

Travaux pratiques de
Chimie générale

Université de Technologie de Compiègne

CM11

Travaux pratiques de Chimie générale

Avant propos (avertissement sécurité).....	3
Quelques exemples de prix.....	4
Calculs d'erreurs.....	5
Quelques conseils.....	8
TP1 : Spectrophotométrie.....	9
TP2 : Conductimétrie.....	15
TP3 : pH-métrie (1).....	19
TP4 : pH-métrie (2).....	23
TP5 : Potentiométrie.....	26
TP6 : Cinétique chimique.....	30
Notions de base sur les incertitudes.....	33

Avant-propos

Ce fascicule rassemble un certain nombre d'éléments scientifiques et techniques nécessaires à la réalisation des Travaux Pratiques de Chimie Générale. Il ne s'agit pas d'un cours et il est fortement conseillé de consulter les ouvrages cités en référence au cours, pour plus d'informations.

Le respect du matériel qui coûte cher et doit être remplacé en cas de casse, vol ou perte, ainsi que le soin apporté dans tous les aspects du travail (règles de sécurité, présentation du rapport et propreté du laboratoire pendant et à la fin de la séance) seront largement appréciés dans les critères d'évaluation.

Quelques prix indicatifs de verrerie, matériel et produit chimique vous sont donnés à la page suivante.

Dans les laboratoires, les règles à adopter sont simples : il s'agit de respecter les règles de sécurité, celles du bon sens, et celles de la propreté :

La plupart des réactifs et réactions que vous aurez à manipuler présentent un danger qu'il convient de prendre en compte.

- 1) Le **port de la blouse est obligatoire** sous peine d'exclusion des travaux pratiques.
- 2) **L'utilisation de votre téléphone** (même pour faire des calculs) est **interdite** pendant le TP. Munissez-vous d'une calculatrice.
- 3) Le **port de lunettes de sécurité est obligatoire** durant toute la présence au laboratoire.
- 4) Il est formellement interdit de pipeter tout liquide (même de l'eau distillée) à la bouche. Vous devez **obligatoirement utiliser une propipette**.
- 5) Veillez, lors de la préparation de solutions d'acides, à **verser l'acide dans l'eau** et non l'inverse.
- 6) Il est formellement interdit **de fumer et de manger dans le laboratoire**.
- 7) Il est obligatoire de **se laver soigneusement les mains** en quittant le laboratoire.
- 8) Vous devez signaler le plus rapidement possible toute casse et/ou blessure.

Faites attention aux étiquettes des produits que vous allez utiliser. Vous devez connaître **parfaitement** les pictogrammes de sécurité des produits chimiques :



Le laboratoire est votre outil de travail. Il vous est demandé de le maintenir propre et rangé. **L'oubli de nettoyage de votre pailasse en fin de séance sera sanctionné sur votre compte rendu.** De même, une attention toute particulière sera accordée à la **propreté de la balance en fin de séance.**

Vous devez impérativement vous munir de papier millimétré à chaque séance.

Quelques exemples de prix (hors taxes)

Verrerie

Bécher 100 mL.....	29,20€
Pipette jaugée 20 mL.....	43,70€
Burette 25 mL.....	52,60 €
Thermomètre au 1/10 ^{ème}	79,50€
Propipette	45,50€

Matériel

Sonde de conductivité.....	254,00€
Electrode pH combinée.....	224,00€
pH-mètre.....	1 380,00€
Spectrophotomètre.....	2 830,00€
Balance de précision.....	2 960, 00€

Produits

1 L d'acide chlorhydrique 1N.....	39,70€
1 L de solution tampon pH7.....	32,50€
1 kg d'acétate de sodium.....	86,40€

Calculs d'incertitudes

Toute mesure physique (ou chimique) est inévitablement entachée d'erreur, due, entre autres, à l'imperfection de l'appareillage utilisé et à l'imperfection du sens de l'opérateur. Lorsque la mesure est, en fait, le résultat de plusieurs mesures plus ou moins indépendantes, les erreurs s'accumulent.

Il convient de bien comprendre que *le « calcul d'incertitude » accompagnant l'énoncé d'un résultat fait partie intégrante de ce résultat* et qu'*il est obligatoire*.

Avant d'aborder concrètement l'évaluation des erreurs, il est nécessaire de bien distinguer les deux notions complémentaires que sont **l'erreur absolue** et **l'erreur relative**. Appelons, pour simplifier, X la grandeur à évaluer, et ΔX l'erreur absolue sur cette grandeur. Les deux notions suivantes sont à connaître impérativement :

- L'erreur absolue ΔX est l'erreur maximale que l'on est susceptible de commettre dans l'évaluation de X, et s'exprime dans les mêmes unités que X (ou à l'aide d'un sous-multiple).
- L'erreur relative $\Delta X / X$ est un nombre sans dimension qui représente l'importance de l'erreur par rapport à la grandeur évaluée. Elle donne une indication sur la précision des mesures.

Evaluation des erreurs

1) Incertitude systématique

D'une façon très schématique, et en l'absence de toute autre indication, on considèrera que *l'incertitude systématique d'une mesure sur un appareil correspond à une demi-valeur de la graduation utilisée*. Sur un cadran digital, on prendra $\frac{1}{2}$ unité du dernier chiffre significatif stable. Pour une solution étalonée, on prendra $\Delta C / C = 0,1\%$. Ces 2 valeurs sont impérativement à retenir.

2) Précision expérimentale

La précision d'un résultat dépend aussi du soin apporté à la mesure par l'expérimentateur. Pour le matériel jaugé (pipettes et fioles) utilisé correctement, on prendra toujours $\Delta V / V = 0,2\%$. Pour du matériel gradué, on prendra toujours : $\Delta V = 1\% V_T$ (avec V_T = volume total de la burette).

3) Incertitude méthodique

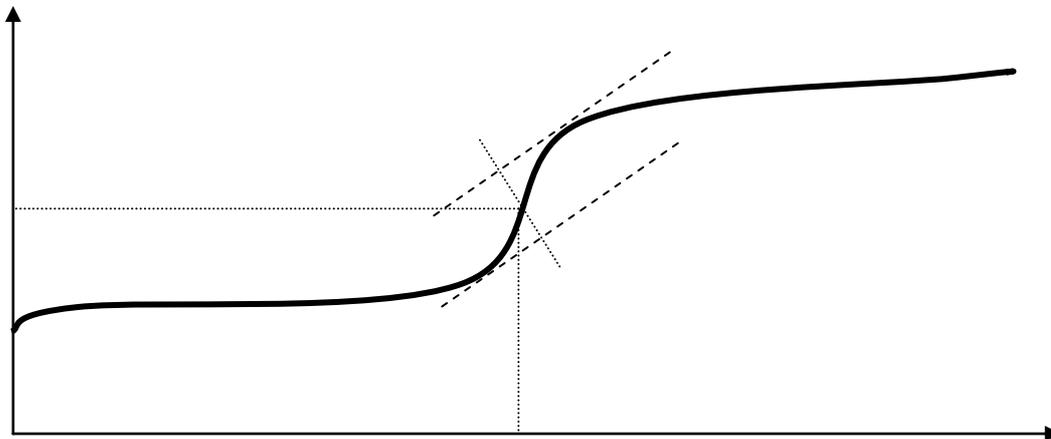
Pour obtenir un résultat exploitable, la méthode doit être suivie correctement. Si l'on se contente de relever les valeurs à intervalles de 1 mL, alors que la méthode demande des intervalles de 0,1 mL, on diminuera automatiquement la précision globale.

4) Incertitude graphique

Lorsqu'un point est déterminé graphiquement, il y a une incertitude sur la détermination physique. En effet, un point est l'intersection de deux droites, et il peut y avoir une marge de manœuvre non négligeable dans le positionnement des droites, et donc de ce point (voir exemple ci-dessous). Cette incertitude est inhérente à ce type de détermination et est indépendante de toute autre incertitude, ou plutôt s'y ajoute, quel que soit le soin apporté à la manipulation elle-même.

Exemple de calcul d'incertitude

Considérons la courbe de neutralisation d'un acide par la soude :



Soient C_1 la concentration de l'acide à déterminer
 C_2 la concentration de la solution de soude
 V_1 le volume de la prise d'essai
 V_2 le volume de soude nécessaire à la neutralisation de l'acide

La concentration de la solution d'acide est donnée par la relation suivante :

$$C_1 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1}$$

En dérivant cette relation, on a :

$$\frac{dC_1}{C_1} = \frac{dC_2}{C_2} + \frac{dV_2}{V_2} - \frac{dV_1}{V_1}$$

L'incertitude est la somme des valeurs absolues :

$$\frac{\Delta C_1}{C_1} = \frac{\Delta C_2}{C_2} + \frac{\Delta V_2}{V_2} + \frac{\Delta V_1}{V_1}$$

Evaluation des incertitudes :

$$\frac{\Delta C_2}{C_2} = 0,1\% \quad (\text{la solution de soude est une solution étalonnée})$$

$$\frac{\Delta V_1}{V_1} = 0,2\% \quad (V \text{ est prélevé à l'aide d'une pipette jaugée})$$

En ce qui concerne l'incertitude faite sur V_2 , volume équivalent, il existe plusieurs méthodes de calcul. Celle que nous utiliserons en CM11 est la suivante :

L'incertitude commise sur V_2 (ΔV_2) provient

- d'une incertitude liée au matériel (ici, une burette de dosage) = 1% V_T (V_T = volume total de la burette), soit pour une burette de 25 mL, 0,25 mL
- et d'une incertitude graphique : si on considère la figure ci-dessus, il y a de toute évidence une marge de manœuvre sur chaque tangente, et donc sur le point d'inflexion qui détermine le point équivalent. Il paraît difficile de descendre au cours du tracé en dessous d'une précision de 1 mm. Il est à noter que le choix d'une échelle plus grande n'améliorera pas la précision, dans la mesure où le positionnement du point sera plus aléatoire. Si l'échelle de volumes choisie est : 1 cm = 1 mL, l'incertitude graphique sera donc égale à 0,1 mL.

On ne tiendra pas compte ici de l'incertitude méthodique qui ne peut être calculée précisément que si les volumes versés à la burette sont strictement identiques.

Application numérique :

$V_2=12,7$ mL et $C_1=0,512$ mol/L

$$\frac{\Delta C_1}{C_1} = \frac{0,1}{100} + \frac{0,2}{100} + \frac{(0,25+0,1)}{12,7} = 30,06 \cdot 10^{-3} = 3\%$$

Soit :

$$\Delta C_1 = 0,512 \times 3 \cdot 10^{-2} = 15,65 \cdot 10^{-3} = 0,0157 \approx 0,016 \text{ mol/L}$$

Et la réponse correcte sera :

$$C_1 = 0,510 \pm 0,016 \text{ mol/L}$$

On remarquera que les calculs se font toujours avec une précision maximale. Les arrondis se font toujours par excès, mais sans excès, et il importe d'accorder un nombre de chiffres significatifs.

A la fin de ce polycopié (p 32), vous trouverez un document (« notions de base sur les incertitudes et le traitement des données expérimentales en physique, chimie et biologie ») qui reprend les notions de base concernant les incertitudes. Il est vivement conseillé de vous y reporter régulièrement.

Impératifs

Préparation du TP avant la séance

Chaque énoncé de TP commence par un travail préalable à effectuer. Il est **obligatoire** de faire ce travail avant de venir en TP.

Chaque séance de TP commence par une **interrogation écrite** portant sur le TP à venir, les TP précédents, des calculs simples (concentrations, incertitudes etc...) et les consignes de sécurité. Comme vous le verrez, certains TP proposent la résolution d'une **question préparatoire** au TP, surlignée en grisé. La résolution de cette question est assez rapide mais permet de cerner la problématique abordée en séance et les éléments de compréhension ou de connaissance qui peuvent vous manquer. Vous devez traiter individuellement cette question avant la séance sur papier libre, avec votre nom et prénom. Cette question sera ramassée, et des points bonus seront accordés. Vous devez vous munir de papier millimétré à chaque séance.

Tracé des courbes

- Exploiter au mieux toute la surface de la feuille.
- Utiliser une échelle facile à lire (à proscrire, par exemple, les multiples de 3).
- Indiquer l'échelle choisie sur les axes (sans les surcharger de graduation).
- Graduer régulièrement les axes.
- Préciser les grandeurs et les unités sur les axes.
- Donner un titre pertinent, clair et concis à chaque courbe. A bannir absolument : "DO=f(C)". Le titre doit comporter les espèces titrées et titrantes, leurs concentrations, ainsi que la technique de dosage.
- Choisir une échelle donnant une précision correspondant à celle du dosage. Il est totalement inutile de dilater la zone du point équivalent, cela ne peut donner qu'une précision illusoire, voire, dans certains cas, une précision moindre, en rendant plus difficile le tracé d'une droite.
- Faire figurer les points expérimentaux proprement par des croix (+).
- Tracer la courbe en passant de façon pertinente et réfléchie par les points expérimentaux.

Manipulation

Les différents dosages doivent être poursuivis suffisamment loin après le point équivalent de façon à pouvoir tracer la courbe de dosage complète. En effet, le point équivalent ne pourra pas être déterminé avec une précision satisfaisante que si la courbe est complète. Le dosage ne s'arrête évidemment pas quand la burette est vide, il peut être poursuivi. Pour suivre votre dosage en cours de manipulation, il est conseillé de tracer grossièrement, au brouillon, chacun des points obtenus. Ceci permet d'arrêter son dosage à des volumes adéquats. Tracez ensuite les points de dosage au propre sur papier millimétré.

TP 1 : Spectrophotométrie

Dosage par étalonnage Etude d'un indicateur de pH

Travail préalable

- Apprendre les règles de sécurité (p 3), la technique de calcul d'incertitude (p 5) et lire les consignes concernant le tracé des courbes et les manipulations (p 8).
- Préparer, en lisant et en comprenant, l'ensemble du TP, préalablement à la séance.
- Préparer les calculs de dilution.
- Vous munir de papier millimétré.

I. Généralités

A. Principe

La spectrophotométrie est une méthode physico-chimique permettant de déterminer la concentration d'une solution en mesurant le pourcentage d'intensité lumineuse absorbée par cette solution.

Les méthodes d'étude spectroscopique mettent en jeu l'interaction des atomes et des molécules avec les ondes électromagnétiques. Tout rayonnement est porteur d'une énergie E dont la valeur dépend de la longueur d'onde selon la loi suivante :

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

avec h : constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J/Hz)

c : vitesse de la lumière (299 792 km/s)

λ : longueur d'onde considérée (nm)

L'absorption de l'énergie des radiations électromagnétiques par la matière s'y fait au prix de certains changements. En spectroscopie dans le domaine de l'ultraviolet, les longueurs d'onde s'échelonnent de 200 à 400 nm, la spectroscopie visible concerne les longueurs d'onde de 400 à 800 nm. Les énergies correspondantes vont de 2320 kJ à 145 kJ, ce qui correspond à des transitions possibles pour les électrons les moins liés des atomes.

Lorsque la spectrophotométrie se limite au domaine du visible où les rayonnements de longueurs d'onde différentes correspondent à des différences de couleur perceptibles à l'œil, elle prend le nom de colorimétrie.

B. Loi de Beer-Lambert

Elle exprime la relation entre l'intensité lumineuse transmise par une substance I_t et l'intensité lumineuse incidente I_0 .

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot \ell \cdot C$$

C : concentration de la solution en mol/L

ℓ : épaisseur de la solution traversée par le rayonnement lumineux (s'exprime couramment en cm)

ε : coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Ce coefficient dépend de la nature de la molécule et du solvant, de la longueur d'onde, de la température et est indépendant de la concentration.

A partir de cette loi, on définit la densité optique ou absorbance (« A » ou « D.O. » ou « O.D. » en anglais) :

$$A = D.O. = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot \ell \cdot C \quad (\text{adimensionnel})$$

Remarques :

- La loi de Beer-Lambert ne s'applique qu'en lumière monochromatique
- Elle n'est valable que pour des solutions de faible concentration
- Le solvant ne doit pas absorber dans la zone des longueurs d'onde étudiées
- Le rayonnement ne doit pas provoquer une modification du milieu (pas d'effet photochimique)
- Les intensités de coloration doivent demeurer faibles pour que le détecteur puisse en apprécier les variations. Il faut donc opérer avec des faibles concentrations et de faibles épaisseurs de liquide. L'absorbance maximale utilisable est de 1,5 sur les appareils que vous utilisez en TP.

C. Spectrophotomètre

Le spectrophotomètre permet l'étude des caractéristiques, en longueur d'onde et en intensité, de la lumière transmise ou émise par un corps éclairé.

Un spectrophotomètre est constitué de :

- Une source lumineuse émettant un faisceau de lumière polychromatique convenable.
- Un prisme ou réseau qui décompose cette lumière polychromatique et une fente qui sélectionne parmi les radiations obtenues une radiation monochromatique. L'ensemble (prisme fixe plus fente mobile ou prisme mobile plus fente fixe) est appelé monochromateur. Ces systèmes sont parfois remplacés par des filtres colorés.
- Une cuve destinée à recevoir l'échantillon à étudier.
- Un ensemble « cellule plus amplificateur » capable de transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique d'intensité mesurable, appelé détecteur.

Au cours de ce premier TP, vous aborderez deux cas : le dosage spectrophotométrique et l'étude d'un indicateur coloré.

II. Dosages spectrophotométriques

A. Principe du dosage

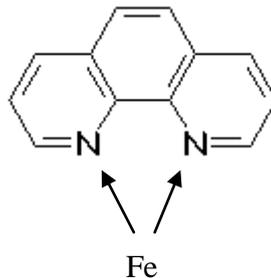
La technique consiste à réaliser une solution de titre connu de la même substance que celle étudiée, mais assez concentrée. On prépare ensuite, par dilutions successives, des solutions de moins en moins concentrées.

L'ensemble de ces solutions placées dans des conditions similaires permet d'obtenir une « gamme » de colorations que l'on compare à l'œil avec la solution de titre inconnu. Ceci permet d'encadrer entre un maximum et un minimum le résultat. On peut ensuite affiner en diluant au mieux la solution étalon pour approcher encore la concentration inconnue.

De manière plus quantitative, on peut mesurer l'absorbance de ces solutions étalon et établir une courbe étalon $A=f(C)$. Il suffit alors de mesurer l'absorbance de la solution inconnue et, via le report de cette valeur sur la courbe, d'en déduire la concentration. Toutefois, il faut au préalable avoir établi le spectre d'absorption de la solution inconnue ou étalon, afin de déterminer la meilleure longueur d'onde pour effectuer les mesures.

La solution à doser est une solution de fer ferrique (Fe^{3+}).

L'orthophénanthroline ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, H_2O) forme un complexe rouge-orangé avec les ions Fe^{2+} .



En présence d'un excès d'orthophénanthroline, l'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration de fer ferreux. La méthode peut être utilisée pour le dosage du fer ferreux ou pour celui du fer total après réduction des ions Fe^{3+} par le chlorhydrate d'hydroxylamine ou l'acide ascorbique, et pour des teneurs en fer comprises entre 0,1 et 5 mg/L.

B. Manipulation

1. Préparation des solutions

Dans des fioles jaugées de 100 mL, préparer, par dilution d'une solution étalon de fer de concentration C_E (indiquée sur la bouteille), les solutions de concentration :

$C_E/2$ $C_E/4$ $C_E/8$ $C_E/16$ $C_E/32$

Dans une série de 6 erlenmeyers de 250 mL propres et secs, verser 100 mL des six solutions C_E à $C_E/32$. Dans un 7^{ème} erlenmeyer verser 100 mL (mesurés avec fiole jaugée) de la solution de titre inconnu en Fer.

Dans chacun des 7 erlenmeyers ajouter, dans l'ordre :

- 3 mL de chlorhydrate d'hydroxylamine (ou d'acide ascorbique) et agiter,
- 3 mL de tampon pH=4,8 et agiter,
- 3 mL d'orthophénanthroline et agiter.
- Laisser reposer environ une quinzaine de minutes.

2. Estimation de la concentration « à l'œil »

En procédant comme décrit ci-dessus, il est possible de placer l'erlenmeyer contenant la solution de titre inconnu entre deux erlenmeyers contenant des solutions dont l'intensité de coloration encadrera celle de la solution inconnue.

3. Détermination de la concentration de la solution inconnue grâce au spectrophotomètre

Une notice expliquant le fonctionnement du colorimètre est fournie à chaque poste de travail. Prière de s'y reporter. Le trajet du faisceau lumineux est souvent matérialisé par une flèche. Attention ! ces appareils sont chers et fragiles.

a/ Manipulation des cuves de mesure

- Tenir une cuve par les faces dépolies ou striées. Ne pas mettre les doigts sur les faces polies.
- Rincer la cuve avec la solution avant de la remplir.
- Ne pas remplir complètement pour éviter les débordements. Essuyer les faces avec un papier.
- Veiller à ce qu'aucune bulle d'air ne se trouve à l'intérieur de la cuve (au besoin, tapoter doucement la cuve pour faire remonter les bulles).
- Placer la cuve dans l'appareil en respectant le sens du faisceau matérialisé par une flèche du support du spectrophotomètre.
- Jeter les cuves après usage.

b/ Recherche du maximum d'absorption

- On remplit aux trois quarts la cuve avec la solution colorée obtenue avec la solution étalon la plus concentrée.
- On fait varier la longueur d'onde de 350 à 800 nm et on trace la courbe $A=f(\lambda)$. Ceci permet de donner la valeur de λ correspondant au maximum d'absorption soit λ_m . A chaque changement de longueur d'onde, il y a lieu de remettre l'absorbance à zéro avec le solvant. Le colorimètre permet de discriminer les longueurs d'onde à un nanomètre près. Déterminez le maximum d'absorption avec cette même précision.

c/ Courbe d'étalonnage $A=f(C)$

On se fixe à la valeur λ_m obtenue pour le maximum d'absorption, puis on mesure A pour chacune des solutions préparées (ne pas oublier pour chaque mesure de rincer la cuve avec la nouvelle solution et d'essuyer convenablement les faces). On trace ensuite la courbe d'étalonnage $A=f(C)$.

d/ Valeur de la concentration de la solution de titre inconnu

En laissant $\lambda = \lambda_m$, on mesure l'absorbance A_x relative à la solution inconnue C_x . La valeur obtenue est reportée sur la courbe $A=f(C)$. A la valeur A_x correspond une valeur C_x sur l'axe des abscisses : c'est la concentration de la solution de titre inconnu. On doit ensuite s'assurer que le résultat obtenu est en accord avec celui trouvé par la méthode visuelle.

Note : si la valeur de l'absorbance obtenue avec la solution de concentration inconnue ne se place pas dans la partie linéaire de la courbe $A=f(C)$, il sera nécessaire d'effectuer une dilution de moitié de cette solution inconnue puis de reprendre la mesure.

C. Expression des résultats

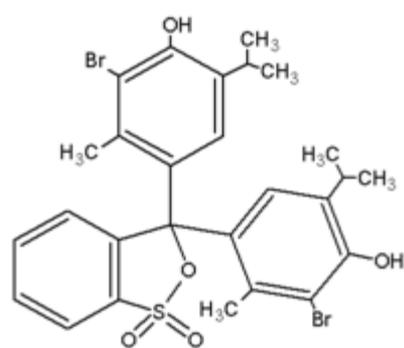
Pour cette partie du TP, vous devez présenter dans votre compte rendu les résultats suivants :

- La longueur d'onde maximum associée à la solution étudiée ainsi que l'incertitude.
- La concentration **en mg de fer/L** de la solution de titre inconnu. Y a-t-il une corrélation avec l'estimation à l'œil ?
- La courbe étalon.

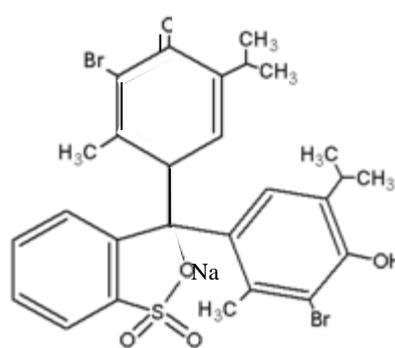
III. Etude d'un indicateur coloré

A. Principe

La spectroscopie peut également servir à étudier la structure de corps purs. Les indicateurs colorés (de pH) sont des composés dont les formes acides et basiques absorbent différemment la lumière et apparaissent de couleur différente selon le pH. Leur emploi dans les titrages acido-basiques permet ainsi de détecter les variations de pH. Le bleu de bromothymol (ou 3,3'-dibromothymolsulfonephthaléine ou BBT) se présente sous les formes suivantes en milieu acide ou basique :



pH acide (couleur jaune)



pH basique (couleur bleue)

B. Manipulation

- Dans trois cuves différentes, ajouter 2,5 mL d'une solution d'acide, d'une solution de soude et d'une solution tampon dont le pH est situé dans la bande de virage de l'indicateur (pH 6,8).
- Ajouter 150 μL de la solution de bleu de bromothymol dans chacune des cuves. Mélanger en bouchant la cuve à l'aide d'un morceau de parafilm.
- Noter la couleur de chacune des cuves.
- Tracer la courbe $A=f(\lambda)$ pour **une des trois cuves uniquement** (choisie par votre assistant de TP). N'oubliez pas de remettre à « zéro » l'absorbance à l'aide des solutions d'acide, de base ou de tampon (selon le cas), à chaque changement de longueur d'onde.

C. Expression des résultats

Pour cette partie du TP, vous devez présenter dans votre compte rendu les résultats suivants :

- La valeur de la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de la solution que vous avez testée. Noter le maximum d'absorption des 2 autres solutions testées par les autres binômes.
- La justification de la couleur de chacune des 3 solutions en vous basant sur la valeur des maxima d'absorption (Cf tableau ci-dessous) : établir clairement la corrélation entre maximum d'absorption et couleur apparente d'une solution.
- Le calcul des coefficients d'extinction molaire correspondant aux maxima d'absorption acides et basiques.

Remarque : Longueurs d'onde du spectre visible (en nanomètre) :

	Violet	Bleu	Vert	Jaune	Orange	Rouge
De	400	424	491	575	585	647
A	424	491	575	585	647	700

TP2 : Conductimétrie

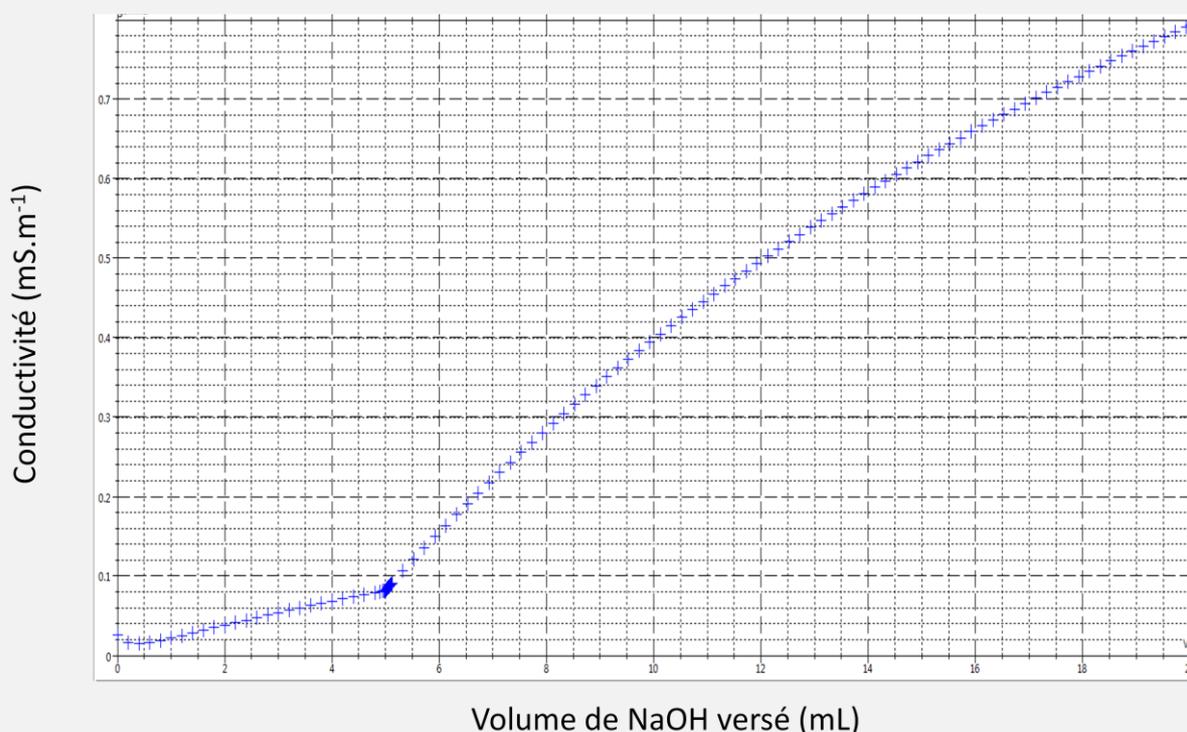
Dosages d'acides Etude de la solubilité de sels

Travail préalable :

- Vérifier que les règles de sécurité (p 3) sont sues ainsi que la technique de calcul d'incertitude (p 5) et les consignes concernant le tracé des courbes (p 8). Attention : le barème tiendra compte du respect des règles et consignes.
- Préparer, en lisant et en comprenant, l'ensemble du TP, préalablement à la séance, notamment le principe de la conductimétrie.
- Comprendre et apprendre la signification des différentes grandeurs qui seront abordées au cours de ce TP, ainsi que leurs unités.
- Faire **individuellement**, sur feuille réponse (disponible sur Moodle), la question préparatoire ci-dessous. Elle sera ramassée en début de séance.
- Vous munir de papier millimétré.

Question préparatoire

Voici la courbe obtenue par dosage conductimétrique de 20 mL d'acide méthanoïque, prélevé avec une pipette jaugée de 20mL, par de la soude (solution commerciale) 0.1 mol/L placée dans une burette de 25 mL¹.



Question : Calculer la concentration molaire d'acide méthanoïque et son incertitude.

¹ L'échelle des abscisses va de 0 à 20 mL de NaOH versé.

I. Généralités

A. Principe de la technique

Les solutions aqueuses d'électrolytes conduisent le courant. Cette conductivité est due au mouvement des ions qui se déplacent dans la solution. Si on applique une différence de potentiel U , entre deux électrodes de platine plongées dans une solution, on peut mesurer la résistance R de la solution comprise entre les deux électrodes. Comme pour un conducteur, la résistance est reliée à la résistivité :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{s} \quad (1)$$

Où l : distance entre les électrodes (m)
 s : section entre les électrodes (m^2)
 ρ : résistivité de la solution. Elle dépend de la température et de la composition de la solution ($\Omega \cdot m$).

Pour une électrode donnée, l et s sont des constantes

$$\left[\frac{l}{s} = K \right] \quad \text{constante de la cellule ou de l'électrode en } m^{-1} \quad (2)$$

La *conductance* G d'une solution est l'inverse de la résistance, elle s'exprime en Ω^{-1} ou en S (Siemens).

La conductivité κ est définie comme l'inverse de la résistivité :

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{s} \cdot \frac{1}{R} = \frac{K}{R} = G \cdot K \quad (\Omega^{-1} \cdot m^{-1}) \text{ ou } (S \cdot m^{-1}) \quad (3)$$

La conductivité spécifique d'un ion est égale à sa conductivité partielle rapportée à un équivalent-gramme.

$$\lambda_i = \frac{\kappa_i}{C_i} \quad (4)$$

Dans une solution d'électrolytes, la conductivité totale est égale à la somme des conductivités partielles des ions la composant :

$$\kappa = \sum_i \kappa_i = \sum_i \lambda_i C_i \quad (5)$$

B. Matériel

Une cellule conductimétrique est constituée de deux électrodes de platine recouvertes (côté intérieur) de noir de platine, destiné à éviter au maximum la polarisation. Ces électrodes sont distantes d'environ 10 mm et protégées par une monture de verre.

L'appareil impose une différence de potentiel alternative (1000 Hz en général) et mesure le courant. Dans ces conditions, les phénomènes de polarisation aux électrodes peuvent être négligés.

Dans ce deuxième TP, vous allez aborder deux applications de la conductimétrie : le dosage d'acides et le calcul de la solubilité d'un sel.

II. Dosages par conductimétrie

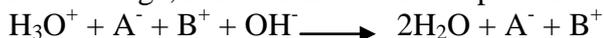
A. Principe

Le principe du dosage repose sur de nettes différences de conductivité spécifique entre les ions H_3O^+ et OH^- d'une part et les autres ions d'autre part.

1. Dosage d'un acide fort par une base forte

Soit un acide fort HA que l'on neutralise par une base forte BOH. Initialement, on a en solution des ions H_3O^+ et A^- .

Au cours du dosage, la réaction suivante se produit :

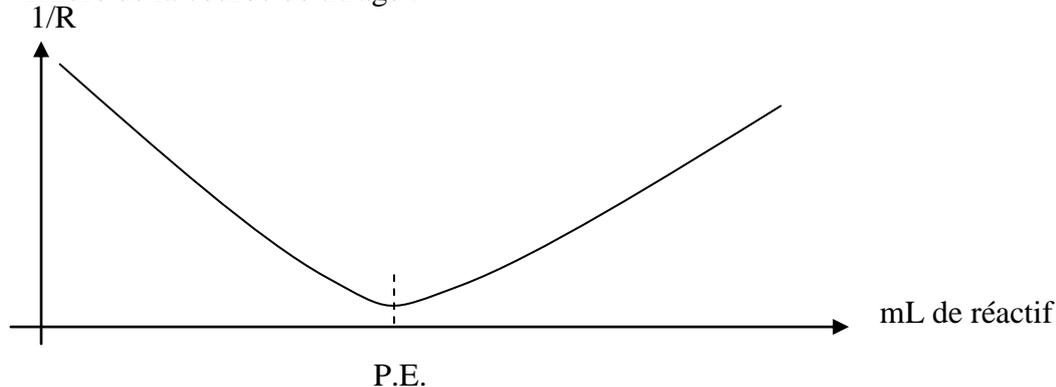


Le nombre d'ions A^- reste constant. L'addition de base introduit des ions OH^- et B^+ . Les ions OH^- réagissent avec les ions H_3O^+ pour former de l'eau. Dans la solution, il y a donc disparition des ions H_3O^+ et apparition d'ions B^+ de conductivité spécifique λ beaucoup plus faible.

La conductivité globale de la solution va donc diminuer.

Après le point équivalent (neutralisation), la base, ajoutée en excès, introduit des ions OH^- et B^+ qui ne réagissent pas. La conductivité des ions OH^- étant très élevée, la conductivité globale de la solution va donc augmenter. Le point de neutralisation correspond donc théoriquement au minimum de la courbe.

Allure de la courbe de titrage :



2. Dosage d'un mélange d'acides (fort+faible) par une base forte

Soit un mélange d'acide fort HA_1 et d'acide faible HA_2 que l'on neutralise par une base forte. L'acide fort est entièrement dissocié sous forme H_3O^+ , A_1^- .

La présence d'ions H_3O^+ en solution empêche la dissociation de l'aide faible qui reste sous forme de molécules HA_2 (loi de déplacement de l'équilibre).

Au cours du dosage tout se passe comme si on neutralisait successivement l'acide fort puis l'acide faible.

B. Manipulation

Important : Les électrodes d'une cellule conductimétrique doivent être manipulées avec précaution, et surtout, elles ne doivent jamais être essuyées.

Il est indispensable d'agiter les solutions (barreau aimanté) pour effectuer toute mesure, quelle qu'elle soit.

1. Détermination de la constante de la cellule K

La constante de la cellule est déterminée en mesurant la résistance d'une solution de chlorure de potassium 0,1 mol/L.

La résistivité de la solution de KCl est connue à différentes températures :

T(°C)	16	17	18	19	20	21	22	23	24
$\rho(\Omega.cm)$	93,3	91,3	89,3	87,5	85,7	84	82,3	80,7	79,1

2. Dosages

Pour déterminer la concentration des solutions, on mesurera $1/R$ en fonction du volume de réactif versé. Pour chaque dosage, prélever à la pipette 20 mL de solution (cf a) et b)), les introduire dans un bécher de 100 mL. A l'aide de la burette, verser progressivement le réactif et noter les valeurs de $1/R$. Tracer les courbes au fur et à mesure.

- Dosage d'une solution d'acide nitrique par une solution de soude 0,1 mol/L.
- Dosage d'un mélange d'acide nitrique et d'acide acétique par une solution de soude 0,1 mol/L.

C. Résultats

Pour cette partie du TP, vous devez :

- Déterminer la constante de cellule (attention à l'unité).
- Calculer, à partir des graphiques, les concentrations des deux solutions d'acides avec les incertitudes correspondantes.
- Prévoir quelle serait l'allure de la courbe correspondant au dosage d'un acide faible seul (à raison de 20 mL de prise d'essai d'un acide faible à 0,15 mol/L) par une

base forte (solution de soude à 0,1 mol/L). Pour cela, proposer un graphique complet à main levée de l'allure attendue (indiquer la valeur du volume équivalent théorique) et justifier.

III. Approche conductimétrique de la solubilité de sels peu solubles.

La technique de conductimétrie est également utilisée pour déterminer la solubilité de solutions salines.

A. Solubilité du CaSO_4

Le CaSO_4 est un sel que l'on retrouve naturellement ou sous forme d'additif dans de nombreux produits. C'est un sel très peu soluble.

1. Manipulation

Pour mesurer la solubilité de CaSO_4 , on mesurera la conductivité de la solution. Verser 20 mL d'eau distillée dans un bécher. Mesurer sa conductivité ($=\kappa_{\text{eau distillée}}$). Ajouter 100 mg de CaSO_4 . Agiter vigoureusement la solution pendant 10 minutes. Filtrer sur papier. Mesurer la conductivité de ce filtrat (κ_{lue}).

2. Résultats

Pour cette partie du TP, vous devez répondre aux questions suivantes :

- Ecrire l'équation de mise en solution dans l'eau du CaSO_4 .
- Quelle est la caractéristique, en termes de solubilité, du filtrat obtenu?
- Peut-on considérer que $\kappa_{\text{lue}} = \kappa_{\text{CaSO}_4}$? Pourquoi?
- A partir de la conductivité et de la relation (4), calculer la concentration de la solution saturée, sachant que la conductivité molaire ionique à dilution infinie à 25°C de CaSO_4 est : $\lambda^0 = 278,6 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Calculer la constante de solubilité K_s .

TP 3 : pH-métrie (1)

Dosage d'un acide faible
Etude de solutions tampon
Détermination de K_s

Vous ne rendrez qu'un seul compte rendu correspondant aux 2 TP de pHmétrie (TP3 et TP4). Ce compte rendu devra comprendre les différentes réactions, les résultats de dosage, avec calculs d'incertitude, les pKa déduits des graphiques (qui seront joints au compte rendu) et des équations théoriques, ainsi qu'une discussion sur les résultats obtenus, notamment concernant les solutions tampon, les différents triacides (TP4) et l'équilibre de précipitation.

Pour préparer ces TP et votre compte rendu en simulant les dosages, vous pouvez vous aider des logiciels suivants, figurant dans le dispositif SME des PC de l'UTC, ou téléchargeables gratuitement.

Dozzaqueux : <http://jeanmarie.biansan.free.fr/dozzaqueux.html>

DosA : <http://www.scientillula.net/logiciels/dosa/dosa.html>

Travail préalable :

- Préparer, en lisant et en comprenant, l'ensemble du TP, préalablement à la séance, en consultant la partie du cours de CM11 s'y attachant.
- Faire les simulations des différents dosages (en prenant par exemple une concentration inconnue de 0,1 mol/L) à l'aide des logiciels proposés.
- Rechercher les formules chimiques des produits nécessaires à la préparation des solutions concernées dans ce TP.
- Traiter individuellement la question préparatoire ci-dessous (Feuille réponse disponible sur Moodle). Elle sera ramassée au début de la séance.
- Vous munir de papier millimétré.

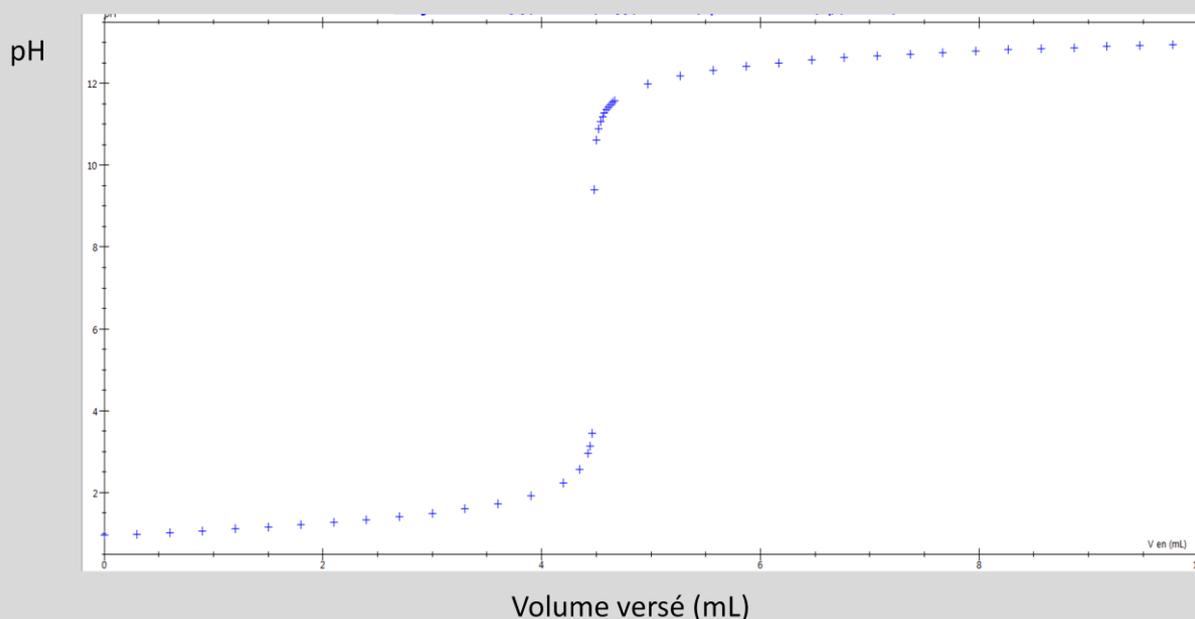
Question préparatoire

Voici l'étiquette d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique commerciale :

RECTAPUR	
Acide chlorhydrique 35 % min.	
Hydrochloric acid min. 35 %	
HCl	M = 36,46 g/mol
Densité/Density 20/4 : 1,17-1,18	HCl % 35-37
Impuretés % maximales/Maximum % impurities	
Résidu d'évaporation/Non volatile residue (100 °C)	0,020 0
Métaux lourds/Heavy metals (Pb)	0,001 0
Fe	0,000 5
Cl libre/Free Cl	0,005 0

1. A partir des données de cette étiquette, donner la concentration molaire de l'acide chlorhydrique dans la bouteille commerciale.

On procède à une dilution au $X^{\text{ème}}$ de cette solution dans l'eau (volume final=20 mL). On réalise ensuite un titrage pHmétrique par la soude 0.1 mol/L. On obtient la courbe suivante² :



2. Ecrire l'équation de réaction
3. Calculer la concentration molaire de l'acide chlorhydrique titré.
4. Quel est le facteur de dilution X fait à partir de la solution commerciale ?

I. Généralités

A. Principe de la technique

La neutralisation d'un acide par une base peut être suivie en mesurant la variation de pH de la solution au cours du dosage. Le pH d'une solution est défini par : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$.

B. Matériel

Pour mesurer la variation de pH, on utilise une électrode combinée qui est composée d'une électrode indicatrice, d'une électrode de référence et d'une pastille poreuse. Cette pastille poreuse assure la jonction électrique entre la solution à analyser et l'électrolyte interne de l'électrode de référence (cf schéma à la page suivante).

La différence de potentiel entre les deux électrodes, affichée par le pH-mètre (en fait un millivoltmètre) est donnée par l'équation :

$$\Delta E = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j$$

où

E_{ind}	est le potentiel de l'électrode indicatrice
E_{ref}	est le potentiel de l'électrode de référence
E_j	est le potentiel de jonction (souvent négligeable)

² L'échelle des abscisses varie de 0 à 10 mL

La chaîne électrolytique peut être schématisée par :

Electrode de référence / Jonction électrolytique / Solution analysée / Electrode indicatrice

En fait, comme détaillé ci-dessous, la différence de potentiel ΔE peut être ramenée à une équation avec comme seule variable le pH de la solution à analyser :

$$\Delta E = K \pm 0,06 \text{ pH} \quad (\text{en volt, à } 25^\circ\text{C})$$

- **L'électrode de référence** est une électrode argent / chlorure d'argent (Ag/AgCl).

Son potentiel est constant. Ceci est obtenu en utilisant l'effet ion commun entre une solution de chlorure d'argent et une solution de chlorure de potassium (KCl). La chaîne électrolytique peut être schématisée par :

Pastille poreuse / $\text{K}^+ \text{Cl}^-$, $\text{AgCl}_s / \text{Ag}$

La demi-réaction est $\text{AgCl}_s + e^- \rightarrow \text{Ag}_s + \text{Cl}^-$

Le potentiel de cette électrode dépend de la concentration en chlorure de potassium et de la température (cf le tableau ci-dessous), l'électrolyte de remplissage utilisé durant ces travaux pratiques contient 3 mol/L de KCl.

Température (°C)	KCl saturé + AgCl	KCl 3 mol/L + AgCl	KCl 1 mol/L + AgCl
5	194	220	247
10	192	217	244
15	190	214	242
20	188	210	239
25	186	207	236
30	184	203	233

Tableau 1 : Potentiels de référence en mV

- **L'électrode indicatrice est une électrode de verre.**

Cette électrode comprend une ampoule de verre perméable, une solution d'électrolyte, et une électrode de référence Ag/AgCl. La chaîne électrolytique peut être schématisée par :

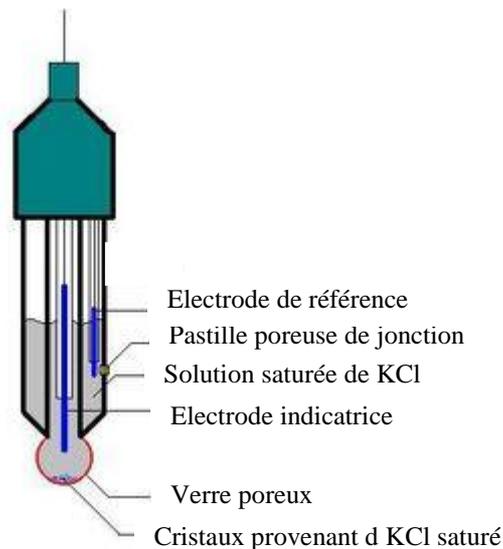
H_3O^+ solution / membrane de verre / H_3O^+ interne, $\text{Cl}^- \text{AgCl}_s / \text{Ag}$.

L'ampoule terminale, paroi de verre très mince, agit comme une membrane semi-perméable laissant passer les ions H_3O^+ , à l'exclusion, ou presque, de tous les autres ions.

Si on plonge l'électrode de verre dans une solution contenant des ions H_3O^+ , il s'établit de part et d'autre des parois de l'ampoule une différence de potentiel proportionnelle à la différence de pH entre la solution interne et la solution inconnue : $E_v = 0,06 (\text{pH}_{\text{solution}} - \text{pH}_{\text{interne}})$ à 25°C (en Volt).

L'électrolyte contient de l'acide chlorhydrique dilué et du chlorure d'argent à saturation. Le pH interne ne variant pratiquement pas, le potentiel interne de l'électrode de verre est pratiquement constant, et donc, pour une électrode donnée, le potentiel E_{ind} dépend uniquement du pH de la solution à analyser.

Grâce à l'emploi de verres spéciaux, au sodium et au lithium, on peut couvrir un intervalle de pH 0 à 14.



II. Dosage d'un acide faible en solution aqueuse

A. Sécurité

Dans les manipulations ci-dessous, vous allez manipuler des acides et des bases relativement dilués, portez une blouse de laboratoire ainsi que des lunettes de protection.

B. Dosage d'une solution d'acide éthanoïque (acide acétique)

Avant toute autre chose, étalonnez le pH-mètre à l'aide d'une solution tampon, en suivant les instructions du manuel de pH-mètre dont vous disposez.

- Introduisez dans un bécher de 100mL exactement 20 mL de la solution d'acide éthanoïque de concentration inconnue
- Ajoutez exactement 40 mL d'eau distillée et le barreau aimanté.
- Plongez l'électrode pH et notez le pH initial
- Introduisez progressivement la solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 0,1 mol/L en notant les valeurs de pH tous les 0,5 mL ajoutés au niveau des paliers (faible variation de pH) et tous les 0,1 mL ajoutés lorsque la variation de pH est importante.

III. Comportement des solutions tampon

A. Introduction

Lorsque le pH est égal au pK_a , les concentrations des formes acide et basique sont en égale proportion. Attention ! Cela ne correspond pas obligatoirement à la demi-neutralisation d'une solution d'acide ou de base. Les proportions de formes acide ou basique dépendent de la valeur du pK_a du couple considéré et de la concentration des solutions.

B. Détermination du pH de solutions tampon

Réalisez les 3 mélanges suivants dans des fioles jaugées de 100 mL :

- 1) Une solution de $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L d'acide éthanoïque (par volumétrie à partir d'une solution mère à 0,1 mol/L) et $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L d'éthanoate de sodium (par pesée).
- 2) Une solution $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L de dihydrogénophosphate de sodium et $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L d'hydrogénophosphate de sodium, les deux produits sont des solides.
- 3) Une solution $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L d'hydrogencarbonate de sodium et $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L de carbonate de sodium, les deux produits étant des solides.

- Vérifier le bon étalonnage du pH-mètre
- Verser successivement chacune des solutions dans un bécher de 100 mL et noter le pH.

IV. Détermination du K_s d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ par dosage pHmétrique de l'Aluminium Al^{3+}

Produits :

$\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$: Chlorure d'aluminium (III) hexahydraté.

HCl 35,5% : Solution d'acide chlorhydrique 35,5%.

NaOH 1 mol/L : Solution titrée d'hydroxyde de sodium.

Solutions Tampon pour étalonnage du pHmètre.

Mode opératoire :

Préparation de la solution d' AlCl_3 : Introduire 1,2 g d' AlCl_3 dans une fiole jaugée de 50 mL. Ajouter environ 40 mL d'eau, puis 4 gouttes d'HCl concentré *sous la hotte*, puis compléter à 50 mL avec l'eau.

Dosage : Remplir une burette graduée de 25 mL avec une solution de NaOH de concentration 1 mol/L (*port des lunettes obligatoire*). Verser 25 mL de solution d' AlCl_3 dans un becher de 100 mL et y plonger les électrodes. Tout au long du dosage, le mélange devra être homogénéisé à l'aide d'un barreau aimanté. Pour réussir l'expérience, il faut veiller à verser la soude goutte à goutte du $\text{pH}_{\text{initial}}$ de la solution jusqu'à pH 4 (une goutte $\approx 30 \mu\text{L}$). Vous pouvez par la suite verser 0,5 mL/0,5 mL jusqu'à pH 7, puis 0,1 mL / 0,1 mL voire goutte à goutte dans les zones de forte variation de pH jusqu'à la fin de l'expérience (pH 12). Notez bien chaque pH obtenu après l'ajout de soude, en relevant le pH d'apparition du précipité et le pH de redissolution du précipité (le précipité ne disparaît pas complètement).

Exploitation des résultats : *Pour exploiter les résultats expérimentaux, vous devez suivre le schéma suivant :*

- Tracer la courbe et noter précisément les pH d'apparition et de disparition des précipités.
- Ecrire les équations de réaction d'apparition et de disparition du précipité.
- En déduire l'expression de la constante de solubilité K_s .
- Exprimer la concentration $[\text{OH}^-]$ au pH d'apparition du précipité.
- Calculer la constante de solubilité K_s de Al^{3+} .

TP 4 : pH-métrie (2)

Dosage de différents triacides

Travail préalable :

- Préparer, en lisant et en comprenant, l'ensemble du TP, préalablement à la séance, en consultant la partie du cours de CM11 s'y attachant.
- Faire les simulations des dosages (en prenant par exemple une concentration inconnue de 0,1 mol/L) à l'aide des logiciels proposés (Cf TP3).
- Vous munir de papier millimétré.

A. Introduction

Les polyacides se caractérisent par différentes fonctions acide-base relâchant successivement les protons lors d'un titrage par une base, selon la valeur des constantes d'acidité. On assistera donc logiquement à différents sauts de pH lors d'un titrage, chaque « saut » de pH n'est pas toujours visible en fonction de la valeur des constantes d'acidité, de leur proximité, et de la concentration totale en acide. Ce TP a pour objectif d'illustrer ce phénomène.

B. Dosage d'une solution d'histidine H3A par NaOH 0,2 mol/L

Avant toute autre chose, étalonnez le pH-mètre à l'aide de la solution tampon, en suivant le manuel du pH-mètre.

Mode Opérateur :

- Dans un bécher, introduire la prise d'essai de 20 mL d'histidine
- Ajouter environ 50 ml d'eau et le barreau aimanté
- Amener le pH à 2,2 avec une solution d'acide chlorhydrique concentré.
- Introduire *progressivement* le NaOH.
- Relever le pH tous les 0,5 mL ajoutés au niveau des paliers (faible variation de pH) et tous les 0,1 mL ajoutés lorsque la variation de pH est importante.

C. Dosage d'une solution d'acide o-phosphorique par NaOH 0,1 mol/L

Avant toute autre chose, étalonnez le pH-mètre à l'aide de la solution tampon, en suivant le manuel du pH-mètre.

- Introduire dans un bécher de 100 mL exactement 20 mL de la solution d'acide o-phosphorique de concentration inconnue.
- Ajouter exactement 40 mL d'eau distillée et le barreau aimanté.
- Plonger l'électrode pH et noter le pH initial
- Introduire progressivement la solution d'hydroxyde de sodium 0,1 mol/L en notant les valeurs de pH tous les 0,5 mL ajoutés au niveau des paliers (faible variation de pH) et tous les 0,1 mL ajoutés lorsque la variation de pH est importante.

**D. Dosage d'une solution d'acide 2-hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylique
(acide citrique)**

- Répéter l'ensemble des opérations précédentes (paragraphe C) pour la solution d'acide citrique de concentration inconnue.

TP5 : Potentiométrie

Dosage potentiométrique

Influence du pH sur le potentiel redox

Travail préalable :

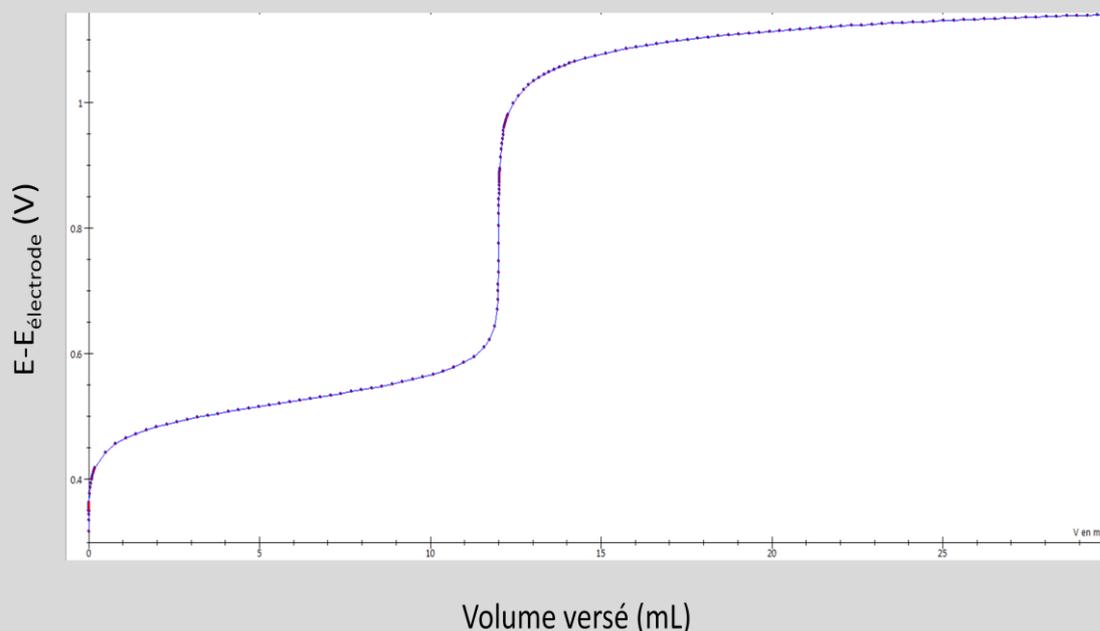
- Préparer, en lisant et en comprenant, l'ensemble du TP, préalablement à la séance, en consultant la partie du cours de CM11 s'y attachant.
- Savoir équilibrer une réaction.
- Préparer les calculs.
- Traiter individuellement la question préparatoire ci-dessous (Feuille réponse disponible sur Moodle). Elle sera ramassée au début de la séance.
- Vous munir de papier millimétré si possible semi-log (pas obligatoire).

Question préparatoire

On dispose de 20 mL d'une solution de FeSO_4 acidifiée à l'acide sulfurique et de concentration inconnue qu'on dose avec du dichromate de potassium.

1. Ecrire les demi équations redox ainsi que et l'équation bilan.
2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K.

On obtient la courbe de titrage potentiométrique suivante³



³ NB : L'électrode de référence au calomel saturé a un potentiel de 0.246V

3. Calculer la concentration de sulfate ferreux.
Le pH mesuré à la double équivalence est égal à 1.8.
4. Calculer le potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
5. Calculer le potentiel du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

On donne :

$$R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 298^\circ\text{K}$$

$$F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

Si ce TP, eu égard à l'alternance des semaines, a lieu avant le cours correspondant, vous pouvez vous référer au site suivant :

<http://gelle.fr/fichiers%20pdf/Cinetique.pdf>

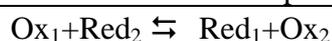
I. Généralités

A. Principe de la technique

Les réactions d'oxydoréduction mettent en jeu des transferts d'électrons. Ces réactions sont mises à profit pour doser les solutions oxydantes ou réductrices.

- Un oxydant est un corps susceptible de fixer les électrons
 - Un réducteur est un corps susceptible de fournir des électrons
- Un couple oxydant réducteur ou couple redox est défini par les 2 formes, oxydées et réduites, d'un même corps.

Une réaction d'oxydo-réduction est formée de 2 couples redox :



La réaction se fait dans le sens (1) si l'oxydant 1 est plus oxydant que l'oxydant 2 ou si le réducteur 2 est plus réducteur que le réducteur 1.

Le potentiel de la solution est suivi par la mesure de différence de potentiel entre 2 électrodes : une électrode de platine et une électrode de référence (de potentiel fixe).

L'électrode indicatrice de platine, prend le potentiel du couple redox en solution.

D'après la relation de Nernst, le potentiel de cette électrode peut s'écrire :

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

où ε^0 est le potentiel standard du couple considéré.

B. Matériel

Par convention, l'électrode à hydrogène (couple H^+/H_2) a été choisie comme référence, et on lui a attribué un potentiel standard nul. Elle n'est pas d'un usage très pratique.

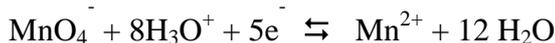
L'électrode de référence couramment utilisée au laboratoire est une électrode au calomel et au KCl saturé, dite électrode au calomel. L'électrode utilisée durant les travaux pratiques est une électrode combinée dont l'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl , elle a un potentiel constant de +210 mV par rapport à l'électrode à hydrogène à 20°C (Cf pH-métrie).

II. Dosages potentiométriques

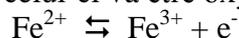
A. Principe

Exemple : soit le dosage d'une solution de fer ferreux par le permanganate de potassium.

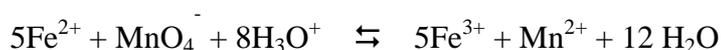
En milieu acide, l'ion permanganate est très oxydant. En présence d'un réducteur, l'ion MnO_4^- est réduit à l'état de Mn^{2+} selon la réaction.



Si l'ion réducteur employé est Fe^{2+} , celui-ci va être oxydé à l'état de Fe^{3+} :



La réaction d'oxydo-réduction globale est donc :



Au début du dosage, dès que l'on introduit la solution de permanganate dans la solution de fer ferreux, la réaction d'oxydo-réduction se produit, tous les ions permanganate sont réduits à l'état Mn^{2+} .

L'électrode indicatrice prend le potentiel du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ de potentiel standard ε_1^0 .

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Au point équivalent, lorsque tous les ions Fe^{2+} ont été oxydés en Fe^{3+} , le potentiel de l'électrode indicatrice peut être exprimé soit par le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, soit par le couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ de potentiel standard ε_2^0 .

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \varepsilon_2^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Après le point équivalent, il n'y a plus d'ions Fe^{2+} en solution, le potentiel de l'électrode de platine est celui du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.

$$\varepsilon = \varepsilon_2^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Ainsi, la demi-équivalence et la double équivalence permettent de calculer les potentiels standards des deux couples.

B. Manipulation

1. But

Certains sels cristallisent en « enfermant » un certain nombre de molécules d'eau. Le but de cette étude consiste à déterminer le taux d'hydratation du sulfate ferreux $\text{FeSO}_4, n\text{H}_2\text{O}$, c'est-à-dire déterminer n . Pour cela, on dosera une solution de fer ferreux par du permanganate de potassium (KMnO_4).

2. Mode opératoire

- Vérifier le circuit électrique.
- Peser avec précision environ $m=2,7\text{g}$ de sulfate ferreux. Les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL, ajouter 50 mL d'acide sulfurique 0,2 mol/L. Compléter à 100 mL avec de l'eau distillée.
- Doser 20 mL de cette solution par le permanganate de potassium.

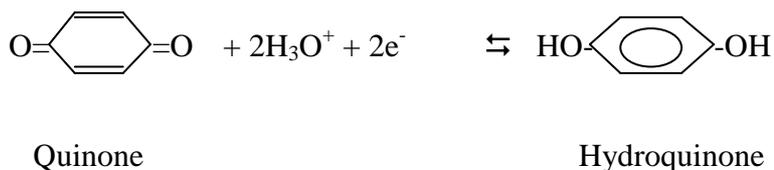
C. Résultats

- Ecrire l'équation de réaction sachant que l'ion permanganate MnO_4^- est réduit à l'état de Mn^{2+} .
- Tracer la courbe $E=f(\text{volume de } \text{KMnO}_4)$. En déduire la molarité de la solution de sulfate ferreux. Calculer la masse de FeSO_4 anhydre correspondante, dans les 100 mL de solution.
- Calculer la masse d'eau dans les m grammes pesés.
- En déduire le nombre de molécules d'eau cristallisées. Donner la valeur de n . Faire un calcul d'incertitude et vérifier que le domaine d'incertitude comprend bien un entier.
- Calculer les potentiels standards des deux couples.

III. Influence du pH sur le potentiel redox de la quinhydrone

A. Principe

La quinhydrone est un composé solide formé d'un mélange équimolaire de quinone et d'hydroquinone.



Cette réaction est une réaction d'oxydo-réduction pour laquelle le potentiel s'écrit (après numérisation et remplacement de \ln par \log) :

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Quinone}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Hydroquinone}]}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0,06 \text{ pH} + 0,03 \cdot \log \frac{[\text{Quinone}]}{[\text{Hydroquinone}]}$$

A l'équilibre, on a dans la solution autant de moles de quinone que d'hydroquinone d'où :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - 0,06 \cdot \text{pH}$$

La courbe donnant le potentiel du couple redox en solution en fonction du pH permet de déterminer le potentiel ε_0 du couple.

Remarque : Il est nécessaire de tenir compte du potentiel de l'électrode de référence utilisée.

B. Manipulation

1. Etalonner le pH-mètre à l'aide la solution étalon.
2. Dans 50 mL d'acide acétique normal, introduire et dissoudre quelques cristaux de quinhydrone (une pointe de spatule).
3. Doser 20 mL de cette solution par la soude 5 mol/L. **ATTENTION : la soude 5 mol/L est très caustique ! Le port de lunettes de sécurité est obligatoire pendant toute la séance.**
4. Mesurer en fonction du volume de soude versé :
 - Le pH de la solution
 - Le potentiel de la solution

C.

Résultats

- Tracer la courbe $E=f(\text{pH})$.
- Donner la valeur de E_0 du couple quinone / hydroquinone *par rapport à l'électrode à hydrogène*.
- Vérifier la pente de la courbe. Discuter.

TP 6 : Cinétique chimique

Oxydation de l'ion iodure par l'ion persulfate

Travail préalable :

- Préparer, en lisant et en comprenant, l'ensemble du TP, préalablement à la séance, en consultant la partie du cours de CM11 s'y attachant.
- Rechercher les potentiels standards des différents couples et les placer sur une échelle.
- Faire la liste des noms chimiques et usuels de toutes les espèces qui seront manipulées.
- Traiter individuellement la question préparatoire ci-dessous (Feuille réponse disponible sur Moodle). Elle sera ramassée au début de la séance.
- Vous munir de papier millimétré.

Attention : Si le TP a lieu avant les séances de cours d'y rapportant, consulter les références suivantes :

http://chimie.sup.pagesperso-orange.fr/Cinetiquechimique.html#_Toc122093360

<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach/Cinetique2/Cinetique.pdf>

Question préparatoire

On étudie la réaction du persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ sur l'iodure de potassium KI. La constante de vitesse de la réaction a été déterminée à plusieurs températures. On obtient les valeurs de constantes de vitesse (k) suivantes:

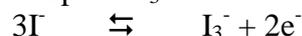
Température (°C)	k [(mol/L) ⁻¹ . sec ⁻¹]
3.1	$0.8687 \cdot 10^{-3}$
22.8	$4.913 \cdot 10^{-3}$
33	$11.231 \cdot 10^{-3}$

Calculer l'énergie d'activation E_a .

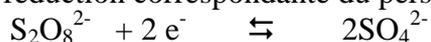
On donne : $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

I. Généralités

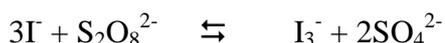
Les ions iodures sont susceptibles, en présence de persulfate, de subir une oxydation pour former un complexe I_3^- :



La réduction correspondante du persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ transforme cet ion en sulfate SO_4^{2-} :



La réaction globale est donc :



Dans les conditions expérimentales retenues, la vitesse de cette réaction peut s'écrire :

$$v = k [\text{I}^-] \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

k est la constante de vitesse de la réaction en $(\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Méthode d'étude de la cinétique

Lorsque les ions I_3^- sont en solution, celle-ci prend une coloration brun-jaune caractéristique. Si on retarde cette apparition par adjonction dans la solution d'un autre réactif qui transforme les ions I_3^- au fur et à mesure de leur apparition, le changement de couleur de la solution a lieu au moment précis où tout ce réactif ajouté a été consommé.

Si on mesure le temps au bout duquel la solution change de couleur, on peut donc en déduire la vitesse de formation du complexe I_3^- .

Le réactif ajouté en quantité connue est le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, qui transforme les ions I_3^- et I^- par une réduction, pour donner du tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Cette réaction est très rapide. Lorsque tous les ions thiosulfate ont disparu, les ions I_3^- apparaissent en solution et c'est à cet instant que le changement de couleur a lieu.

II. Manipulation

Avant la séance de travaux pratiques, rechercher les noms chimiques et usuels de toutes les espèces qui seront manipulées.

A. Principe

Dans un récipient A, on prépare un mélange contenant de l'iodure de potassium et du thiosulfate de sodium. On y ajoute du nitrate de potassium afin d'avoir un excès d'ions K^+ (afin qu'une éventuelle variation de $[\text{K}^+]$ ne puisse se faire, celle-ci pouvant perturber la vitesse de la réaction).

Dans un récipient B, on introduit du persulfate auquel on ajoute des ions sulfate en excès.

Au temps $t=0$, on mélange le contenu des deux récipients et on mesure le temps t correspondant à l'apparition de la couleur brune.

On peut ainsi étudier l'influence des concentrations, puis pour des concentrations constantes, l'influence de la température sur la cinétique de la réaction.

Remarque : Compte tenu de l'expression de la vitesse indiquée précédemment et afin de pouvoir négliger les variations de concentration de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et de I^- il est nécessaire que les quantités consommées au cours de chacune des expériences demeurent faibles devant les quantités initiales de ces réactifs (donc que leurs concentrations puissent être considérées comme constantes).

B. Manipulation

On prépare deux séries de 8 récipients appelées A_i et B_i selon les indications ci-dessous :

Série A	KI (0,2 mol/L)	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (0,01 mol/L)	KNO_3 (0,2 mol/L)
A1 A2 A3 A4 A5 A6	30 mL	10 mL	10 mL
A7	20 mL	10 mL	20 mL
A8	10 mL	10 mL	30 mL

Série B	$S_2O_8^{2-}$ (0,2 mol/L)	SO_4^{2-} (0,2 mol/L)
B1 B2 B3 B4	30 mL	10 mL
B5	20 mL	20 mL
B6	10 mL	30 mL
B7 B8	30 mL	10 mL

Puis on dispose les récipients suivants à différentes températures :

- A1 et B1 dans l'eau froide à environ 15°C
- A2 et B2 dans l'eau à 35°C
- A3 et B3 dans l'eau à 50°C
- Les autres récipients à température ambiante.

Après s'être assuré que chaque couple de récipients est à la même température, on mélange leur contenu en versant B_i dans A_i et l'on note t_0 . On agite un peu et on note précisément le temps t_i au bout duquel la coloration apparaît.

C. Expression des résultats

Pour chaque mélange, il faut déterminer :

- La concentration initiale en ions I^- .
- La concentration initiale en ions $S_2O_8^{2-}$.
- La concentration x de $S_2O_8^{2-}$ réduite au temps t_i .
- La concentration y de I^- oxydée au temps t_i .
- La constante de vitesse de la réaction.
- Les incertitudes affectant cette constante de vitesse.
- En déduire l'influence des variations de concentration des réactifs et de la température sur la valeur de la constante de vitesse.
- Déterminer graphiquement l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation de l'iodure par l'ion persulfate, à partir de la loi d'Arrhénius :

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

- Évaluez les incertitudes affectant cette énergie d'activation.

Notions de base sur les incertitudes et le traitement des données expérimentales

en physique, chimie et biologie

I. Position du problème

Toutes les sciences, et particulièrement les sciences pour l'ingénieur, reposent sur la confrontation entre des résultats d'*expériences* supposées représentatives et de *théories* censées décrire objectivement la réalité du monde. Les deux démarches, expérimentale ou théorique, sont naturellement accompagnées de la notion de doute, doute qui est un concept fondamental pour un (futur) ingénieur.

Le but de ce texte est de présenter les notions liées aux jugements sur la qualité des déterminations expérimentales. En effet, il n'est pas possible de mesurer une grandeur physique, chimique, biologique... qui soit totalement exempte d'incertitude ou d'incertitude. Pourtant, *tout résultat* présente un intérêt à condition qu'il soit exprimé avec ses limites d'incertitude.

Il n'existe malheureusement pas de méthode simple pour déterminer la validité de mesures expérimentales. Ce polycopié donne quelques pistes générales, dans un nombre limité de pages, afin que l'expérimentateur puisse présenter ses résultats avec *bon sens*.

Pour des applications particulières, la consultation d'ouvrages spécialisés tels que ceux proposés en bibliographie est indispensable.

A. Vocabulaire

On confond souvent dans le langage scientifique "erreur" et "incertitude" même si on utilise plutôt le terme "erreur" lorsqu'un processus de mesure est mal maîtrisé et "incertitude" lorsque l'évaluation de la fiabilité est immédiate et intuitive.

Par contre le vocabulaire est précis pour un certain nombre de notions que vous devez connaître:

1) Incertitude absolue, Incertitude relative:

L'incertitude absolue Δx est l'erreur maximale que l'on est susceptible de commettre dans l'évaluation de x . L'incertitude absolue s'exprime donc dans les unités de la grandeur mesurée.

Exemple 1 : Les physiciens américains Dumond et Cohen ont proposé au début des années 1950 plusieurs valeurs expérimentales pour la vitesse de la lumière :

- 1948 : $c = (299776 \pm 4) \text{ km.s}^{-1}$
- 1951 : $c = (299790,0 \pm 0,9) \text{ km.s}^{-1}$
- 1953 : $c = (299792,9 \pm 0,8) \text{ km.s}^{-1}$.

On remarquera l'incompatibilité apparente entre ces résultats, particulièrement entre celui de 1948 et ceux de 1951 et 1953. La conclusion est que ces chercheurs ont été optimistes dans l'appréciation des incertitudes...

L'incertitude relative $\Delta x/x$ représente l'importance de l'erreur par rapport à la grandeur mesurée. L'incertitude relative n'a pas d'unités et s'exprime en général en % ($100\Delta x/x$).

Exemple 2: une balance d'analyse de laboratoire permet de peser typiquement à $\pm 0,1$ mg près.
 Si la pesée est de 10 mg l'incertitude absolue est $\pm 0,1$ mg. L'incertitude relative est 1%.
 Si la pesée est de 1000 mg l'incertitude absolue est toujours $\pm 0,1$ mg. L'incertitude relative est 0,01%.
 Mais on peut choisir de peser à 10 mg près si on se contente d'une incertitude relative de 1%.
 Exemple 3: La mesure de la vitesse de la lumière exprimée par $c = (299792,9 \pm 0,8)\text{km.s}^{-1}$ correspond à une incertitude relative $\Delta c/c = 3.10^{-6}$.

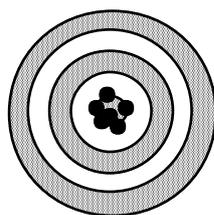
L'incertitude relative est une manière commode de chiffrer la *précision* d'une mesure (notion définie ci dessous). Dans le langage scientifique, une mesure de fréquence est dite *très précise* car mesurée avec une incertitude relative meilleure que 0,0001 %. Par contre la mesure d'un paramètre physiologique ne peut être difficilement apprécié à mieux que quelques dizaines de % du fait de la variabilité rencontrée chez les êtres vivants.

2) précision et exactitude:

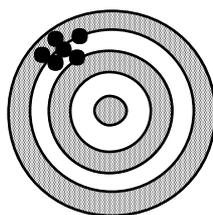
Dans le langage habituel, ces deux derniers termes sont souvent confondus à tort.

La *précision* traduit le degré de proximité (ou reproductibilité) que l'on observe entre différentes mesures qui ont été obtenues par la même méthode.

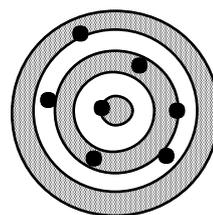
L'*exactitude* exprime la proximité entre un résultat et sa valeur réelle ou présumée telle. Cette notion nécessite la comparaison entre différentes méthodes.



Bonne précision
Bonne exactitude



Bonne précision
Mauvaise exactitude



Bonne exactitude
Mauvaise précision

Exemple 4: autre illustration du cas « bonne précision-mauvaise exactitude » ci dessus. Une nouvelle méthode est en cours de mise au point pour le dosage d'un composé actif de médicament par chromatographie (HPLC). La méthode est trouvée précise car la dispersion des mesures est de l'ordre de 1% mais son exactitude est mauvaise car la valeur moyenne est mesurée systématiquement 10% au dessous de la valeur moyenne obtenue par la méthode de référence (par exemple un marquage radioactif).

L'idéal est évidemment une mesure à la fois précise et exacte. Un moindre mal est une mesure exacte et imprécise.

3) Les types d'erreurs dans les données expérimentales:

On peut distinguer trois types principaux d'erreurs:

a) *Les erreurs aléatoires* (ou fortuites) affectent la précision des mesures. Elles sont étudiées soit en effectuant des calculs d'incertitudes soit en comparant statistiquement les résultats d'expériences soigneusement répétées.

b) *Les erreurs grossières* se produisent rarement et sont facilement identifiées car elles conduisent à des valeurs excentriques qui diffèrent significativement des résultats dans une série de mesures. Elles sont naturellement éliminées avant interprétation des résultats.

c) Il est beaucoup plus délicat d'identifier *les erreurs systématiques* qui affectent l'exactitude. Par exemple une erreur systématique s'est manifestement glissée dans la méthode chromatographique de l'exemple 4. Elle pourrait être due, par exemple, à un mauvais rendement d'extraction du composé actif dans le médicament.

Il est difficile d'être exhaustif dans la description des erreurs systématiques. Les principales sont:

- *Les erreurs de méthode.*

Exemple 5: en volumétrie, le virage d'un indicateur coloré peut se produire avant ou après l'équivalence théorique.

- *Les erreurs instrumentales.*

Exemple 6: une pipette jaugée insuffisamment nettoyée ne délivre pas le volume nominal. Un convertisseur analogique-digital peut être mal étalonné.

- *Les erreurs personnelles.*

Exemple 7: lors de l'utilisation d'une fiole jaugée, le ménisque peut être systématiquement ajusté trop haut.

Les erreurs systématiques sont les plus difficiles à détecter et nécessitent une vigilance constante dans les laboratoires. Certaines procédures dites "bonne pratique de laboratoire" permettent de donner un cadre réglementaire à cette vigilance.

Dans la suite de ce texte seul le traitement des erreurs aléatoires sera détaillé.

4) *Le "coût" de la précision:*

L'obtention de la meilleure précision possible n'est pas une fin en soi. L'important quand on entreprend une série de mesures, est de savoir à quoi elles vont servir, d'adapter l'appareillage à la précision souhaitée, au moindre coût et le plus rapidement possible (voir l'exemple 11).

B. Traitement non statistique des incertitudes (erreurs aléatoires)

La méthode la plus rigoureuse d'évaluation des erreurs aléatoires est toujours la méthode statistique (voir III), mais elle exige de répéter un nombre de fois significatif l'expérience et ce n'est pas toujours possible.

Une manière simple d'appréhender l'incertitude sur un résultat est d'utiliser la combinaison des incertitudes de chaque étape, c'est ce qu'on appelle un calcul d'incertitude. Ce calcul n'est lui aussi pas toujours possible car l'identification d'une "relation expérimentale" qui lie toutes les grandeurs mesurées n'est pas toujours évidente. Par exemple, lors d'un protocole d'expérimentation sur des animaux de laboratoire, seule une méthode statistique permet d'évaluer la précision de la mesure.

1) *le calcul d'incertitude:*

Il se décompose en 3 étapes:

a) identification de la *relation expérimentale* qui doit expliciter toutes les grandeurs utilisées:

Exemple 8: une solution $C_1 = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ est préparée à partir d'une solution mère $C_2 = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ par une double prise d'essai de $v_1 = 5 \text{ cm}^3$ et $v_2 = 0,5 \text{ cm}^3$ complétée à $V = 10 \text{ cm}^3$.

La relation expérimentale qui explicite le calcul de C_1 permettra de calculer l'incertitude sur C_1 :

$$C_1 = \frac{v_1 + v_2}{V} C_2$$

b) identification de chacune des incertitudes intermédiaires:

Les incertitudes dépendent du matériel utilisé.

Dans l'exemple 8 précédent la solution mère C_2 est une solution commerciale étalon (garantie d'une précision de 0,2%), soit:

$$C_2 = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \quad \Delta C_2 = 0,002 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \quad \Delta C_2 / C_2 = 0,2\%$$

v_1 est prélevé par une pipette jaugée de classe A (incertitude relative = 0,2 %) soit:

$$v_1 = 5 \text{ cm}^3 \quad \Delta v_1 = 0,01 \text{ cm}^3 \quad \Delta v_1 / v_1 = 0,2\%$$

v_2 est prélevé par une pipette graduée de 1 cm^3 , de classe A (incertitude absolue = 1% du volume total) soit:

$$v_2 = 0,5 \text{ cm}^3 \quad \Delta v_2 = 1\% \text{ de } 1 \text{ cm}^3 \text{ soit } = 0,01 \text{ cm}^3 \quad \Delta v_2 / v_2 = 2\%$$

V est obtenu par ajustage d'une fiole jaugée de classe A (incertitude relative = 0,2 %) soit:

$$V = 10 \text{ cm}^3 \quad \Delta V = 0,02 \text{ cm}^3 \quad \Delta V / V = 0,2\%$$

c) calcul de l'incertitude selon quelques règles simples:

La relation expérimentale est différenciée par rapport à chacune des grandeurs, considérées comme indépendantes. Dans le cas de produits ou de quotients il est rapide d'effectuer cette différenciation en passant par les logarithmes.

Pour l'exemple 8 en cours, on trouve:

$$\frac{dC_1}{C_1} = \frac{dv_1}{(v_1 + v_2)} + \frac{dv_2}{(v_1 + v_2)} + \frac{dC_2}{C_2} - \frac{dV}{V}$$

Si nécessaire il faut regrouper les termes correspondants à la même variable.

Le passage aux incertitudes correspond au passage à la plus grande valeur possible en valeur absolue de tous les coefficients multiplicatifs, soit ici:

$$\frac{\Delta C_1}{C_1} = \Delta v_1 \left| \frac{1}{(v_1 + v_2)} \right| + \Delta v_2 \left| \frac{1}{(v_1 + v_2)} \right| + \Delta C_2 \left| \frac{1}{C_2} \right| + \Delta V \left| -\frac{1}{V} \right|$$

ou encore si les quantités sont positives:

$$\frac{\Delta C_1}{C_1} = \frac{\Delta v_1}{(v_1 + v_2)} + \frac{\Delta v_2}{(v_1 + v_2)} + \frac{\Delta C_2}{C_2} + \frac{\Delta V}{V}$$

L'application numérique donne:

$$\Delta C_1 / C_1 = 0,01/5,5 + 0,01/5,5 + 0,2/100 + 0,2/100 \approx 0,8\% \text{ (on arrondit toujours à la valeur supérieure).}$$

$$\Delta C_1 = 0,044 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}.$$

soit en conclusion: $C_1 = 5,50 \cdot 10^{-3} \pm 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ou encore $C_1 = (5,50 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.

Ce type de calcul est facilité par des règles simples qui se démontrent aisément à partir de ce qui précède:

L'incertitude absolue sur une somme algébrique de mesures est la somme des incertitudes absolues sur chacun des termes.

Exemple 9: pour la relation expérimentale $A = a - b + 2c$ on trouve $\Delta A = \Delta a + \Delta b + 2\Delta c$

L'incertitude relative sur le produit ou (et) le quotient de mesures indépendantes est la somme des incertitudes relatives (affectés des coefficients nécessaires).

Exemple 10: pour la relation expérimentale: $X = (2u + 1) \sqrt[3]{\frac{y}{z}}$ le calcul par les logarithmes donne:

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{2\Delta u}{2u+1} + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta y}{y} \right) + \frac{2}{3} \left(\frac{\Delta z}{z} \right)$$

Exemple complet N°11: détermination de la résistivité électrique ρ du cuivre.

• Identification de la loi expérimentale : un fil électrique de diamètre d , de longueur l et de résistance électrique R est réalisé en cuivre dont la conductivité électrique est donnée par : $\rho = \frac{\pi}{4} R \frac{d^2}{l}$.

- Identification des incertitudes intermédiaires : les résultats des mesures nous donnent $d = (0,30 \pm 0,01) \text{ mm}$, $l = (2 \pm 0,001) \text{ m}$ et $R = (0,4562 \pm 0,0002) \Omega$.
- Calcul de l'incertitude sur la résistivité électrique. Le théorème des incertitudes relatives donne :

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = 2 \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta R}{R}$$

Les trois termes intervenant dans le calcul sont d'importance inégale. En effet nous avons : $2\Delta d/d = 7 \cdot 10^{-2}$, $\Delta l/l = 5 \cdot 10^{-4}$ et $\Delta R/R = 3 \cdot 10^{-4}$. Nous pouvons donc négliger $\Delta l/l$ et $\Delta R/R$ devant $\Delta d/d$. Donc : $\Delta \rho/\rho = 2\Delta d/d = 7 \cdot 10^{-2}$.

- Présentation finale du résultat : le calcul de ρ peut alors être effectué en prenant $\pi = 3,14$. Nous obtenons : $\rho = (1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$.

Pour améliorer la mesure de ρ , il faut diminuer si possible l'incertitude sur la mesure du diamètre du fil. Il est alors inutile de mesurer l et surtout R avec une aussi grande précision.

2) Présentation de résultats:

Lors de la présentation finale d'un résultat il est important d'accorder le nombre de chiffres significatifs à la précision déterminée.

Dans le cas où une incertitude n'est pas explicitement donnée, les scientifiques admettent le niveau du dernier chiffre significatif comme ordre de grandeur de l'incertitude.

Exemple 12: Vous trouvez dans une table de constantes:

$A = 23,0$ unité. Vous interprétez que A est connu à $\pm 0,1$ ou $0,2$ unité près (incertitude relative $\approx 0,5$ à 1%)

$B = 0,007$ unité. Vous interprétez que B est connu à $\pm 0,001$ unité près (incertitude relative $\approx 15\%$)

$C = 59000$ unité. Vous interprétez que C est connu à ± 1000 unité près (incertitude relative $\approx 1,7\%$).

Ceci ne transmet qu'un ordre de grandeur de l'incertitude mais c'est déjà important.

3) Application au dépouillement de résultats graphiques

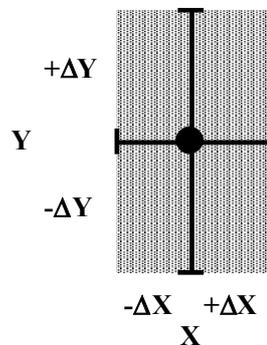
Il est courant d'étudier graphiquement une propriété en fonction d'un paramètre pour en déduire ou vérifier une loi (linéaire par exemple).

Les rectangles d'incertitudes (ou barres d'erreurs) doivent être portés sur le graphe pour juger de la validité de l'interprétation.

Soit un point expérimental défini par les coordonnées: X affecté de l'incertitude $\pm \Delta X$

Y affecté de l'incertitude $\pm \Delta Y$

Le tracé de ce point sur un graphe correspond au schéma suivant:



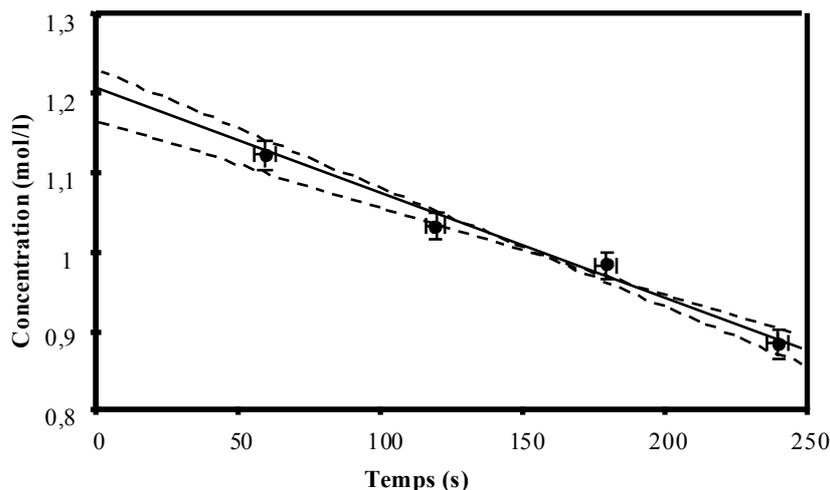
La zone grise correspond à l'aire d'incertitude du point expérimental. Elle peut se réduire à une simple barre si l'une des incertitudes est très faible.

Exemple 13: interprétation de résultats graphiques:

Pour étudier une cinétique chimique dans un réacteur, la concentration d'une espèce est suivie par prélèvements réguliers en fonction du temps. Le dosage aboutit à une mesure de la densité optique (absorbance) de la solution. Compte tenu de toutes les contraintes expérimentales, les valeurs mesurées sont entachées des incertitudes suivantes:

Temps = t (seconde)	60 ± 3	120 ± 3	180 ± 3	240 ± 3
Concentration =C (mol/l)	1,12 ± 0,03	1,03 ± 0,03	0,98 ± 0,02	0,88 ± 0,02

Ce qui donne le graphique:



Pour l'interprétation, on trace manuellement la meilleure droite passant au mieux dans tous les rectangles d'incertitude. On trouve l'équation: $C_1 = 1,20 - 1,31 \times 10^{-3} t$

Puis, de même, les deux droites de pentes extrêmes possibles (en pointillés), respectivement d'équation:

$$C_2 = 1,23 - 1,50 \times 10^{-3} t$$

$$C_3 = 1,16 - 1,06 \times 10^{-3} t$$

On peut donc en déduire:

pour $t = 0$ l'extrapolation de la concentration donne: $C_0 = 1,20 \pm 0,04 \text{ mol l}^{-1}$

La pente de la droite est $1,3 \pm 0,3 \text{ mol l}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Note: cette manière de procéder conduit en général à une **surestimation** de l'incertitude sur le résultat final. Elle se justifie si on dispose uniquement de 3 ou 4 points mais dès que le nombre de points est suffisant il vaut mieux utiliser un traitement statistique (régression linéaire).

C. Traitement statistique des erreurs aléatoires

Il n'est pas possible de donner en quelques lignes les principes souvent très élaborés des traitements statistiques dont le but est de permettre un jugement objectif d'un ensemble de résultats même si les incertitudes ne sont pas a priori connues. Après lecture des quelques lignes de présentation qui suivent, la consultation d'un ouvrage spécialisé (voir bibliographie) est indispensable.

1) principes de base:

On appelle *échantillon* de données un nombre fini (N) d'observations expérimentales de la grandeur x. Comme les lois statistiques ont été établies pour une *population* c'est à dire un échantillon de très grande taille, elles doivent être modifiées quand on les applique à un petit échantillon de données.

On appelle *moyenne* de l'échantillon le terme suivant:

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

L'*écart type* (s) d'un échantillon fini est défini par:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

Exemple 14:

L'analyse de la teneur en plomb d'un échantillon de sang a donné les résultats suivants:

0,752 0,756 0,752 0,751 0,760 en ppm (partie par million).

Les formules précédentes pour N = 5 donnent: $\bar{x} = 0,754$ ppm et $s = 0,0038 \approx 0,004$ ppm

On peut approfondir la signification statistique de l'écart type (par exemple pour exprimer la précision) à condition d'y associer une *limite de confiance* (LC). La limite de confiance définit un intervalle de confiance dans lequel la valeur réelle a p % de chance de se trouver.

Les calculs théoriques démontrent que l'écart type doit être majoré par un facteur multiplicatif d'autant plus grand que le nombre de mesures est faible et l'exigence de fiabilité grande:

A une limite de confiance de p % correspond l'intervalle $= \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$

où N, s, \bar{x} , ont les significations précédentes et où t est le t *statistique* ou t *de Student*.

On trouve dans les ouvrages de statistique des tableaux complets donnant t en fonction de N et des limites de confiance.

Nombre de mesures N	Facteur p pour les limites de confiance			
	80%	90%	99%	99,9%
2	3,08	6,31	63,7	637
3	1,89	2,92	9,92	31,6
4	1,64	2,35	5,84	12,9
5	1,53	2,13	4,60	8,60
6	1,48	2,02	4,03	6,86
10	1,38	1,83	3,25	4,78
15	1,34	1,76	2,98	4,14
∞	1,29	1,64	2,58	3,29

On retrouve dans ce tableau la notion intuitive qu'il faut multiplier les mesures pour augmenter leur fiabilité.

Dans l'exemple 14 en cours, N=5. Si on choisit une limite de confiance de 99% on trouve t = 4,60

$$\text{soit } \frac{ts}{\sqrt{N}} = 4,6 \times 0,0038 / 2,236 = 0,0078 \approx 0,008 \text{ ppm}$$

La conclusion est qu'il y a 99% de chance que la valeur soit dans l'intervalle: $0,754 \pm 0,008$ ppm.

On note :

$$LC \text{ à } 99\% = 0,754 \pm 0,008 \text{ ppm}$$

Dans le cas où un résultat final fait intervenir plusieurs écarts types sur des grandeurs indépendantes, ces écarts types peuvent être combinés un peu comme dans les calculs d'incertitudes. Néanmoins, les règles sont différentes et plus complexes. Il faut consulter un ouvrage spécialisé.

2) Analyse de régression par la méthode des moindres carrés:

Le tracé de la meilleure droite au milieu de points expérimentaux est un problème courant au laboratoire. Une méthode numérique objective appelée *analyse de régression* permet d'établir cette droite et de calculer les incertitudes associées. On ne considère ici que la méthode de régression la plus simple, la *méthode des moindres carrés*.

- Hypothèses:

Soit une relation linéaire $y = mx + b$.

On considère que x est affecté d'incertitude négligeable mais que y est entaché d'erreurs expérimentales aléatoires. Ce cas simple s'applique facilement dans le cas d'une courbe d'étalonnage.

- Calcul de la droite des moindres carrés:

L'écart vertical de chaque point à la droite est appelé un *résidu*. La droite calculée par la méthode des moindres carrés est celle qui minimise la somme des carrés des résidus de tous les points (voir ouvrage spécialisé).

En pratique on définit trois grandeurs S_{xx} , S_{yy} , S_{xy} :

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}$$

où x_i et y_i sont des paires de données, N le nombre de paires et \bar{x} et \bar{y} sont les valeurs moyennes des variables.

On peut en déduire:

- la pente de la droite: $m = S_{xy}/S_{xx}$

- l'ordonnée à l'origine: $b = \bar{y} - m\bar{x}$

- l'écart type des résidus: $s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}}$

- l'écart type de la pente: $s_m = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}}$

- l'écart type de l'ordonnée à l'origine:
$$s_b = s_r \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}}$$

Ces calculs sont facilement accessibles sur calculette. par ailleurs il existe de nombreux logiciels sur micro-ordinateur, tableurs ou graphiques, intégrant ces calculs avec le tracé automatique des points et de la droite ce qui permet un contrôle visuel du résultat. Les écarts types obtenus sont analogues à l'écart type de données unidimensionnelles. On peut en déduire d'une manière similaire des limites de confiance comme dans 1).

-*Le coefficient de corrélation*: r ou coefficient de Pearson permet d'établir le niveau de validité de la relation linéaire entre les deux variables x et y:

$$r = \frac{N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] [N \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}}$$

Plus la valeur de r est proche de 1 plus grande est la probabilité d'une corrélation de linéarité entre les deux variables x et y. Ainsi un jugement sur la valeur de r peut être porté à partir de tables de valeurs critiques de r (voir bibliographie).

Néanmoins, le seul calcul de r ne peut suffire, il faut absolument vérifier graphiquement comment la droite passe au milieu des points. Ce contrôle est d'autant plus important que le nombre de points est faible.

Exemple 15:

La courbe d'étalonnage d'une protéine séparée par chromatographie (HPLC) est obtenue par intégration du pic pour différentes solutions étalons de cette protéine:

x = Concentration (mg/l)	0,352	0,803	1,08	1,38	1,75
y = Aire du pic (unité arbitraire)	1,09	1,78	2,60	3,03	4,01

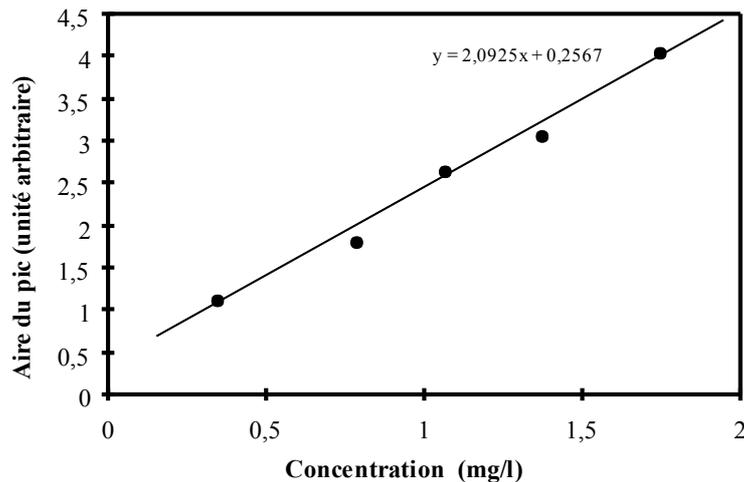
L'application des relations précédentes donne numériquement:

$$S_{xx} = 6,90201 - (5,365)^2/5 = 1,14537$$

$$S_{yy} = 36,3775 - (12,51)^2/5 = 5,07748$$

$$S_{xy} = 15,81992 - 5,365 \times 12,51/5 = 2,39669$$

L'équation de la droite des moindres carrés est donc: $y = 2,09x + 0,26$ ce qui donne graphiquement (par exemple en utilisant EXCEL ou votre calculatrice):



avec les écarts types: $s_r = 0,14$ $s_m = 0,13$ $s_b = 0,16$

Si on veut exprimer, par exemple la pente, avec une limite de confiance donnée, par exemple à 90% on trouve dans le tableau du III,1: $t = 2,13$ soit $t s_m / \sqrt{N} = 0,12$.

soit: LC à 90% pour $m = 2,09 \pm 0,12$

Par ailleurs le coefficient de corrélation trouvé est $r = 0,994$, ce qui permettrait de juger (voir bibliographie) que le résultat trouvé est un résultat fiable.

Il existe des logiciels plus élaborés (par exemple Minim 3) qui permettent d'attribuer un poids différent (donc une incertitude différente) à chaque point expérimental. Les calculs de régression ou d'identification de paramètres sur ces logiciels permettent d'affiner la discussion dans les cas difficiles.

II. Conclusion

Il existe donc plusieurs approches pour évaluer la validité de résultats expérimentaux.

- Au minimum, un résultat doit être exprimé avec une incertitude calculée à l'aide des calculs d'incertitudes simples. Mais l'inconvénient est qu'il n'est pas toujours possible d'identifier la relation expérimentale indispensable pour effectuer ce calcul.
- L'utilisation de méthodes statistiques permet d'exprimer plus rigoureusement les limites de fiabilité du résultat. Elles incitent à multiplier le nombre de mesures, ce qui n'est pas toujours possible.
- Une solution intermédiaire souvent utilisée dans la littérature scientifique est de donner uniquement les écarts types (avec le nombre de mesures). Ceci permet au lecteur d'approfondir si nécessaire l'étude statistique en fonction de ses besoins.

Ce texte étant une simple introduction aux méthodes d'évaluation des incertitudes, la consultation d'ouvrages spécialisés est par ailleurs indispensable.

III. Bibliographie

Textbook of Quantitative Chemical Analysis par Vogel - Cote BUTC: QD 101.2 VOG
Chimie Analytique par Skoog-West-Holler - Cote BUTC: QD 72-2 SKO

La BUTC propose de nombreux ouvrages de statistiques, par exemple:
Aide Mémoire Pratique de Techniques Statistiques (Ceresta) - Cote BUTC: QA 276 AID.