



Titration acide-base du chlorure d'ammonium Titration par précipitation d'ions halogénures



- Déterminer une concentration par titrage
- Choisir une méthode de suivi pour repérer l'équivalence
- Évaluer une incertitude-type par la méthode de Monte-Carlo

Ce TP comporte deux parties indépendantes :

1. Titration acide-base d'une solution de chlorure d'ammonium ($NH_4^+(aq), Cl^-(aq)$) par une soude préalablement étalonnée.
2. Titration argentimétrique d'un mélange d'ions iodure et chlorure par précipitation.

Bien que simples, ces manipulations ont été retenues car elles permettent de revoir l'ensemble des techniques abordées dans le cours de PCSI (colorimétrie, pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie). Elles permettront de revoir les raisonnements attendus par les examinateurs dans les épreuves orales des concours. Elles doivent également vous permettre de vous familiariser avec l'utilisation de codes python dans le but d'évaluer des incertitudes avec la méthode de Monte-Carlo, particulièrement utile lorsque l'expérience n'est pas répétée plusieurs fois (évaluation de type B).

Données numériques à 25 °C

Constantes d'acidité :

- Couple ion ammonium / ammoniac $NH_4^+(aq)/NH_3(aq)$ $pK_a = 9,2$
- Couple ion hydrogénéphthalate / ion phthalate $C_8H_5O_4^-(aq)/C_8H_5O_4^{2-}(aq)$ $pK_a = 5,4$

Produits de solubilité :

- Iodure d'argent AgI $pK_s = 16$
- Chlorure d'argent $AgCl$ $pK_s = 9,8$

Conductivités ioniques molaires à dilution infinie λ_i^0 :

	Ag^+	NO_3^-	Cl^-	I^-
λ_i^0 (mS·m ² ·mol ⁻¹)	6,2	7,1	7,6	7,7

Masses molaires : Hydrogénéphthalate de potassium $C_8H_5KO_4$: $M = 204$ g·mol⁻¹

Indicateurs colorés acide-base

	Zone de virage	Teinte acide - teinte basique
Hélianthine	3,1 - 4,4	rouge – jaune
Rouge de méthyle	4,2 - 6,3	rouge – jaune
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6	jaune – bleu
Phénolphthaléine	8,0 - 10,0	incolore – rose
Bleu de thymol	8,0 - 9,6	jaune – bleu

1 – Titrage d'une solution de chlorure d'ammonium

L'objectif de cette première manipulation est de déterminer la valeur de la concentration de l'ion ammonium dans une solution aqueuse de chlorure d'ammonium ($NH_4^+(aq), Cl^-(aq)$). Cette concentration est proche de $0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour ce faire, une soude (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium) de concentration approximative $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est disponible.

Préalablement au titrage de l'ion ammonium, la valeur précise de la concentration de la soude doit être déterminée : cette opération se nomme étalonnage.



À savoir impérativement !

Que doit-on faire systématiquement lors de l'étude d'un titrage ?

1. Écrire la(les) équation(s) de(s) réaction(s) support(s) du titrage.
2. Vérifier, lorsque les données sont disponibles, que cette(ces) réaction(s) support(s) a(ont) une constante thermodynamique d'équilibre suffisamment élevée pour considérer la(les) transformation(s) comme totale(s).
3. Écrire, à l'équivalence, la relation entre les quantités de matière de l'espèce chimique à titrer et de l'espèce chimique titrante en n'oubliant pas de prendre en compte les nombres stœchiométriques (d'où la nécessité d'écrire au préalable une équation de réaction !).
4. Choisir une méthode de repérage de l'équivalence adaptée parmi :
 - **Colorimétrie** (changement de couleur de la solution à l'équivalence, éventuellement avec l'aide d'un indicateur coloré),
 - **Potentiométrie (dont la pH-métrie qui en est un cas particulière)** (repérage de l'équivalence par un saut de potentiel),
 - **Conductimétrie** (repérage de l'équivalence par une rupture de pente sur la courbe de conductivité corrigée de la dilution).
5. Prévoir le changement de couleur anticipé ou l'allure de la courbe attendue. S'aider éventuellement d'un logiciel de simulation.

Comment choisit-on les prises d'essai pour la réalisation d'un titrage ?

La relation à l'équivalence se met sous la forme suivante ($\alpha =$ une constante) :

$$n_{\text{titré}} = \alpha C_{\text{titrant}} V_{\text{eq}}$$

Le but étant de déterminer la quantité de matière de l'espèce chimique titrée avec la meilleure précision, le choix de la prise d'essai doit être guidé par la minimisation de l'incertitude-type $u(n_{\text{titré}})$ sur la quantité de matière $n_{\text{titré}}$:

$$\frac{u(n_{\text{titré}})}{n_{\text{titré}}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{titrant}})}{C_{\text{titrant}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}}\right)^2}$$

Pour cela, il faut minimiser les **incertitudes-type relatives $u(X)/X$** , en particulier celle sur le volume à l'équivalence¹. Dès lors, plus le volume équivalent est élevé, plus l'incertitude-type relative a des chances d'être faible.



En pratique, avec une burette graduée de 25 mL, un volume équivalent de 15–20 mL est généralement visé. En revanche, si la technique de suivi induit des durées d'acquisition importantes (typiquement en pH-métrie et potentiométrie), des volumes équivalents plus faibles, de l'ordre de 10–15 mL, sont privilégiés.

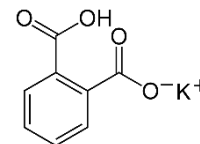
¹ En pratique, si l'une des incertitudes-type relatives est au moins 3 fois supérieure aux autres, alors sa contribution est majoritaire dans l'incertitude-type associée à la grandeur d'intérêt (un rapport 3 entre des incertitudes-types relatives conduit à un rapport de l'ordre de 10 entre leurs carrés).

Par exemple, si l'incertitude-type sur V_{eq} est suffisamment grande devant celle sur C_{titrant} , alors le calcul se simplifie :

$$\frac{u(n_{\text{titré}})}{n_{\text{titré}}} \approx \sqrt{\left(\frac{u(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}}\right)^2} = \left|\frac{u(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}}\right|$$

1.1. ETALONNAGE DE LA SOUDE

L'étalon primaire retenu pour étalonner la soude est l'hydrogénophthalate de potassium (formule topologique ci-contre) de formule brute $C_8H_5KO_4$. Un étalon primaire est une espèce chimique solide, stable et non hygroscopique qui réagit avec l'espèce à titrer de manière rapide, quantitative et univoque.



Travail préalable à rédiger dans le compte-rendu



Écrire l'équation de la réaction support du titrage de l'ion hydroxyde par l'ion hydrogénophthalate.

Calculer sa constante thermodynamique d'équilibre et commenter sa valeur.

Proposer, par un calcul approprié, une masse de solide étalon à utiliser pour la détermination de la concentration de la soude avec une bonne précision.

Prévoir l'allure de la courbe de suivi pH-métrique (ou la simuler à l'aide du logiciel Dozzaqueux) de manière à choisir un indicateur coloré adapté pour repérer l'équivalence.



Question à se poser

Pourquoi une espèce chimique retenue comme étalon doit-elle être stable et non hygroscopique ?

Éléments de réponse

Lors d'un étalonnage, il est crucial que la quantité de matière de l'étalon soit précisément connue. Dès lors, la masse molaire de l'étalon doit être parfaitement connue et ne pas varier dans le temps.

Un solide hygroscopique fixe, au cours de son stockage, la vapeur d'eau présente dans l'air, ce qui entraîne une dérive de la formule brute de l'étalon : celle-ci pourrait passer de $C_8H_5KO_4$ à $C_8H_5KO_4 \cdot xH_2O$ (avec x inconnue dont la valeur dépend de la date).

La stabilité de l'étalon assure également la non-dérive de sa formule brute au cours de son stockage.

Réalisation du titrage



Contrairement aux procédures habituelles, l'étalon (espèce titrante) est introduit dans l'erlenmeyer alors que la soude (solution à titrer) est introduite dans la burette. Cette inversion permet de gagner en précision (voir plus loin). D'autre part, cela permet que la burette graduée soit déjà conditionnée pour le titrage suivant dans lequel la soude jouera, cette fois, le rôle de solution titrante.



Prélever un échantillon d'hydrogénophthalate de potassium de masse voisine de celle calculée dans le compte-rendu (faire valider cette masse par le professeur ou par un technicien). Noter la valeur précise affichée par la balance.

Transférer l'intégralité du solide dans un erlenmeyer au moyen d'un entonnoir à solide. Rincer la coupelle de pesée et l'entonnoir pour éviter les pertes de matière.

Conditionner la burette graduée avec la soude à titrer (méthode RBZ²) :

- **Rinçage** à l'eau, puis à l'aide de la soude,
- Évacuation de l'éventuelle **bulle** d'air sous le robinet,
- Réglage du **zéro**.

Introduire le minimum d'indicateur coloré et procéder au titrage.

² Moyen mnémotechnique inventé par le rédacteur. Ne sera pas compris par un examinateur extérieur.



Exemples de questions qu'un examinateur pourrait poser pendant cette phase de manipulation

Pourquoi avoir utilisé un erlenmeyer plutôt qu'un bécher pour la réalisation d'un titrage ?

Pourquoi faut-il impérativement chasser la bulle d'air sous le robinet d'une burette graduée avant de régler le zéro de la burette ?

Comment lire un volume sur une burette graduée qui présente une bande photophore ?

Éléments de réponse

- L'erlenmeyer, par la forme étroite de son col, limite les pertes de matière par projection de gouttelettes vers l'extérieur par suite d'une agitation forte du milieu réactionnel. Il est utilisé par défaut pour la réalisation de titrages, sauf lorsque la méthode de suivi impose l'utilisation d'électrodes ou d'une cellule de conductimétrie. Dans ce cas, un bécher (col plus large) est utilisé.
- La présence d'une bulle d'air sous le robinet est problématique pour la précision du volume de liquide versé. Si la bulle d'air est évacuée lors de la vidange de la burette, le volume lu sur les graduations ne correspond plus au volume de liquide versé, mais à un volume de liquide et d'air. Ceci induit une imprécision sur la valeur du volume équivalent.
- Lorsqu'une burette graduée présente une bande photophore³, les volumes ne sont pas lus au bas du ménisque. La bande photophore se resserre à l'interface air-liquide et conduit à la formation de deux « pointes ». Le point commun à ces pointes assure une lecture plus précise du volume en comparaison du bas du ménisque, car l'erreur de parallaxe liée au positionnement des yeux de l'observateur est réduite.



Estimation de l'incertitude-type

L'expérience d'étalonnage n'a pas été répétée. Par conséquent, l'incertitude-type sur la concentration ne peut pas être évaluée par répétition (méthode⁴ d'évaluation de type A). La concentration de la soude C_{soude} s'obtient par calcul (elle n'est pas directement mesurée) à partir des valeurs de grandeurs mesurées $m_{\text{étalon}}$, $M_{\text{étalon}}$ et V_{eq} :

$$C_{\text{soude}} = \frac{m_{\text{étalon}}}{M_{\text{étalon}} \cdot V_{\text{eq}}}$$

Propagation des incertitudes

L'incertitude-type sur la grandeur calculée C_{soude} s'obtient par propagation des incertitudes-types sur les grandeurs mesurées $m_{\text{étalon}}$, $M_{\text{étalon}}$ et V_{eq} .

Pour la séance de ce jour, les *propositions* suivantes sont faites concernant les incertitudes-types liées aux grandeurs mesurées :

- $m_{\text{étalon}}$ est mesurée à l'aide d'une balance « précise au milligramme ». Nous considérerons que cela signifie que toute valeur comprise dans l'intervalle $[m_{\text{étalon}} - 1 \text{ mg} ; m_{\text{étalon}} + 1 \text{ mg}]$ peut raisonnablement représenter la valeur de $m_{\text{étalon}}$.
- $M_{\text{étalon}}$ est évaluée à partir des données disponibles de masses molaires atomiques. Cette valeur repose sur l'hypothèse de stabilité de l'étalon discutée précédemment. Dès lors, on pourrait *proposer*⁵ de considérer que toute valeur comprise dans l'intervalle $\left[\frac{99}{100} \cdot M_{\text{étalon}} ; \frac{101}{100} \cdot M_{\text{étalon}}\right]$ aurait pu raisonnablement représenter $M_{\text{étalon}}$.

³ Photo extraite du site culturesciences.chimie.ens.fr, article intitulé « Utilisation de la burette graduée »

⁴ Ce n'est pas l'incertitude qui est de type A ou B, mais bien son évaluation qui s'opère par répétition de la mesure (méthode d'évaluation de type A) ou sans répétition (méthode d'évaluation de type B).

⁵ C'est arbitraire, mais c'est le cas pour toute évaluation d'incertitude-type lorsqu'il n'y a pas de répétition... Il faut faire des propositions raisonnables et les assumer en lien avec la qualité des appareils utilisés et la précision de l'expérimentateur lors de leur manipulation.

- V_{eq} est évalué expérimentalement. Deux sources d'incertitude peuvent être citées :
 - L'utilisation de la burette graduée (réglage du zéro, lecture des volumes) ;
 - Le repérage « sensible » de l'équivalence (plage de volume que l'expérimentateur juge pertinent pour encadrer le volume équivalent, intervalle souvent quantifié par un nombre de gouttes (une goutte tombant d'une burette graduée a un volume de l'ordre du $1/20^{\text{ème}}$ de millilitre, soit environ 0,05 mL).

Ces remarques ont pour but de montrer que le jeu de valeurs retenues pour les grandeurs mesurées $m_{\text{étalon}}$, $M_{\text{étalon}}$ et V_{eq} n'est qu'un jeu de valeurs possibles parmi d'autres, et que chacun de ces jeux de valeurs aurait conduit à une valeur spécifique de la concentration de la soude. Par conséquent, il n'apparaît pas raisonnable d'apporter une conclusion univoque à la manipulation sous la forme d'une concentration de soude unique. Au contraire, le résultat sera communiqué sous la forme d'une valeur de concentration associée à une incertitude-type.

Principe de la méthode de Monte-Carlo

La méthode de Monte-Carlo consiste à répéter *in silico* l'expérience d'étalonnage en opérant des tirages aléatoires de triplets de valeurs ($m_{\text{étalon}}$; $M_{\text{étalon}}$; V_{eq}) qui auraient pu caractériser les grandeurs mesurées. Chaque triplet conduit à une nouvelle valeur de la concentration de la soude C_{soude} .

- La **moyenne** de l'ensemble des valeurs de concentration C_{soude} simulées constitue le meilleur estimateur de la concentration recherchée ;
- L'**écart-type** de la distribution est ce que l'on nomme incertitude-type.

Choix de lois de probabilité pour la réalisation des tirages

Python s'avère un outil performant pour opérer des tirages aléatoires à condition de lui indiquer une loi de probabilité de tirage et un intervalle associé. Les opérateurs de tirage peuvent être trouvés dans le module **random** de la bibliothèque **numpy** (appelée de manière simplifiée **np** dans la suite).

Deux lois de tirage seront utilisées cette année :

- **Loi de probabilité uniforme** : toutes les valeurs au sein d'un intervalle donné sont équiprobables.

Ce choix apparaît pertinent pour la mesure de masses à l'aide d'une balance puisque la valeur affichée est une valeur arrondie identique pour des valeurs supérieures ou inférieures à la valeur affichée.

Par exemple, si la masse mesurée est de 10 g avec une balance de précision de 0,1 g, on pourrait raisonnablement considérer que toutes les valeurs comprises au sein de l'intervalle [9,9 g ; 10,1 g] pourraient tout aussi légitimement représenter la masse mesurée.

La commande de tirage s'écrit dans ce cadre **np.random.uniform(-a, a, N)** où **a** représente la demi-étendue de l'intervalle de tirage [-a ; a] et **N** le nombre de tirages à réaliser. La commande renvoie un tableau-ligne de N valeurs.

Par exemple, pour simuler 20 valeurs de masses possibles en tenant compte de la précision annoncée de la balance, on peut écrire :

```
> m = 10 + np.random.uniform (-0.1 , 0.1 , 20)
[ 9.91873053  10.02123805  10.09054722  10.03512887
  9.95704692  10.00419772  10.00664458  10.09781245
  9.97524827  9.92531331  10.03861022  10.08558492
 10.0553251  10.00046999  9.94156354  9.9414156
 9.95102595  9.98516711  10.01673201  10.00544969]
```

On remarque qu'aucune valeur n'est tirée à l'extérieur de l'intervalle [9,9 g ; 10,1 g].

- **Loi de probabilité normale** : cette fois, la probabilité de tirage suit une loi normale d'écart-type (ou largeur à mi-hauteur) δ et de valeur moyenne 0.

Par exemple, dans le cas du prélèvement d'un volume de 20 mL à l'aide d'une pipette jaugée de tolérance 0,03 mL (valeur que nous assimilerons, en l'absence de définition univoque⁶, à une incertitude-type), on peut raisonnablement considérer qu'une valeur de volume égale à 20 mL est la plus probable, mais que des valeurs inférieures ou supérieures restent possibles, leur probabilité diminuant à mesure que leur valeur s'éloigne de 20 mL.

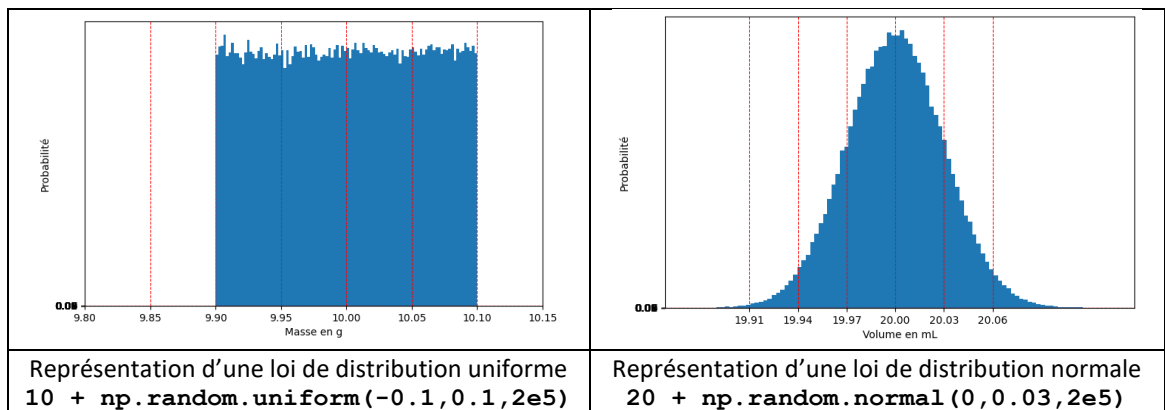
Le tirage au sort des valeurs simulées utilise alors la commande `np.random.normal(0,delta,N)` où **delta** représente l'écart-type de la distribution et **N** le nombre de tirages à réaliser. La commande renvoie un tableau-ligne de N valeurs.

Attention, cette commande de tirage ne peut être utilisée que si l'incertitude-type sur la grandeur considérée est connue.

Par exemple, pour simuler 20 valeurs de volumes prélevés à l'aide d'une pipette jaugée de tolérance 0,03 mL, on peut écrire :

```
> V = 20 + np.random.normal (0 , 0.03 , 20)
[ 20.04669143  19.98706199  20.01000506  19.96818175
 19.96572852  20.01221173  20.01148843  20.03216354
 19.99058367  19.9757602  20.00939054  19.95793958
 19.95231084  20.00845321  20.02735453  20.01557433
 20.00680853  19.98298006  20.00057285  20.01098665 ]
```

On remarque cette fois que valeurs ont été tirées à l'extérieur de l'intervalle [19,97 mL ; 20,03 mL] ce qui est normal puisque l'incertitude-type ne constitue plus une limite de l'intervalle de tirage, mais elle constitue un indicateur de la dispersion des valeurs probables autour de la valeur centrale. Les valeurs au sein de l'intervalle [19,97 mL ; 20,03 mL] sont cependant plus probables que celles à l'extérieur de l'intervalle.



Exemple de script

Le code est présenté d'abord dans une version minimaliste non commentée, puis, dans une version commentée qui explicite l'organisation du script et inclut des commentaires en facilitant l'appropriation par un lecteur extérieur.

Les valeurs saisies ont été choisies au hasard. À chacun d'adapter le code pour qu'il corresponde à l'expérience menée.

⁶ L'absence de définition claire de la tolérance conduit certains collègues à considérer que la tolérance correspond à la demi-étendue de l'intervalle au sein duquel se trouve le volume. Dès lors, ils utilisent comme valeur d'incertitude-type $0,03/\sqrt{3}$. Il faut donc rester ouvert lors de l'interaction avec un jury et pouvoir expliquer vos choix.

Version minimaliste

```
import numpy as np
N = 10000

V_eq = 15 + np.random.uniform(-0.05,0.05,N) + np.random.normal(0,0.03,N)
m_etalon = .873 + np.random.uniform(-0.001,0.001,N)
M_etalon = 204 + np.random.uniform(-0.01 * 204,0.01 * 204,N)

C_soude_simul = m_etalon / (M_etalon * V_eq)

C_soude = np.mean(C_soude_simul)
uC_soude = np.std(C_soude_simul,ddof=1)

print(f'Concentration de la solution de soude : CSoude = {C_soude}
mol/L avec u(CSoude) = {uC_soude} mol/L')
```

Version commentée

```
#IMPORTATION DE LA BIBLIOTHEQUE
import numpy as np

#DEFINITION DU NOMBRE DE TIRAGES A SIMULER
N = 10000

#TIRAGE DE VALEURS SIMULEES POUR LES GRANDEURS MESUREES
# A la valeur expérimentale du volume équivalent de 14,8 mL, sont
# ajoutés deux termes aléatoires, l'un lié à l'évaluation humaine du
# changement de couleur (estimé à plus ou moins 1 goutte ici, soit 0,05
# mL), l'autre lié à l'utilisation de la burette graduée (dont la
# tolérance affichée est de 0,03 mL).
V_eq = 15 + np.random.uniform(-0.05,0.05,N) + np.random.normal(0,0.03,N)

# Pour la masse, on ajoute à la masse pesée de 0.873 g, une composante
# aléatoire de loi de probabilité uniforme avec demi-étendue de 1 mg.
m_etalon = .873 + np.random.uniform(-0.001,0.001,N)

# Pour la masse molaire, on ajoute à la valeur indiquée de 204 g·mol-1,
# une composante aléatoire de loi de probabilité uniforme avec demi-
# étendue égale à 1 % de la valeur numérique (choix arbitraire).
M_etalon = 204 + np.random.normal(-0.01 * 204,0.01 * 204,N)

#CALCUL DES VALEURS DE CONCENTRATIONS C_soude AVEC LES VALEURS SIMULEES
# Cela revient simplement à saisir la formule de calcul de CSoude.
C_soude_simul = m_etalon / (M_etalon * V_eq)

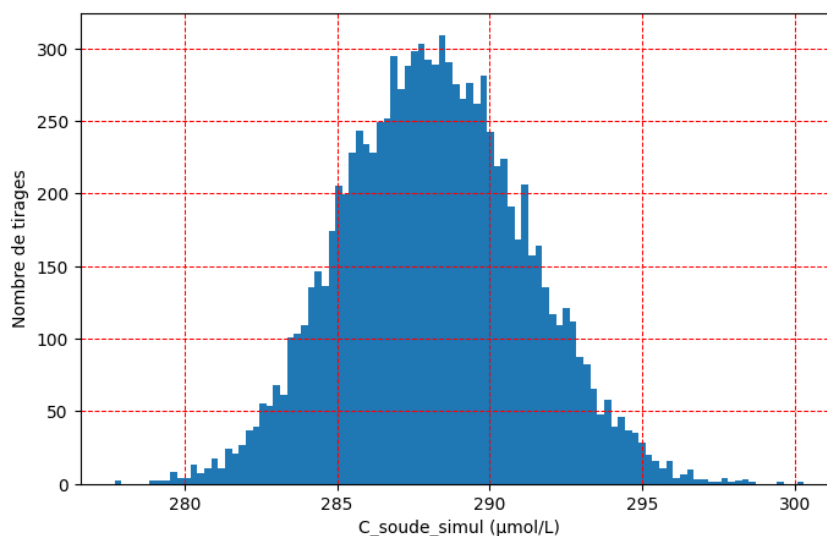
#CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART-TYPE DE L'ENSEMBLE DE VALEURS SIMULEES
C_soude = np.mean(C_soude_simul) #Moyenne = meilleur estimateur
uC_soude = np.std(C_soude_simul,ddof=1) #Ecart-type = incertitude-type

#AFFICHAGE DU RESULTAT
print(f'Concentration de la solution de soude : CSoude = {C_soude}
mol/L avec u(CSoude) = {uC_soude} mol/L')
```

Ajout optionnel : affichage d'un histogramme illustrant la dispersion des valeurs simulées

```
#TRACE D'HISTOGRAMMES
import matplotlib.pyplot as plt

plt.figure(figsize=(8,5), dpi=100)
plt.hist(1e6 * C_soude_simul, bins=100) #Valeurs rangées en 100 sous-classes
plt.xlabel('C_soude_simul (µmol/L)')
plt.ylabel('Nombre de tirages')
plt.grid(color='r', linestyle='--', linewidth=0.75)
plt.show()
```



Avec les valeurs arbitraires choisies pour illustrer la méthode de Monte-Carlo, la conclusion est :

- concentration de la soude : $288 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- incertitude-type de $3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'incertitude-type ne renseigne pas sur les bornes d'un intervalle auquel appartiendrait la valeur de la concentration, mais sur la dispersion de la distribution des valeurs probables autour de la valeur centrale.

Exploitation de l'expérience



Déterminer la valeur de la concentration de la soude utilisée.

Indiquer l'incertitude-type sur cette grandeur.

Préciser les choix réalisés pour les tirages de valeurs expérimentales simulées : quelle loi de probabilité et quelle nature de l'intervalle ?



Questions à se poser

Pourquoi est-il nécessaire d'étalonner une soude avant son utilisation ? Pourquoi sa concentration peut-elle varier entre le moment de sa préparation par l'équipe technique et celui de son utilisation ?

Aurait-il été judicieux du point de vue de l'incertitude sur la concentration de la soude de placer cette solution dans un erlenmeyer plutôt que dans la burette graduée ?

Pistes pour démarrer

- Le dioxyde de carbone, une fois dissous dans l'eau, se comporte comme un diacide impliqué dans deux couples acide-base :
 - $CO_2, H_2O(aq)/HCO_3^-(aq) : pK_a = 6,4$
 - $HCO_3^-(aq)/CO_3^{2-}(aq) : pK_a = 10,3$.Reste à écrire des équations de réaction modélisant la modification de la concentration de la soude par suite de la dissolution dioxyde de carbone dans la soude...
- Lors de tout titrage, deux possibilités peuvent être envisagées concernant le positionnement des espèces titrante et titrée :
 - Option 1 : placer l'espèce titrante dans la burette et l'espèce à titrer dans l'erlenmeyer (cas le plus classique dans les protocoles de titrages)
 - Option 2 : placer l'espèce titrante dans l'erlenmeyer et l'espèce titrée dans la burette (situation classique pour les étalonnages de solutions).

La burette contient nécessairement un liquide. Si l'on choisit l'option 1, alors l'étalon est placé dans la burette ce qui suppose de me mettre en solution qui plus est avec une concentration précise. Trois gestes expérimentaux sont alors mis en œuvre : pesée, transfert de matière et réalisation de solution. La quantité de matière d'étalon introduit dans le bécher est alors liée au volume de solution titrante versée à l'équivalence.

Avec l'option 2, l'étalon est introduit directement dans l'erlenmeyer. Seuls deux gestes expérimentaux sont effectués : pesée et transfert de matière, ce qui limite le nombre de sources d'incertitudes. Il n'est alors pas nécessaire de connaître précisément le volume de solvant ajouté dans l'erlenmeyer pour solubiliser l'étalon puisque la quantité de matière d'étalon est liée à la masse introduite.

Dans le cadre d'un étalonnage, l'introduction dans la burette de la solution à titrer s'avère par conséquent plus précis.

1.2. TITRAGE D'UNE SOLUTION DE CHLORURE D'AMMONIUM

La soude désormais étalonnée, il est possible de l'utiliser pour titrer l'ion ammonium dans la solution de chlorure d'ammonium fournie. Sa concentration est voisine de $0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Travail préalable à rédiger dans le compte-rendu



Écrire l'équation de la réaction support du titrage de l'ion ammonium par l'ion hydroxyde.

Calculer sa constante thermodynamique d'équilibre et commenter sa valeur.

Proposer, par un calcul approprié, le volume de la prise d'essai de la solution de chlorure d'ammonium pour la détermination de sa concentration avec une bonne précision.

Prévoir l'allure de la courbe de suivi du titrage par pH-métrie.

Même question pour un suivi conductimétrique.



Questions qu'un jury pourrait poser à l'oral

Pourquoi le saut de pH est-il peu ample lors de ce titrage ?

Pourquoi faut-il resserrer les points de mesure autour de l'équivalence lors d'un suivi pH-métrique ?

Pourquoi ne sert-il à rien de resserrer les points de mesure autour de l'équivalence lors d'un suivi conductimétrique ?

Qu'est-ce que la conductivité corrigée de la dilution ? Quand doit-on l'utiliser ?

Est-il nécessaire d'étalonner le pH-mètre ? Pourquoi utilise-t-on deux solutions tampons ?

Est-il nécessaire de régler la constante de cellule du conductimètre (« étalonner le conductimètre ») ? Pourquoi n'utilise-t-on dans cette situation qu'une seule solution étalon ?

Éléments de réponse

- À la demi-équivalence, sous certaines conditions⁷, le pH peut être approché par le pK_a du couple de l'acide titré. Dans le cas présent, le pK_a du couple NH_4^+/NH_3 est déjà très élevé à la demi-équivalence (environ 9), ce qui laisse une très faible marge pour générer un saut de pH à l'équivalence. On note donc une inflexion à l'équivalence, mais pas de saut de pH exploitable.
- Le volume équivalent est détecté par exploitation de la dérivée dpH/dV . Or une dérivée est définie comme la limite du taux d'accroissement pour une variation de volume qui tend vers zéro. La construction de la dérivée (ou l'utilisation d'une méthode qui en découle comme la méthode des tangentes) nécessite des points rapprochés (ajouts typiquement espacés de 0,1 à 0,2 mL).
- En conductimétrie, l'équivalence est repérée par une rupture de pente sur la courbe de conductivité corrigée de la dilution (courbe affine par morceaux). Par conséquent, la précision de cette détermination est conditionnée par la construction des parties affines avant et après l'équivalence. Il ne sert à rien de resserrer les mesures autour de l'équivalence puisque ces mesures ne sont pas utilisées. En revanche, il est important de disposer de suffisamment de points, convenablement répartis, dans les zones précédant et suivant l'équivalence.
- La conductivité corrigée de la dilution est la grandeur définie par la relation ci-dessous :

$$\sigma_{corr} = \sigma \cdot \frac{V_{total}}{V_{initial}} = \sigma \cdot \frac{V_{initial} + V_{versé}}{V_{initial}}$$

La loi de Kohlrausch, qui modélise l'évolution de la conductivité avec celles des concentrations, montre que l'évolution de la conductivité n'est pas affine lors du titrage puisque le numérateur et le dénominateur des termes sommés dépendent du volume.

En multipliant la conductivité par le volume total, on fait disparaître la dépendance du dénominateur vis-à-vis du volume versé. Par conséquent, seul le numérateur dépend du volume versé, qui plus est de manière affine.

$$\sigma = \sum_i \lambda_i C_i = \sum_i \lambda_i \frac{n_i(V)}{V_{tot}} \Rightarrow \sigma \times V_{tot} = \sum_i \lambda_i n_i(V)$$

On remarquera que l'utilisation de la conductivité corrigée de la dilution est inutile lorsque le volume total de solution dans le bécher ou l'erlenmyer n'évolue pas lors du titrage ($V_{initial} + V_{versé} \approx V_{initial}$) ce qui suppose $V_{initial} \gg V_{versé}$. Cette condition peut notamment être réalisée par ajout d'un volume important d'eau avant l'introduction de solution titrante.

- L'étalonnage du pH-mètre vise à rendre l'appareil capable de convertir la tension (qu'il mesure) en pH (qu'il affiche). L'étalonnage n'est utile que si la valeur du pH est recherchée lors du titrage. Si l'objectif est de déterminer un volume équivalent, alors l'étalonnage n'est pas utile. Cependant, il peut être utile de l'étalonner si l'on souhaite confirmer la nature de l'acide titré, typiquement à l'aide de la valeur du pH à la demi-équivalence, si les conditions précitées sont réunies. La procédure d'étalonnage utilise deux solutions tampons car la loi de conversion de la tension mesurée en pH affiché est de type affine : $u = a \times pH + b$.
- De façon analogue, l'étalonnage du conductimètre n'est pas utile pour déterminer un volume équivalent. Cette opération n'est utile que si la valeur de la conductivité est utilisée pour remonter à une concentration. Pour étalonner un conductimètre, on n'utilise qu'une seule solution puisque la loi de conversion de la conductance mesurée en conductivité affichée est de type linéaire ($\sigma = a \times G$).

⁷ Le pH est proche du pK_a à la demi-équivalence si, avant le début du titrage, l'acide titré est peu dissocié (disons, dissocié à moins de 10 %). Cela suppose que cet acide ne soit pas trop fort (il doit appartenir à un couple acide-base de pK_a suffisamment éloigné de 0), ni trop dilué (d'après la loi de dilution d'Ostwald, une introduction de solvant entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens d'une augmentation de la quantité de matière des solutés).

Réalisation du titrage



Prélever un échantillon de solution de chlorure d'ammonium à titrer de volume adapté (faire valider ce volume par le professeur ou un technicien).

Mener le titrage en mettant en place simultanément des suivis conductimétrique et pH-métrique.

Déterminer la valeur du volume à l'équivalence obtenue à partir de chacune des deux courbes de suivi.

Exploitation de l'expérience



Imprimer les courbes de suivi après avoir donné un nom explicite au graphique (noms des manipulateurs, titre de l'expérience, conditions de réalisation).

Déterminer la concentration de la solution en chlorure d'ammonium.

Évaluer l'incertitude-type sur cette concentration par la méthode de Monte-Carlo en réadaptant le script utilisé dans la partie précédente du TP. Joindre une version imprimée du script commenté.



Questions à se poser

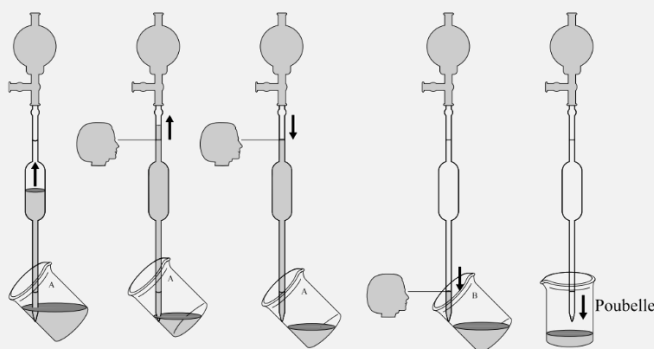
Définir et citer des exemples d'instruments de verrerie IN et EX.

Comment doit-on manipuler une pipette jaugée pour qu'elle délivre précisément le volume attendu ?

Éléments de réponse

- Un instrument de verrerie IN est destiné à contenir le volume indiqué (par exemple, une fiole jaugée, une éprouvette graduée). Ces pièces de verrerie ne sont pas destinées à délivrer un volume, à la différence des pièces de verrerie EX comme les pipettes.
- Lors de l'aspiration d'un liquide à l'aide d'une pipette, la pointe inférieure de la pipette doit être immergée pour éviter de faire entrer de l'air. L'aspiration est maintenue jusqu'à faire passer le ménisque **au-dessus** du trait de jauge.

Ensuite, pendant la phase de vidange, la pointe de la pipette n'est plus immergée : un contact verre-verre assuré avec un angle de 45° pour éviter d'avoir une goutte de volume indéterminé en bas de la pipette⁸. La vidange est poursuivie jusqu'à ce que le ménisque atteigne le trait de jauge.



Pendant toute la manipulation, l'expérimentateur est debout. Il utilise une main pour tenir le béccher, l'autre pour réaliser une pince maintenant le bas de la pipette jaugée entre deux doigts.

⁸ Schéma issu d'un photocopié de l'ENS Paris-Saclay

2 – Titrage d'un mélange d'ions halogénures

La solution à titrer est constituée d'un mélange de chlorure de potassium et d'iodure de potassium, tous deux à des concentrations voisines de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le réactif titrant est le nitrate d'argent. La concentration de la solution titrante est égale à $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, associée à une incertitude-type de $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le titrage est suivi par potentiométrie. Le millivoltmètre est muni de deux électrodes :

- Une électrode d'argent jouant le rôle d'électrode indicatrice,
- Une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (notée ECS), jouant le rôle de référence (cette électrode sera ici protégée par une allonge contenant une solution saturée de nitrate d'argent).

Travail préalable à rédiger dans le compte-rendu

Écrire les équations des réactions supports du titrage. Nommer le type de transformation mis en jeu. Calculer les constantes thermodynamiques d'équilibre et commenter.

Montrer, par un calcul approprié, que la précipitation de l'iodure d'argent nécessite d'atteindre une concentration moindre en ion argent que la précipitation du chlorure d'argent. En déduire l'ordre de réalisation de titrages.

Montrer, par un calcul, que lorsque le chlorure d'argent commence à être formé, l'ion iodure a été quasi-intégralement consommé.

Montrer enfin que le début de formation de l'iodure d'argent nécessite l'introduction d'un volume de la solution titrante largement inférieur à celui d'une goutte.

Proposer, en justifiant, un volume pour la prise d'essai.



Questions à se poser

Pourquoi et comment protéger l'ECS ?

Pourquoi la conductimétrie n'est-elle pas ici une technique adaptée ?

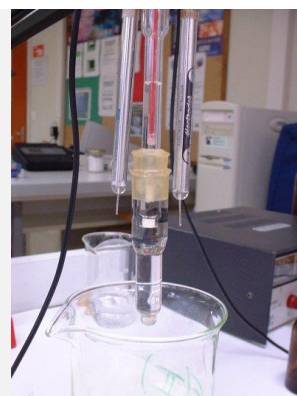
Pistes pour démarrer

- Le potentiel de l'ECS est maintenu constant grâce à une solution de remplissage interne qui présente une concentration élevée et stable en ion chlorure (voir schéma à la page suivante).

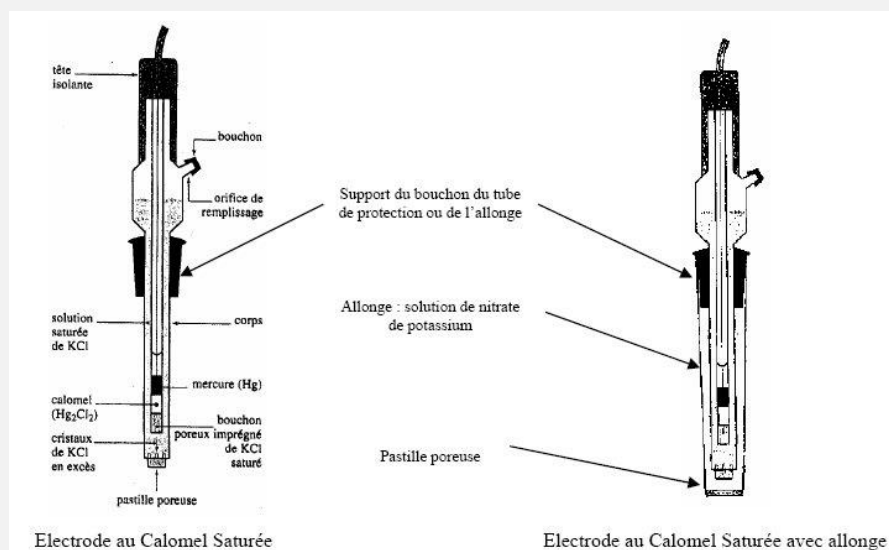
D'autre part, l'extrémité inférieure de l'ECS est poreuse pour fermer le circuit en permettant une conduction par déplacement d'ions (cet échange d'ions est très limité !!!).

Par conséquent, l'introduction d'ion argent dans le bécher lors du titrage fait courir le risque de former du chlorure d'argent dans la pastille poreuse (précipitation mettant en jeu l'ion argent dans le bécher et l'ion chlorure à l'intérieur de l'ECS) ce qui risquerait de boucher la pastille poreuse, rendant l'électrode inutilisable.

Une solution consiste à intercaler entre l'électrode et la solution contenue dans le bécher, un électrolyte intermédiaire ne comportant pas d'ion chlorure. Une solution saturée de nitrate de potassium est utilisée pour remplir l'allonge protectrice.



- Une équivalence est détectée en conductimétrie si elle entraîne une rupture de pente dans la courbe de conductivité corrigée de la dilution. Les pentes des portions affines peuvent être évaluées en prenant en compte les conductivités ioniques des ions concernés :
 - Avant la 1^{ère} équivalence : I^- (consommé) est remplacé par NO_3^- (introduit),
 - Entre les deux équivalences : Cl^- (consommé) est remplacé par NO_3^- (introduit),
 - Après la 2^{ème} équivalence : Ag^+ et NO_3^- (introduits) s'accumulent.



Réalisation du titrage





- Prélever un volume adapté de solution à titrer (faire valider ce volume par le professeur ou un technicien).
- Mener le titrage en le suivant par potentiométrie.
- Déterminer la valeur du volume équivalent obtenu.

Exploitation de l'expérience



- Imprimer la courbe de suivi après avoir donné un nom explicite au graphique (noms des manipulateurs, titre de l'expérience, conditions de réalisation).
- Déterminer les concentrations des ions halogénures dans la solution.
- Évaluer l'incertitude-type sur ces concentrations par la méthode de Monte-Carlo en réadaptant le script utilisé depuis le début du TP. Joindre une version imprimée du script commenté.

Sécurité

Soude		H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
Nitrate d'argent		H411 - Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

À la fin de la séance

- Évacuer seulement toutes les solutions contenant l'ion argent dans un bidon de récupération approprié.
- Remettre la paillasse en ordre.
- Se laver les mains avec du savon.