $V_e \in [V_B - u_B ; V_B + u_B]$

⇒ tirage au sort :  $v_a, c, V_e$

⇒ calcul de  $C_a = \frac{c V_e}{v_a}$

⇒ on répète un grand nbre de fois

↳ liste de valeurs  $C_a$  → moyenne  
→ écart-type

```

import numpy as np
from math import *
import matplotlib.pyplot as plt
import random as rd

```

```
#Titrage
```

```
# Concentration du réactif titrant + tolérance (mol/L)
```

```
Ct = 0.10
```

```
ICt = 2/100*Ct
```

```
# Volume du réactif dosé + tolérance (mL)
```

```
Vd = 10.0
```

```
IVd = 0.02
```

```
# Volume équivalent + tolérance (mL)
```

```
Ve = 11.3
```

```
IVe = 0.05
```

```
# Nombre de points de calcul :
```

```
n=100000
```

```
def concentration (Cb,Va,Vb):
```

```
Ca = Cb*Vb/Va
```

```
return Ca
```

```
def moyenne(L):
```

```
somme=0
```

```
for i in range (len(L)):
```

```
    somme = somme + L[i]
```

```
moy=somme / len(L)
```

```
return moy
```

```
def incertitude (L,m):
```

```
somme=0
```

```
for i in range (len(L)):
```

```
    somme = somme + pow((L[i]-m),2)
```

```
variance = sqrt(somme/(len(L)-1))
```

```
return variance
```

```
# Pour une distribution normale
```

```
def valeur(x,Ix):
```

```
p=np.random.normal(0,1)
```

```
sgn=rd.choice([-1,1])
```

```
y=x+p*sgn*Ix
```

```
return y
```

```
# Pour une distribution carrée
```

```
def valeurcarrée(x,Ix):
```

```
p=rd.random()
```

```
sgn=rd.choice([-1,1])
```

```
y=x+p*sgn*Ix
```

```
return y
```

```
Conc=[]
```

```
for i in range (n):
```

```
    c=valeur(Ct,ICt)
```

```
    V=valeurcarrée(Vd,IVd)
```

```
    Ve=valeurcarrée(Ve,IVe)
```

```
    cdos=concentration(c,V,Ve)
```

```
    Conc.append(cdos)
```

```
Cmoy=moyenne(Conc)
```

```
UCmoy=incertitude(Conc,Cmoy)
```

```
print("La concentration vaut",round(Cmoy,3),"±",round(UCmoy,3),"mol/L")
```

```
plt.hist(Conc,100)
```

```
plt.show()
```

} balance + fiole  
 } pipette  
 } burette → peut être remplacé par une moyenne sur plusieurs manip et un écart-type

} donné.

} algorithme de Monte - Carlo.

) vérification qu'on a bien une gaussienne.