



Corrigé TP1

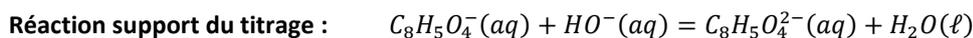
Titration acide-base du chlorure d'ammonium
Titration par précipitation d'ions halogénures

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

1.1. ETALONNAGE DE LA SOUDE

Le sel d'hydrogénophthalate de potassium de formule brute $C_8H_5KO_4$ conduit, une fois dissous dans l'eau, à un mélange d'ions potassium $K^+(aq)$ et hydrogénophthalate $C_8H_5O_4^-$. C'est ce dernier ion qui joue le rôle d'acide pour titrer la soude.

Tâches préparatoires à l'exploitation d'un titrage



Constante thermodynamique d'équilibre

Elle doit être suffisamment élevée pour pouvoir considérer la transformation quasi-totale, c'est le cas ici.

$$K^o = 10^{pK_e - pK_a} = 10^{14 - 5,4} = 10^{8,6}$$

Relation entre quantités de matière à l'équivalence du titrage

$$\frac{n_{C_8H_5O_4^- \text{ bécher}}}{1} = \frac{n_{HO^- \text{ versé } 0 \rightarrow V_{eq}}}{1} \Rightarrow \frac{m_{C_8H_5KO_4}}{M_{C_8H_5KO_4}} = C_{soudé} V_{eq}$$

En visant un volume équivalent autour de 20 mL pour minimiser l'incertitude-type relative sur cette grandeur (voir énoncé du TP), on en déduit un ordre de grandeur de la **masse de solide étalon à prélever** :

$$\begin{aligned} m_{C_8H_5KO_4} &= C_{soudé} V_{eq} M_{C_8H_5KO_4} \\ m_{C_8H_5KO_4} &= 0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 0,020 L \times 204 g \cdot mol^{-1} \\ m_{C_8H_5KO_4} &= 0,204 g \end{aligned}$$

Ce calcul fournit bien un **ordre de grandeur de la masse à prélever** pour avoir un volume équivalent **de l'ordre de** 20 mL. Attention toutefois à **noter précisément** la masse effectivement prélevée autour de la masse calculée pour pouvoir déterminer avec une bonne précision la concentration de la soude fournie.

Choix de l'indicateur coloré

Pour choisir un indicateur coloré de fin de titrage, il est nécessaire de disposer d'une allure de la courbe de suivi pH-métrique. Pour l'établir, on peut faire des estimations du pH dans le bécher en divers points de la courbe (plutôt qu'être retenues, les formules utilisées doivent pouvoir être retrouvées rapidement avec rappel des hypothèses nécessaires à leur établissement).

- **V = 0 mL** Une quantité de matière $n = 1 \text{ mmol}$ d'acide faible est en solution dans environ 50 mL d'eau (estimation du volume d'eau ajouté pour dissoudre l'étalon). On en déduit la concentration de cet acide faible avant le début du titrage : $[C_8H_5O_4^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Le pH peut être estimé à l'aide de la formule du pH d'une solution d'acide faible peu dissocié :

$$pH = \frac{1}{2} \cdot \left(pK_a - \log \left(\frac{C_{acide}}{C^o} \right) \right) = \frac{1}{2} \cdot (5,4 - \log(2 \cdot 10^{-2})) = 3,5$$

À ce pH, l'espèce acide du couple prédomine largement : l'acide est initialement peu dissocié ce qui valide l'utilisation de cette formule.

- **V = V_{eq}/2** La condition précédente étant réalisée, on s'attend à avoir $pH = pK_a = 5,4$ à la demi-équivalence (lorsque la moitié de l'acide a été transformé en sa base conjuguée et que les deux espèces du couple sont alors en même quantité dans le milieu).

- **V = V_{eq}** À l'équivalence, toute la quantité de matière de l'acide du couple a été transformée en sa base conjuguée. Il y a donc 1 mmol de la base $C_8H_5O_4^{2-}$ dans un volume de l'ordre de 70 mL (volume initial + volume équivalent). Le pH est cette fois estimé à partir de la formule du pH d'une solution de base faible peu protonée :

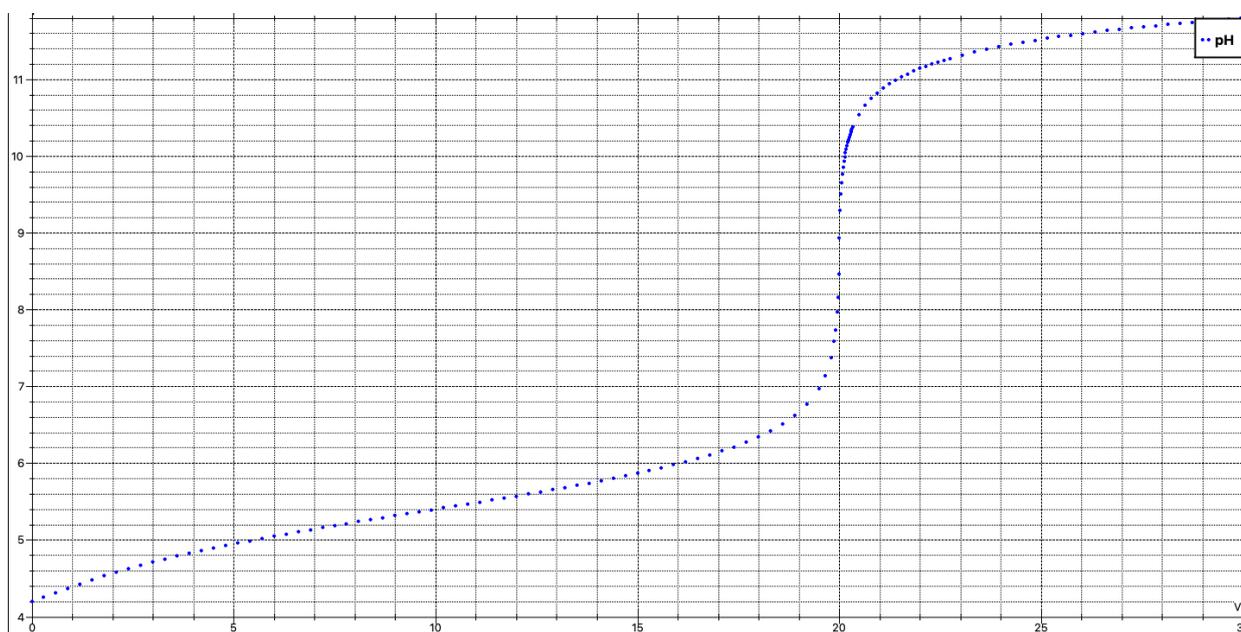
$$pH = \frac{1}{2} \cdot \left(pK_e + pK_a + \log \left(\frac{C_{base}}{C^o} \right) \right) = \frac{1}{2} \cdot \left(14 + 5,4 + \log \left(\frac{1 \cdot 10^{-3}}{70 \cdot 10^{-3}} \right) \right) = 8,8$$

Il est normal que la solution soit basique ($pH > 7$) puisque le milieu ne contient alors que la base conjuguée de l'étalon dans de l'eau.

- **V >> V_{eq}** Le pH limite vers lequel tend ensuite la courbe est celui de la soude présente dans la burette graduée. Sa concentration étant proche de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, le pH tend vers la valeur :

$$pH = pK_e + \log \left(\frac{[HO^-]_{burette}}{C^o} \right) = 12,7$$

Ces estimations sont confirmées par la courbe simulée au moyen du logiciel libre Dozzaqueux :



La courbe simulée est nécessaire pour choisir un indicateur coloré. Celui-ci est choisi de manière que **sa zone de virage soit intégralement incluse dans le saut de pH**. Le saut étant globalement attendu pour des valeurs de pH comprises entre 7,5 et 10, la phénolphtaléine semble adaptée (zone de virage comprise entre 8,0 et 10,0).

Réalisation du titrage

Pour un échantillon de masse $m = 154 \text{ mg}$ d'hydrogénéphthalate de potassium, le volume équivalent est détecté à $V_{eq} = 15,1 \text{ mL}$. La concentration de la soude est déduite :

$$C_{\text{soude}} = \frac{m_{C_8H_5KO_4}}{M_{C_8H_5KO_4} \cdot V_{eq}} = \frac{0,154}{204 \times 0,0151} = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Estimation de l'incertitude-type

En l'absence de répétition expérimentales, l'utilisation de la méthode Monte-Carlo permet de simuler *in silico* la répétition du titrage. Pour le tirage aléatoire de jeux de valeurs expérimentales simulées, les choix suivants ont été faits :

Grandeur expérimentale	Source	Distribution postulée	Indicateur de dispersion	Valeur
$m_{C_8H_5KO_4}$	Balance de précision et manipulateur	uniforme	demi-étendue	1 mg (balance de précision)
$M_{C_8H_5KO_4}$	Origine du produit, pureté	uniforme	demi-étendue	$\frac{1}{100} M_{C_8H_5KO_4}$
V_{eq}	Construction de la burette graduée	normale	tolérance assimilée à une incertitude-type	0,05 mL
	Détection du changement par l'expérimentateur	uniforme	demi-étendue	0,05 mL (volume d'une goutte)

Script utilisé

```
import numpy as np
N = 50000

V_eq = 15.1 + np.random.uniform(-0.05,0.05,N) + np.random.normal(0,0.05,N)
m_etalon = .154 + 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 / 1000)

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

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

Affichage du résultat du script

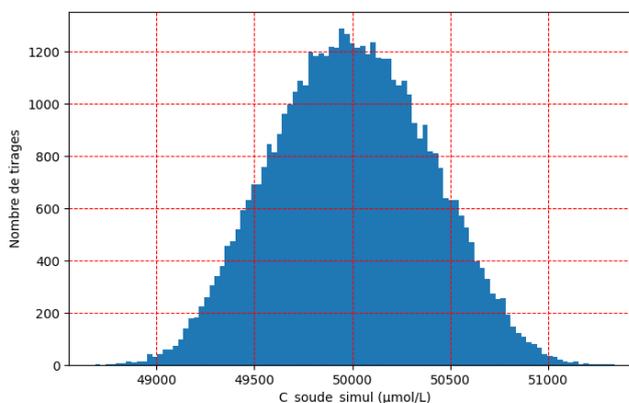
```
Concentration de la soude : CSoude = 0.04999587952272678 mol/L
avec u(CSoude) = 0.0003947876133661277 mol/L
```

La valeur de l'incertitude-type permet notamment de décider à partir de quelle décimale la valeur de la concentration devient trop incertaine. En limitant le nombre de chiffres affichés pour C_{soude} au premier chiffre non nul de l'incertitude-type, on peut conclure :

$$C_{\text{soude}} = 0,0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ avec } u(C_{\text{soude}}) = 0,0004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Mise en évidence graphique de la dispersion des valeurs simulées

```
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()
```



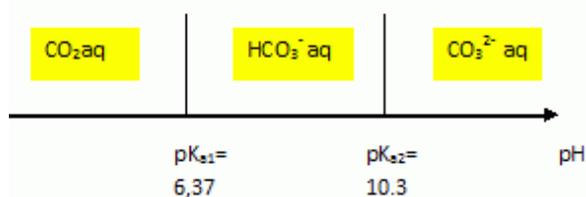
L'incertitude-type ne renseigne pas sur les bornes d'un intervalle auquel appartiendrait la valeur de la concentration, mais elle fournit une information sur la dispersion des valeurs probables.

En l'occurrence, on peut donner une interprétation statistique à l'incertitude-type en termes d'intervalle de confiance. L'intervalle $[C_{\text{soude}} - 1 \cdot u(C_{\text{soude}}); C_{\text{soude}} + 1 \cdot u(C_{\text{soude}})]$ est associé à un niveau de confiance de 67 %, alors que l'intervalle $[C_{\text{soude}} - 2 \cdot u(C_{\text{soude}}); C_{\text{soude}} + 2 \cdot u(C_{\text{soude}})]$ correspond à un niveau de confiance de 95 %.

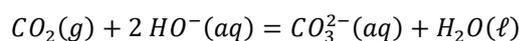


Pourquoi est-il important d'étalonner une soude avant utilisation ?

Le dioxyde de carbone présent dans l'air se comporte comme un acide une fois dissous dans l'eau. Le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques dans lesquelles le dioxyde de carbone est impliqué a l'allure suivante :



En milieu fortement basique, le dioxyde de carbone dissous ne peut prédominer. Il réagit avec l'ion hydroxyde pour former l'ion carbonate qui prédomine au-delà de pH ~ 10. La réaction modélisant la dissolution du dioxyde de carbone dans une soude s'écrit :



Cette transformation quasi-totale induit une consommation de l'ion hydroxyde, et par conséquent, contribue à modifier sa concentration : on dit que la **soude est carbonatée**. Lorsqu'elle est fortement carbonatée, on observe parfois un sel de carbonate de sodium sur le bouchon.

Plus la préparation de la soude remonte dans le temps, plus sa concentration a des chances d'être éloignée de la valeur initiale. On détermine par conséquent la concentration de l'ion hydroxyde juste avant d'utiliser une soude par titrage au moyen d'un étalon.

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

Tâches préparatoires à l'exploitation d'un titrage



Constante thermodynamique d'équilibre $K^o = 10^{pK_e - pK_a} = 10^{4,8}$ (suffisamment élevée)

Relation entre quantités de matière à l'équivalence du titrage

$$\frac{n_{NH_4^+ \text{ bécher}}}{1} = \frac{n_{HO^- \text{ versé } 0 \rightarrow V_{eq}}}{1} \Rightarrow C_{NH_4^+} V_0 = C_{soudé} V_{eq}$$

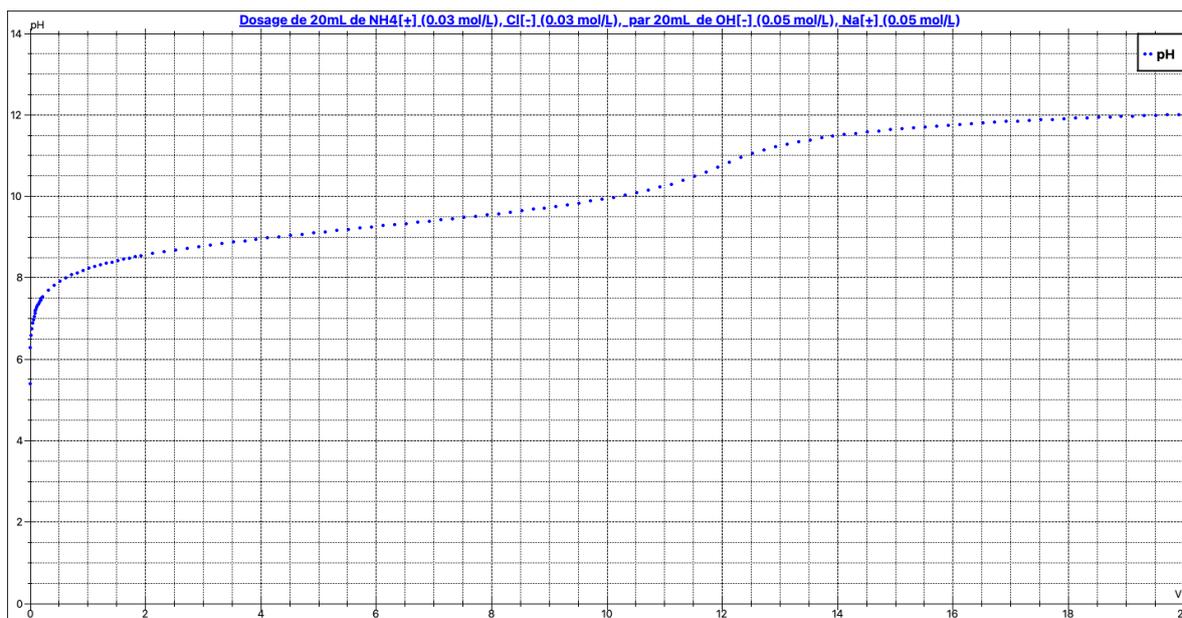
En visant un volume équivalent entre 10 et 15 mL pour minimiser l'incertitude-type relative sur cette grandeur sans toutefois passer trop de temps à enregistrer la courbe de suivi, on détermine le volume de la prise d'essai de la solution à titrer :

$$V_0 = \frac{C_{soudé} V_{eq}}{C_{NH_4^+}}$$
$$V_0 = \frac{0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{0,03 \text{ mol} \cdot L^{-1}} \times V_{eq}$$

On obtient $V_0 = 17 \text{ mL}$ pour $V_{eq} = 10 \text{ mL}$ et $V_0 = 25 \text{ mL}$ pour $V_{eq} = 15 \text{ mL}$. Les volumes des pipettes jaugées disponibles sont de 15, 20 ou 25 mL. La première proposition (15 mL) va être écartée car elle conduirait à un volume équivalent inférieur à 10 mL ce qui augmente l'incertitude-type relative. Le choix final pourrait être $V_0 = 20 \text{ mL}$.

Prévision de l'allure de la courbe de suivi pH-métrique

À l'instar de ce qui a été fait pour l'étalonnage, la prévision de l'allure de la courbe de suivi peut être réalisée à partir des formules classiques de pH. Il est surtout important pour ce second titrage de remarquer qu'autour de la demi-équivalence, le pH est déjà de l'ordre du pK_a , soit 9,2. Cela signifie que la portion de courbe précédant l'équivalence (zone de Henderson) est très haute. Cela induit une amplitude de saut de pH très faible puisque la portion située après l'équivalence n'évolue quant à elle pas (le pH y est imposé par la soude versée en excès).



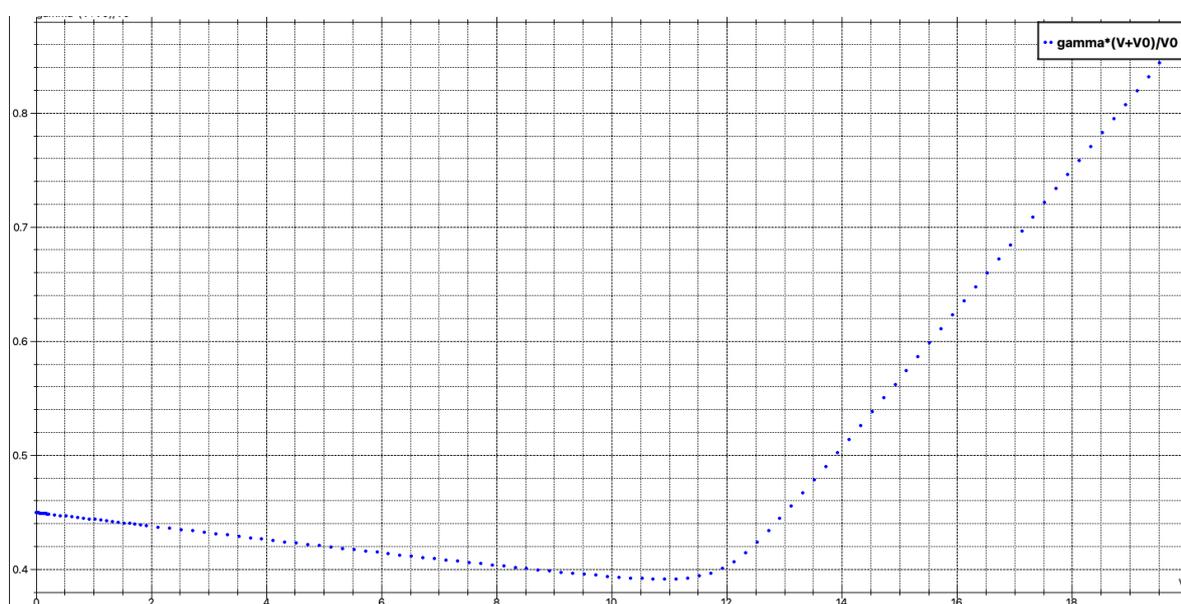
Prévision de l'allure de la courbe de suivi conductimétrique



Pour la prévision de l'allure d'une courbe de suivi conductimétrique, il est nécessaire de raisonner en termes de conservation de la charge, en tenant compte des contre-ions apportés par la solution titrante. D'autre part, la cellule conductimétrique étant immergée dans le bécher, c'est la modification de la population ionique dans le **bécher** qu'il faut analyser.

Avant l'équivalence L'ion ammonium NH_4^+ est transformé en ammoniac NH_3 , mais l'ion sodium Na^+ est introduit par la burette. Du point de vue des ions en solution, tout se passe comme si un ion ammonium NH_4^+ était remplacé par un ion sodium Na^+ , moins conducteur. La conductivité diminue donc faiblement.

Après l'équivalence L'ion ammonium NH_4^+ a été totalement transformé. Sa quantité n'évolue plus. En revanche, la soude est introduite en excès : les ions sodium Na^+ et hydroxyde HO^- s'accumulent. La conductivité varie fortement. Une rupture de pente est par conséquent observée à l'équivalence.



Le tracé est affine par morceaux car l'ordonnée du graphique est la conductivité corrigée de la dilution :

$$\sigma_{corr} = \sigma \cdot \frac{V + V_{initial\ bécher}}{V_{initial\ bécher}}$$

Dans le cas où un ajout initial d'eau permutée a été réalisé pour, par exemple pour faire tremper les capteurs, le volume d'eau introduite doit être mesuré si l'on souhaite tracer la courbe $\sigma_{corr} = f(V)$.



Quelle stratégie adopter concernant l'introduction de la solution titrante ?

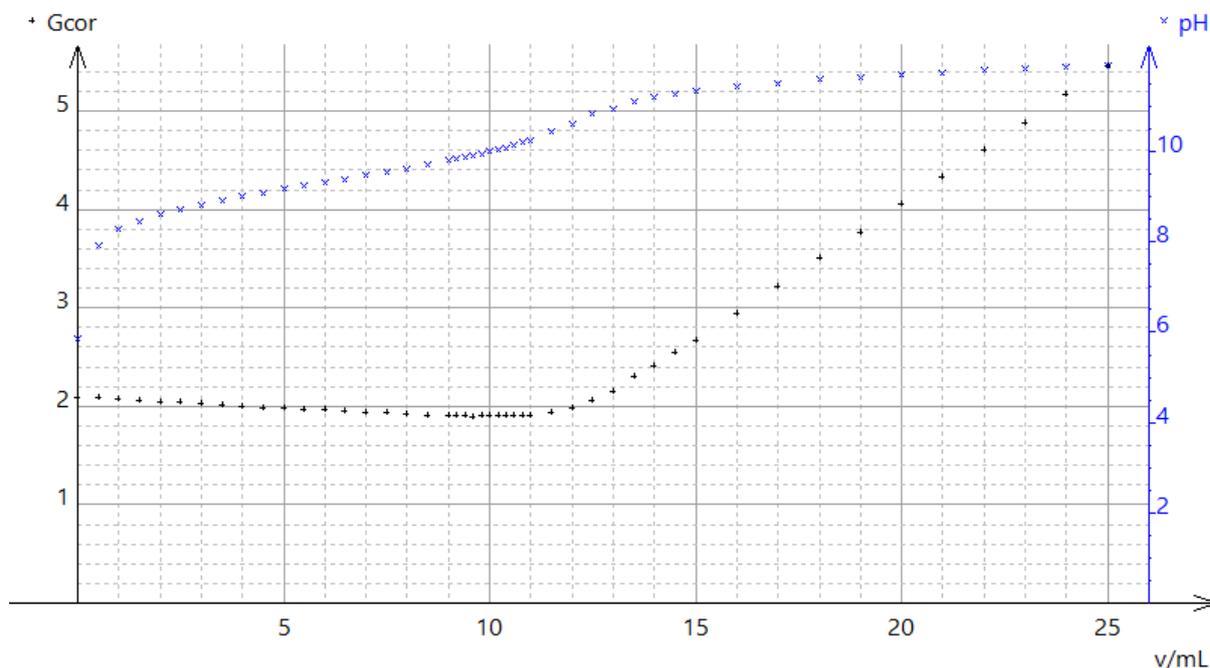
La détermination du volume à l'équivalence à partir d'une courbe de suivi potentiométrique nécessite de calculer une dérivée ce qui suppose de resserrer les points de mesure autour de l'équivalence (voir énoncé pour la justification).

Avec une courbe de suivi conductimétrique, ce sont les segments avant et après l'équivalence qui sont utilisés. Dans ce cas, il est préférable de disposer de points équitablement répartis dans les domaines affines.

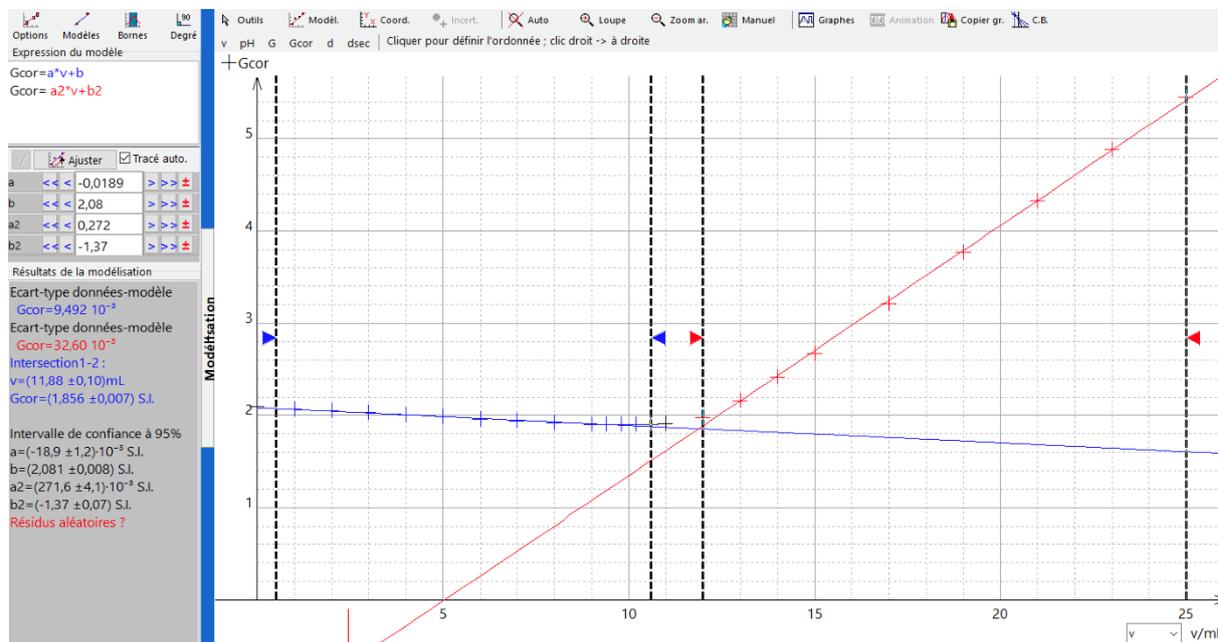
Le suivi pH-métrique étant inutile ici, l'ajout de la solution titrante « millilitre par millilitre » tout le long du titrage s'avère une solution payante en termes de précision et de rapidité.

Réalisation du titrage

Les courbes superposées de suivi conductimétrique (échelle de gauche) et pH-métrique (échelle de droite) pour une prise d'essai de solution de chlorure d'ammonium de volume $V_0 = 20 \text{ mL}$ sont reproduites ci-après (merci Stéphanie !):



Le volume équivalent est déterminé en modélisant les portions avant et après l'équivalence par des fonctions affines. L'intersection est déterminée automatiquement par Regressi à 11,9 mL.



Regressi associe au point d'intersection une valeur que nous interpréterons comme une incertitude-type lors de la détermination de l'incertitude-type sur la concentration de l'ion ammonium NH_4^+ dans la prise d'essai.

Calcul de la concentration en ion ammonium et estimation de l'incertitude-type

D'après la relation à l'équivalence :

$$C_{NH_4^+} = \frac{C_{soudé} V_{eq}}{V_0}$$

À nouveau, la méthode de Monte-Carlo est utilisée. Les choix effectués sont rassemblés dans le tableau.

Grandeur expérimentale	Source	Distribution postulée	Indicateur de dispersion	Valeur
$C_{soudé}$	Expérience d'étalonnage	normale	incertitude-type	$4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
V_{eq}	Regressi	normale	incertitude-type	0,10 mL
V_0	Prélèvement à la pipette jaugée	normale	incertitude-type	0,03 mL

```
import numpy as np
N = 50000

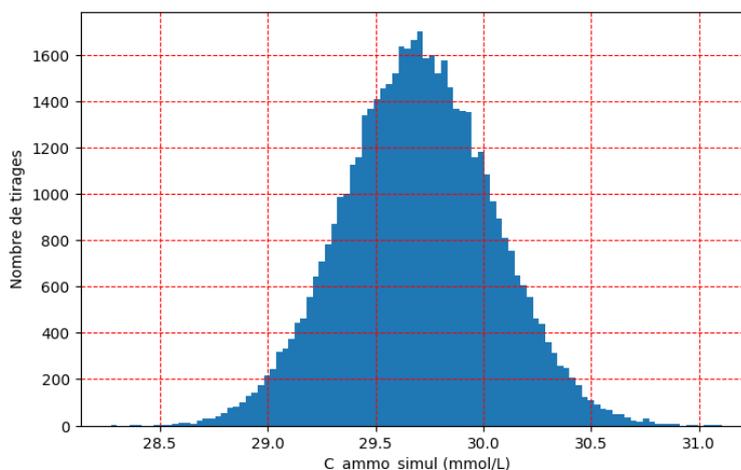
V_eq = 11.88 + np.random.normal(0,0.1,N)
C_soude = .0500 + np.random.normal(0,0.0004,N)
V_0 = 20 + np.random.normal(0,0.03,N)

C_ammo_simul = C_soude * V_eq / V_0

C_ammo = np.mean(C_ammo_simul)
uC_ammo = np.std(C_ammo_simul,ddof=1)

print(f'Concentration en ion ammonium : Cammo = {C_ammo} mol/L avec
u(Cammo) = {uC_ammo} mol/L')
```

Concentration en ion ammonium : Cammo = 0.029699188129680896 mol/L
avec u(Cammo) = 0.000346734614383628 mol/L



$C_{ammo} = 29,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec $u(C_{ammo}) = 0,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

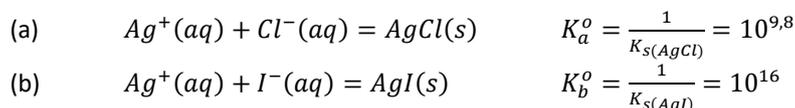
La valeur déduite du titrage est cohérente avec l'information fournie par l'énoncé.

2 – Titration d'un mélange d'ions halogénures

L'ion argent est utilisé pour titrer les ions chlorure et iodure par précipitation.

Tâches préparatoires à l'exploitation d'un titrage

Réactions support du titrage (toutes deux quantitatives)



Ordre des transformations

De manière générale, la comparaison des valeurs des constantes thermodynamiques d'équilibre peut constituer un indicateur de l'ordre des transformations à condition de ramener toutes les équations de réaction à l'échange d'une unité du réactif titrant (c'est le cas ici : le nombre stœchiométrique de l'ion Ag^+ est unitaire dans les deux équations de réaction).

Cependant, dans le cas des précipitations, le début de formation du solide n'est pas exclusivement conditionné par la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre. Pour s'en convaincre, déterminons les concentrations seuils en ion argent à dépasser pour que chacune des précipitations puisse s'opérer.

$$AgCl \text{ précipite si } [Ag^+][Cl^-] \geq K_s(AgCl)(c^o)^2 \Rightarrow [Ag^+] \geq \frac{K_s(AgCl)(c^o)^2}{[Cl^-]} \sim 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$AgI \text{ précipite si } [Ag^+][I^-] \geq K_s(AgI)(c^o)^2 \Rightarrow [Ag^+] \geq \frac{K_s(AgI)(c^o)^2}{[I^-]} \sim 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

L'iodure d'argent précipitera en premier car sa formation nécessite une concentration moindre en ion argent.

La comparaison des constantes thermodynamiques d'équilibre aurait conduit à la même conclusion, mais cette comparaison n'est *a priori* valable que si les concentrations des anions sont du même ordre de grandeur.

Caractère successif des précipitations

On considère la définition arbitraire suivante de titrages par précipitation successifs : deux titrages par précipitation sont successifs si lorsque le second solide commence à être formé, 99 % du premier ion a été titré.

On sait ici que le second précipité ($AgCl$) commence à être formé quand $[Ag^+] = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Le premier solide AgI étant déjà en équilibre avec ses ions constitutifs solvatés, il est possible d'écrire la relation de Guldberg-Waage pour cet équilibre et d'en déduire la concentration résiduelle de l'ion iodure I^- .

$$[Ag^+][I^-] = K_s(AgI)(c^o)^2 \Rightarrow [I^-] \geq \frac{K_s(AgI)(c^o)^2}{[Ag^+]} \sim \frac{10^{-16}}{10^{-8}} \sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Cette concentration indique qu'il ne reste au moment où le second titrage débute qu'un millionième de la quantité de matière d'ion iodure initialement présente : les titrages des deux ions halogénures sont bien successifs.

Volume de solution titrante nécessaire pour entraîner la précipitation de l'iodure d'argent

La connaissance de ce volume est importante pour connaître le volume exact de solution titrante ($V_{fin \text{ précip}} - V_{début \text{ précip}}$) ayant servi à faire précipiter l'iodure d'argent.

En notant V le volume versé de solution titrante, AgI précipite si :

$$\begin{aligned} & [Ag^+][I^-] \geq K_s(AgI)(c^o)^2 \\ \Rightarrow & \frac{C_{Ag}V}{V + V_0} \cdot \frac{C_I - V_0}{V + V_0} \geq K_s(AgI)(c^o)^2 \end{aligned}$$

Faisons l'hypothèse que ce volume versé V est très faible devant le volume V_0 de la prise d'essai. L'inégalité précédente se simplifie ce qui permet d'isoler le volume $V_{début}$ de début de précipitation :

$$\frac{C_{Ag}V}{V_0} \cdot C_{I^-} \geq K_{s(AgI)}(c^\circ)^2 \Rightarrow V_{début} \geq V_0 \cdot \frac{K_{s(AgI)}(c^\circ)^2}{C_{Ag}} \Rightarrow V \geq V_{début} = 10^{-14} V_0$$

Le volume à verser pour débiter la précipitation de l'iodure d'argent est bien négligeable devant le volume V_0 de la prise d'essai. On peut considérer que ce solide est formé dès la première goutte de solution titrante introduite ($V_{début} \sim 0 \text{ mL}$).

Relation entre quantités de matière aux équivalences et choix de la prise d'essai

$$\frac{(n_{I^-})_{b\acute{e}cher}}{1} = \frac{(n_{Ag^+})_{0 \rightarrow V_{eq1}}}{1} \Rightarrow C_{I^-}V_0 = C_{Ag}V_{eq1} \Rightarrow V_{eq1} = \frac{C_{I^-}V_0}{C_{Ag}}$$

$$\frac{(n_{Cl^-})_{b\acute{e}cher}}{1} = \frac{(n_{Ag^+})_{V_{eq1} \rightarrow V_{eq2}}}{1} \Rightarrow C_{Cl^-}V_0 = C_{Ag}(V_{eq2} - V_{eq1}) \Rightarrow V_{eq2} = V_{eq1} + \frac{C_{Cl^-}V_0}{C_{Ag}} = \frac{(C_{Cl^-} + C_{I^-})V_0}{C_{Ag}}$$

Au vu des valeurs de concentrations proposées dans le TP ($C_{I^-} \approx C_{Cl^-} \sim 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), on obtient $V_{eq2} \approx 2V_{eq1}$. Il semble donc raisonnable de viser $V_{eq2} \sim 20 \text{ mL}$ et $V_{eq1} \sim 10 \text{ mL}$ pour minimiser les incertitudes-types relatives sur les deux volumes équivalents. Cela conduit à retenir une prise d'essai V_0 telle que :

$$V_0 = \frac{C_{Ag}V_{eq1}}{C_{I^-}} = \frac{0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 10 \text{ mL} = 10 \text{ mL}$$

Prévision de l'allure de la courbe de suivi conductimétrique

Avant la 1^{ère} équivalence

L'ion iodure I^- est consommé, mais l'ion nitrate NO_3^- est apporté par la burette : du point de vue des ions en solution, un ion iodure I^- est remplacé par un ion nitrate NO_3^- . La conductivité varie donc peu. Le coefficient directeur de la courbe de conductivité corrigée de la dilution est proportionnel à la différence des conductivités ioniques molaires :

$$a_1 \propto \lambda^0(NO_3^-) - \lambda^0(I^-) = -0,6 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Entre la 1^{ère} et la 2^{ème} équivalences

De façon analogue, l'ion iodure Cl^- est progressivement remplacé par l'ion nitrate NO_3^- . Le nouveau coefficient directeur est tel que :

$$a_2 \propto \lambda^0(NO_3^-) - \lambda^0(Cl^-) = -0,5 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Après la 2^{ème} équivalence

La solution de nitrate d'argent est introduite en excès. Les ions Ag^+ et NO_3^- s'accumulent et la conductivité augmente fortement. Le nouveau coefficient directeur est tel que :

$$a_3 \propto \lambda^0(NO_3^-) + \lambda^0(Ag^+) = +13 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

La seconde équivalence est facile à détecter car elle s'accompagne d'une rupture de pente nette, mais la première n'est pas détectable par conductimétrie. La potentiométrie s'avère ici pertinente.

Prévision de l'allure de la courbe de suivi potentiométrique

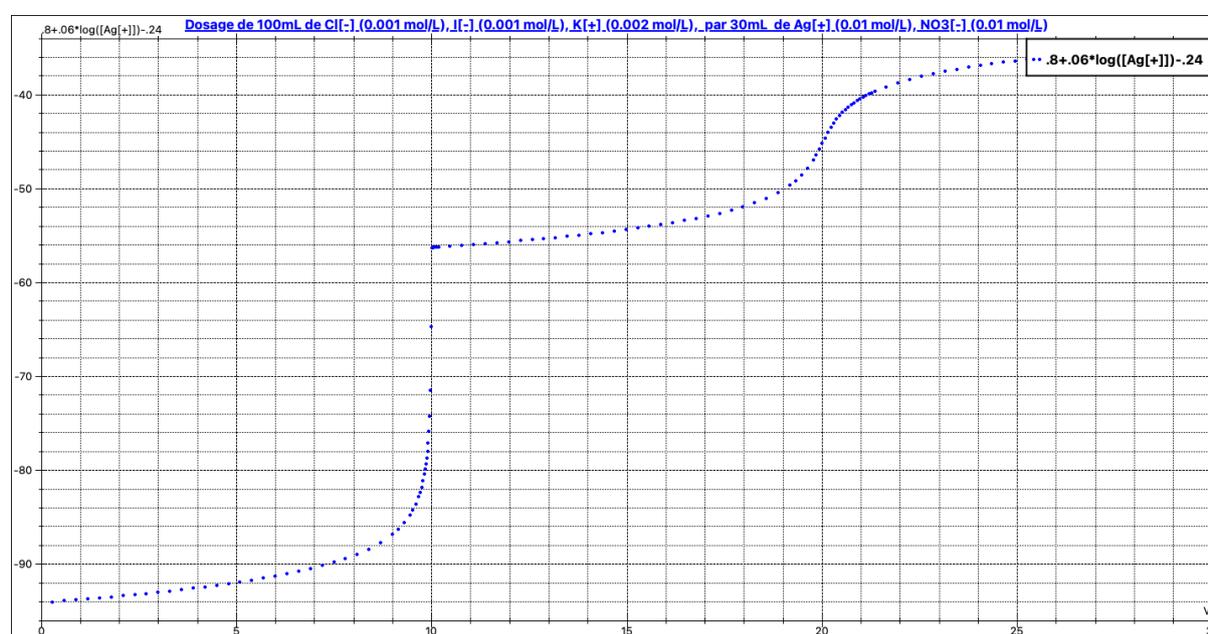
La courbe simulée grâce à Dozzaqueux est reproduite ci-dessous. L'ordonnée u est la tension mesurée entre l'électrode d'argent et l'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (voir cours d'oxydoréduction pour la justification de l'expression simplifiée suivante à 25 °C).

$$u (V) = Cte + 0,06 \log \left(\frac{[Ag^+]}{C^o} \right)$$

La courbe montre l'existence de deux sauts de potentiel nets et bien séparés ce qui justifie l'utilisation de cette technique.

Elle montre aussi l'existence d'un point anguleux marquant le début de formation du second solide. L'origine de ce point anguleux s'explique par le fait que lorsque le chlorure d'argent est formé, l'ion argent ne s'accumule pas : sa concentration reste quasi-constante, ce qui implique une quasi-constance de la tension mesurée.

Au contraire, juste avant ce point anguleux, lorsque l'ion iodure a été quasi-totalement consommé, l'ajout de la solution titrante entraîne une augmentation forte de la concentration en ion argent, et par conséquent, une augmentation forte de la tension. Cette rupture de pente se manifeste dans la modélisation par un point anguleux.

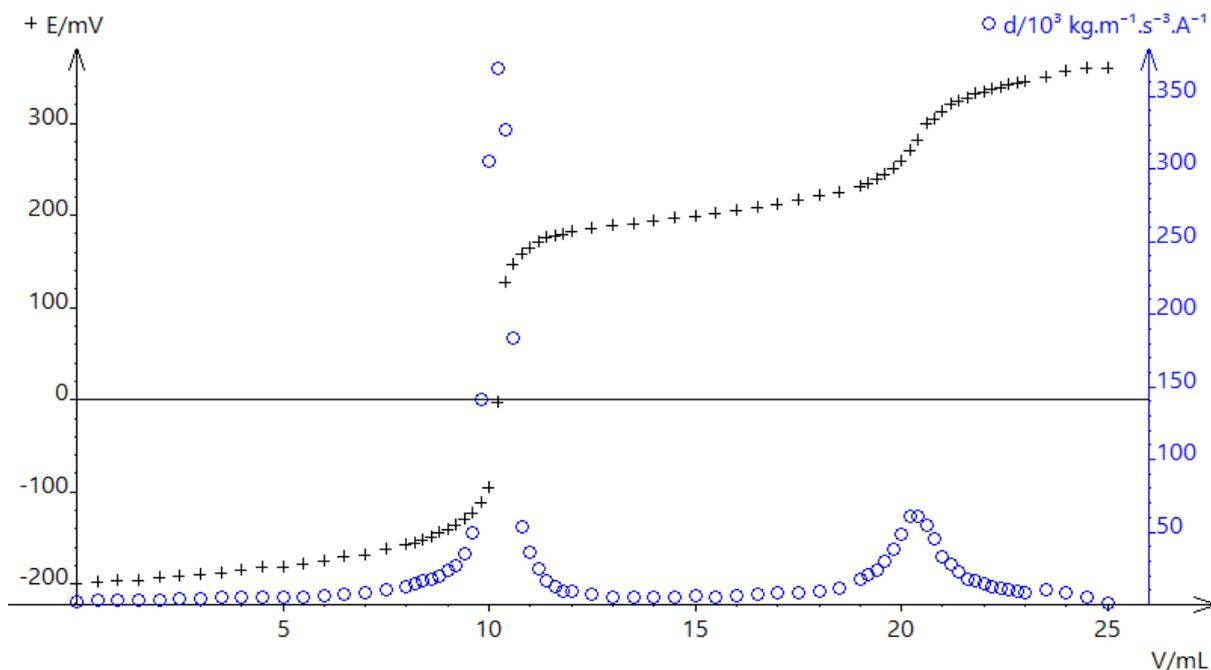


Réalisation du titrage

La courbe de suivi potentiométrique (marqueur = +) enregistrée par Stéphanie (encore merci !) est reproduite ci-dessous. Le point anguleux ne se voit pas en raison du volume des ajouts autour de l'équivalence et de la non-attente systématique de l'équilibre chimique (ce qui aurait nécessité beaucoup trop de temps).

La seconde courbe (marqueur = o) représente la dérivée de la tension mesurée. Celle-ci est maximale pour $V_{eq1} = 10,2 \text{ mL}$ et $V_{eq2} = 20,3 \text{ mL}$.

On se rend bien compte graphiquement que le repérage des maxima est entaché d'une certaine incertitude. En choisissant une distribution uniforme, on peut proposer une demi-étendue de 0,2 mL pour chaque volume équivalent, en lien avec le pas d'ajout de 0,2 mL retenu par l'expérimentateur ici. Lorsqu'on en a le temps, il est souhaitable de diminuer ce pas à 0,1 mL par exemple.



Calcul des concentrations en ions chlorure et iodure et estimation des incertitudes-types

Les relations aux équivalences font apparaître les grandeurs expérimentales auxquelles il faut associer une incertitude :

$$C_{I^-} = \frac{C_{Ag} V_{eq1}}{V_0} \quad \text{et} \quad C_{Cl^-} = \frac{C_{Ag}(V_{eq2} - V_{eq1})}{V_0}$$

À nouveau la méthode de Monte-Carlo est utilisée. Les choix effectués sont rassemblés dans le tableau.

Grandeur expérimentale	Source	Distribution postulée	Indicateur de dispersion	Valeur
C_{Ag}	Donné par l'énoncé	normale	incertitude-type	$1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
V_{eq1}	Manipulateur + Dérivée	uniforme	Demi-étendue	0,20 mL
V_{eq2}	Manipulateur + Dérivée	uniforme	Demi-étendue	0,20 mL
V_0	Prélèvement à la pipette jaugée	normale	incertitude-type	0,03 mL

```

import numpy as np
N = 50000

V_eq1 = 10.2 + np.random.uniform(-0.2,0.2,N)
V_eq2 = 20.3 + np.random.uniform(-0.2,0.2,N)
C_Ag = .01 + np.random.normal(0,0.0004,N)
V_0 = 10 + np.random.normal(0,0.03,N)

#Travail sur C_iodure
C_iodure_simul = C_Ag * V_eq1 / V_0
C_iodure = np.mean(C_iodure_simul)
uC_iodure = np.std(C_iodure_simul,ddof=1)
print(f'Concentration en ion iodure : Ciodure = {C_iodure} mol/L avec
u(Ciodure) = {uC_iodure} mol/L')

#Travail sur C_chlorure
C_chlorure_simul = C_Ag * (V_eq2 - V_eq1) / V_0
C_chlorure = np.mean(C_chlorure_simul)
uC_chlorure = np.std(C_chlorure_simul,ddof=1)
print(f'Concentration en ion chlorure : Cchlorure = {C_chlorure} mol/L
avec u(Cchlorure) = {uC_chlorure} mol/L')

```

Concentration en ion iodure :
Ciodure = 0.01020092782447403 mol/L
avec u(Ciodure) = 0.0004233531005772174 mol/L

Concentration en ion chlorure :
Cchlorure = 0.010101656789412796 mol/L
avec u(Cchlorure) = 0.000435340660509183 mol/L

Conclusion

$$C_{iodure} = 10,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ avec } u(C_{iodure}) = 0,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{chlorure} = 10,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ avec } u(C_{chlorure}) = 0,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$