



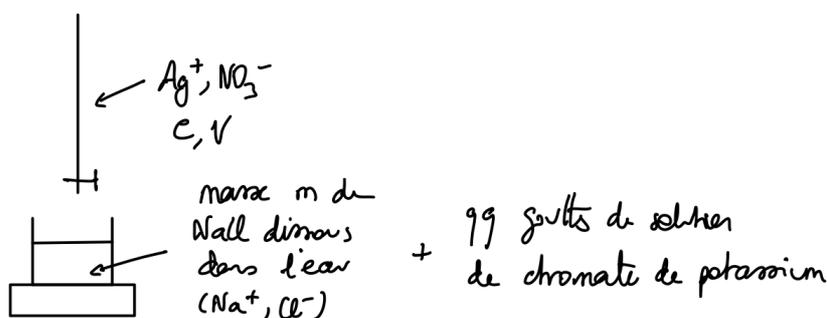
Titration d'un mélange

1- Titration des ions chlorure et iodure dans la solution (S)

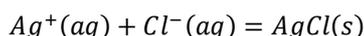
Principe de l'étalonnage de la solution de nitrate d'argent

La méthode de Mohr consiste à titrer l'ion chlorure ou l'ion argent grâce à un titrage par précipitation de chlorure d'argent, solide blanc de formule AgCl . L'équivalence est détectée par la formation de chromate d'argent, solide rouge de formule Ag_2CrO_4 .

Pour des questions pratiques, la solution de nitrate d'argent à étalonner est positionnée dans la burette graduée de manière à ne pas avoir à préparer une solution de concentration connue en chlorure de sodium pour remplir la burette. La préparation d'une telle solution augmenterait le nombre de gestes opératoires et, par conséquent, les sources d'incertitudes.



Réaction support du titrage (indispensable pour établir la relation entre quantités de matière à l'équivalence)



Valeur de la constante d'équilibre (indispensable pour valider le caractère quantitatif de la transformation)

$$K^0 = \frac{1}{K_s} = 10^{\text{p}K_s} = 10^{9,8} \gg 1$$

Relation entre quantités de matière à l'équivalence

$$n_{\text{Ag}^+ \text{ apporté}} = n_{\text{Cl}^- \text{ initialement dans le béc}er}$$
$$C \cdot V_{\text{eq}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} \Rightarrow C = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{eq}}}$$

Détermination de la masse de chlorure de sodium à introduire dans le ballon

Lors de l'étalonnage d'une solution, il est préférable de minimiser le nombre de manipulations à réaliser et donc les sources d'incertitude. Les ions chlorure sont ici apportés sous la forme de chlorure de sodium solide. Le seul geste opératoire est donc une pesée¹. L'utilisation d'une solution aqueuse de concentration connue en chlorure de sodium obligerait à préparer la solution (pesée puis utilisation d'une fiole jaugée) puis à conditionner la burette graduée ou prélever un volume de cette solution (pipette jaugée).

En colorimétrie, le volume équivalent gagne à être le plus grand possible (sans pour autant atteindre les 25 mL ce qui obligerait à reconditionner la burette graduée). Ainsi, un volume équivalent de 15 à 20 mL est souhaitable.

¹ Attention de bien transférer l'intégralité de la masse pesée en rinçant la coupelle de pesée avec de l'eau et en introduisant l'eau de rinçage dans l'erlenmeyer de titrage.

Ici, pour un volume équivalent de 20 mL, la masse de sel à peser est de :

$$m_{NaCl} = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 20 \cdot 10^{-3} L = 0,12 \text{ g}$$

Le chlorure de sodium pesé sera introduit dans l'érlemmyer, puis dissous par addition d'un volume d'eau quelconque. Considérons par exemple le volume de solution dans l'érlemmyer est de l'ordre de 50 mL de manière à pouvoir calculer quelques ordres de grandeur. La concentration de l'ion chlorure avant le titrage est donc :

$$[Cl^-]_{\text{bêcher}} = \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl} \cdot V_{\text{bêcher}}} \sim \frac{0,12}{58,5 \times 0,050} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1}$$

Rappel : pourquoi privilégier un volume équivalent élevé ?

Choisir un volume équivalent élevé permet de réduire l'incertitude *relative* $u(V_{eq})/V_{eq}$ sur le volume équivalent, c'est-à-dire le poids de l'incertitude-type par rapport à la grandeur mesurée. En effet, l'incertitude-type sur la concentration de la solution de nitrate d'argent est obtenue par composition des incertitudes-types associées à la masse de sel, au volume équivalent et à la masse molaire (terme que l'on supposera négligeable devant les autres) :

$$\frac{u(C)}{C} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{NaCl})}{m_{NaCl}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{NaCl})}{M_{NaCl}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2} \approx \sqrt{\left(\frac{u(m_{NaCl})}{m_{NaCl}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2}$$

Plus l'incertitude-type *relative* $u(V_{eq})/V_{eq}$ est faible, plus l'incertitude sur la concentration est faible^{2,3}.

Détection de l'équivalence

Approche qualitative

La formation du précipité AgCl(s) nécessite d'atteindre une concentration en ion argent bien plus faible que celle entraînant la formation de Ag₂CrO₄. Par exemple, en prenant des concentrations typiques de l'ordre de 10⁻² mol·L⁻¹, les concentrations seuil en ion argent sont :

$$\text{AgCl précipite si } \frac{[Ag^+][Cl^-]}{(C^\circ)^2} \geq K_s(\text{AgCl})$$

$$[Ag^+] \geq \frac{K_s(\text{AgCl})}{[Cl^-]} (C^\circ)^2 \sim 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ précipite si } \frac{[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]}{(C^\circ)^3} \geq K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

$$[Ag^+] \geq \sqrt{\frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[CrO_4^{2-}]} (C^\circ)^3} \sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Le chlorure d'argent, solide blanc, se forme par conséquent avant le chromate d'argent, solide rouge. La formation du chromate d'argent ne débute que lorsque l'ion chlorure a été quasi-totalement consommé, c'est-à-dire à l'équivalence du titrage. Ce moment particulier du titrage est ainsi détecté par l'observation d'une teinte rouge dans le bêcher.

Approche quantitative

Lorsque le chromate d'argent commence à se former, la concentration de l'ion argent est de l'ordre de 10⁻⁵ mol·L⁻¹ (voir condition de précipitation précédente). Le chlorure d'argent existant déjà, la concentration de l'ion chlorure restant en solution (c'est-à-dire non encore précipité) est déduire de la relation de Guldberg-Waage :

$$[Cl^-]_{\text{restant}} \geq \frac{K_s(\text{AgCl})}{[Ag^+]} (C^\circ)^2 \sim \frac{10^{-10}}{10^{-5}} \sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Ainsi, lorsque le chromate d'argent commence à être formé, la concentration de l'ion chlorure a été divisée par un facteur de l'ordre de 10³ ce qui correspond bien à une consommation quasi-totale de l'ion chlorure.

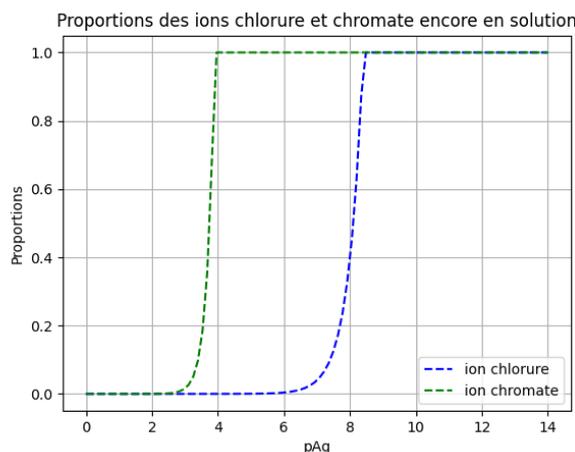
² De manière symétrique, il est préférable de peser une masse importante de sel.

³ Lorsque le suivi d'un titrage nécessite le tracé d'une courbe, on tend à privilégier des volumes équivalents plus faibles, de l'ordre de 10 mL, pour éviter de perdre trop de temps.

Approche numérique

Le script suivant permet de calculer la proportion d'anion restant en solution en fonction de la concentration de l'ion argent dans le milieu. Pour rappel, l'introduction d'ion argent par la burette augmente la concentration de cet ion et, par conséquent, abaisse la valeur de pAg. Le diagramme ci-dessous se lit, par conséquent, de droite à gauche.

On constate bien que lorsque le chromate d'argent commence à se former, l'ion chlorure a bien été consommé quasi-totalement : c'est l'équivalence.



```
#IMPORTATION DES BIBLIOTHEQUES
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

#SAISIE DES VALEURS DES PRODUITS DE SOLUBILITE
pKs1=9.8 #chlorure d'argent
pKs2=10.8 #chromate d'argent
Ks1 = 10**(-pKs1)
Ks2 = 10**(-pKs2)

#SAISIE DES CONCENTRATIONS DES ANIONS DANS LE MELANGE INITIAL
CCl_init = 0.04 #ion chlorure en mol/L
CCrO4_init = 0.001 #ion chromate en mol/L

#CREATION D'UNE LISTE DE VALEURS D'ABSCISSES
pAg = np.linspace(0,14,100)

#BOUCLE DE CALCUL
fCl = [] #proportion d'ion chlorure non encore précipité
fCrO4 = [] #proportion d'ion chromate non encore précipité

#Pour chaque valeur de concentration en ion Ag+, on vérifie d'abord si
#le solide peut être formé (condition de précipitation). S'il se forme,
#alors la concentration de l'anion est calculée par la relation de
#Guldberg-Waage et la proportion d'anion non précipité est calculée
#en faisant le rapport de la concentration en solution et de la
#concentration initiale.
for x in pAg :
    CAg = 10**(-x)
    if CCl_init * CAg > Ks1 : #condition de formation de AgCl
        CCl_restant = Ks1/CAg
        fCl.append(CCl_restant/CCl_init)
    else :
        fCl.append(1)
```

```

for x in pAg :
    CAg = 10**(-x)
    if CCrO4_init * CAg**2 > Ks2 : #condition de formation de Ag2CrO4
        CCrO4_restant = Ks2/CAg**2
        fCrO4.append(CCrO4_restant/CCrO4_init)
    else :
        fCrO4.append(1)

#TRACE DU DIAGRAMME
plt.figure()
plt.plot(pAg,fCl,'b--', label="ion chlorure")
plt.plot(pAg,fCrO4,'g--', label="ion chromate")
plt.xlabel('pAg')
plt.ylabel('Proportions')
plt.title('Proportions des ions chlorure et chromate encore en
solution')
plt.legend()
plt.grid()
plt.show()

```

Résultats

Pour une masse de chlorure de sodium pesée de 89,5 mg, le volume équivalent a été mesuré à 15,4 mL.

$$C = \frac{0,0895 \text{ g}}{58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,0154 \text{ L}} = 0,099345 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le volume équivalent a été déterminé à plus ou moins 2 gouttes près (1 goutte ~ 1/20^{ème} de mL) :

$$u(V_{eq}) = \frac{2 \times 0,05 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0,0577 \text{ mL}$$

La balance de précision utilisée a une incertitude-type fournie $u(m) = 0,2 \text{ mg}$.

L'incertitude-type sur la concentration est évaluée à :

$$u(C) = C \times \sqrt{\left(\frac{0,2}{89,5}\right)^2 + \left(\frac{0,0577}{15,4}\right)^2} = 0,00043 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Communication du résultat après adaptation du nombre de chiffres significatifs :

$$\boxed{C = 99,35 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}} \text{ (cohérent avec la valeur communiquée)}$$

$$\boxed{u(C) = 0,43 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

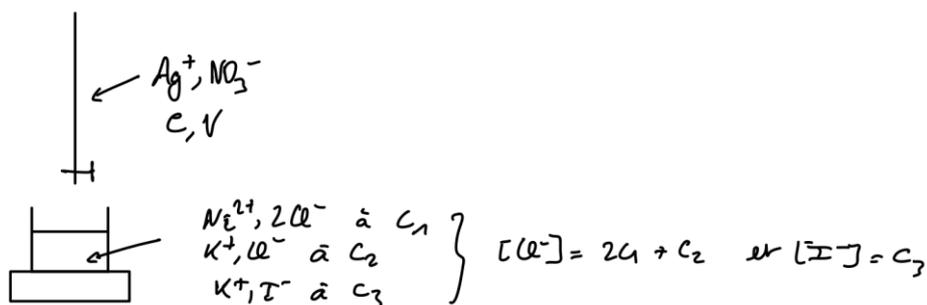
Titration des halogénures dans la solution (S)

Réalisation de la dilution par un facteur 2

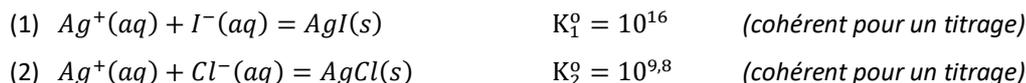
Les étapes de préparation de 100 mL de solution fille par dilution d'un facteur 2 de la solution mère :

- Prélèvement de 50 mL à la **pipette jaugée** et introduction dans la **fiolle jaugée**,
- Ajout d'eau permutée et **homogénéisation intermédiaire**,
- **Ajustement** au trait de jauge avec une pipette Pasteur,
- **Homogénéisation finale**.

Titration des ions halogénures du mélange



Réactions support du titrage



La courbe simulée de suivi potentiométrique présente deux sauts de potentiel : les titrages sont successifs. A priori, l'analyse des constantes d'équilibre conduit à prévoir que le premier titrage est celui de l'ion iodure, le second, celui de l'ion chlorure. Cependant, lorsque la réaction support fait intervenir la formation d'un solide, un calcul de concentration seuil d'ion argent entraînant la précipitation constitue un argument plus robuste, même si, dans le cas présent, il n'était pas indispensable au vu de la différence importante entre les constantes d'équilibre :

$$AgI \text{ précipite si } [Ag^+] \geq \frac{K_s(AgI)}{[I^-]} (C^0)^2 \sim \frac{10^{-16}}{10^{-2}} \sim 10^{-14} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$AgCl \text{ précipite si } [Ag^+] \geq \frac{K_s(AgCl)}{[Cl^-]} (C^0)^2 \sim \frac{10^{-10}}{10^{-2}} \sim 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Volume de la prise d'essai

Relations entre quantités de matière aux équivalences :

$$1^{\text{ère}} \text{ équivalence : } n_{Ag^+ \text{ versé entre 0 et } V_{eq1}} = n_{I^- \text{ initial béc}er} \Rightarrow C \cdot V_{eq1} = c_3 \cdot V_0$$

$$2^{\text{ème}} \text{ équivalence : } n_{Ag^+ \text{ versé entre } eq1 \text{ et } eq2} = n_{Cl^- \text{ initial béc}er} \Rightarrow C \cdot (V_{eq2} - V_{eq1}) = (2c_1 + c_2) \cdot V_0$$

C'est la valeur du volume V_{eq2} qu'il faut imposer, disons à 20 mL :

$$V_{eq2} - V_{eq1} = \frac{(2c_1 + c_2) \cdot V_0}{C} \Rightarrow V_0 = \frac{C \cdot V_{eq2}}{2c_1 + c_2 + c_3} = \frac{0,05 \times 20}{0,05} = 20 \text{ mL}$$

Il existe une pipette jaugée délivrant ce volume : ce volume est retenu pour la prise d'essai. Les volumes équivalents calculés sont alors : $V_{eq1} = 8 \text{ mL}$ et $V_{eq2} = 20 \text{ mL}$.

Choix des électrodes

La potentiométrie requiert l'utilisation :

- D'une électrode de référence : électrode au calomel saturée en chlorure de potassium. Celle-ci est ici protégée par l'utilisation d'une allonge remplie d'une solution saturée de nitrate de potassium, car la présence de l'ion argent dans le béc}er pourrait entraîner l'obstruction de la pastille poreuse par formation du précipité AgCl entre les ions argent (présents dans le béc}er de titrage) et chlorure (présents dans la solution de remplissage de l'électrode),
- D'une électrode indicatrice : l'électrode d'argent est ici adaptée car la présence d'ion argent en solution dans le béc}er permet de constituer la demi-pile associée au couple oxydant-réducteur Ag^+/Ag . Les variations de la concentration en ion argent dans le béc}er entraînent des variations du potentiel d'électrode qui peut s'exprimer grâce à la loi de Nernst :

$$E_{ind} = E^0(Ag^+/Ag) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Ag^+]}{C^0} \right) = E^0(Ag^+/Ag) + \alpha(T) \cdot \ln \left(\frac{[Ag^+]}{C^0} \right)$$

La tension affichée sur le potentiomètre varie à mesure que la concentration en ion argent augmente dans le bécher pendant le titrage :

$$u = E_{ind} - E_{ECS}$$

$$u \approx u_{25^\circ C} = E^\circ(Ag^+/Ag) - E_{ECS} + \alpha(T) \cdot \log\left(\frac{[Ag^+]}{C^\circ}\right)$$

À 25 °C, $\alpha(298\text{ K}) = 0,06\text{ V}$:

$$u_{25^\circ C} = E^\circ(Ag^+/Ag) - E_{ECS} + 0,06 \cdot \log\left(\frac{[Ag^+]}{C^\circ}\right)$$

Impossibilité d'un suivi conductimétrique

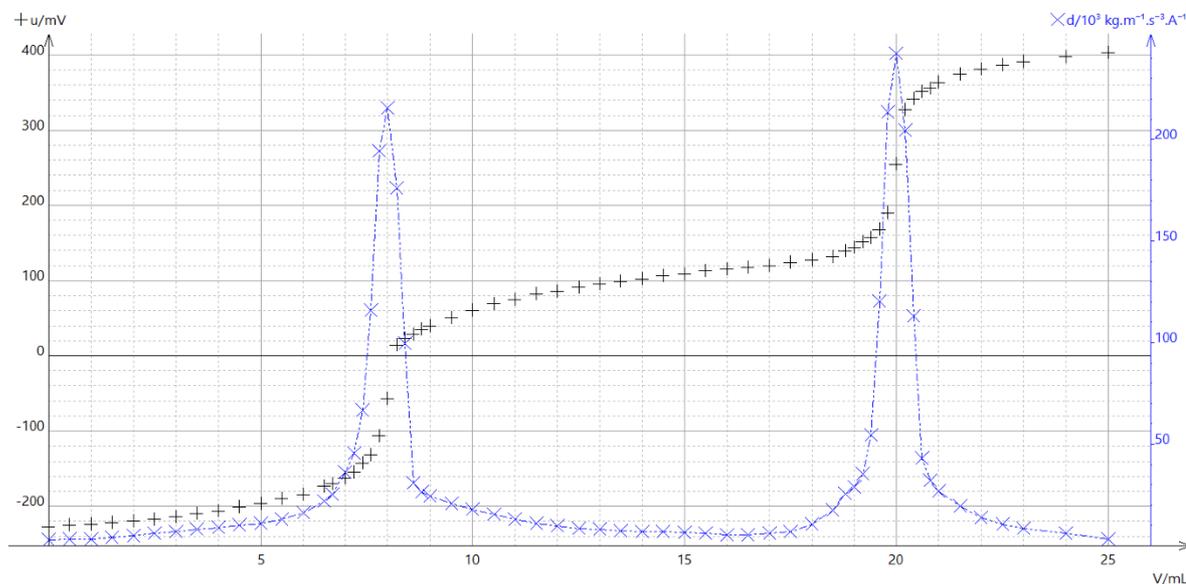
La courbe simulée de suivi conductimétrique permet de constater l'incapacité de la technique à détecter la première équivalence. Ceci s'explique par le fait que le coefficient directeur ne varie pas assez avant et après la première équivalence pour qu'une rupture de pente soit détectable.

Tableau indiquant l'évolution des quantités de matière des ions :

	Ag^+	Cl^-	I^-	NO_3^-	Indicateur de pente	A. N.
$0 \rightarrow V_{eq1}$	ε	\rightarrow	\searrow	\nearrow	$\lambda_{NO_3^-} - \lambda_{I^-}$	- 0,6
$V_{eq1} \rightarrow V_{eq2}$	ε	\searrow	ε	\nearrow	$\lambda_{NO_3^-} - \lambda_{Cl^-}$	- 0,5
après V_{eq2}	\nearrow	ε	ε	\nearrow	$\lambda_{NO_3^-} + \lambda_{Ag^+}$	+ 13,3

Détermination expérimentale des volumes équivalents

Les volumes équivalents déterminés grâce à la **courbe de la dérivée** de la tension en fonction du volume versé sont respectivement 8 mL et 20 mL ce qui est cohérent avec les valeurs prévues.



Détermination des concentrations et des incertitudes-types associées

La complexité des expressions conduit à privilégier l'utilisation d'un code de Monte-Carlo pour évaluer les incertitudes-type sur ces concentrations.

```

#IMPORTATION BIBLIOTHEQUE
import numpy as np

N = 10000      #Nombre de tirages simulés

#SAISIE DES GRANDEURS EXPERIMENTALES

#Dilution par 2
Vpip = 50 + np.random.normal(0,0.03,N)      #Sol. mère (pip. jaugée) (mL)
Vfille = 100 + np.random.normal(0,0.03,N)    #Sol. fille (fiolle jaugée) (mL)
Cmère = 0.09935 + np.random.normal(0,0.00043,N) #Conc. Sol. mère (mol/L)

CAG_sim = Cmère * Vpip / Vfille
CAG = np.mean(CAG_sim)
uCAG = np.std(CAG_sim,ddof=1)
print(f'Solution titrante : CAG = {CAG} mol/L avec u(CAG) = {uCAG} mol/L')

#Concentration en ion iodure
V0 = 20 + np.random.normal(0,0.03,N)        #Prise d'essai (pip. jaugée) (mL)
Veq1 = 8 + np.random.normal(0,0.2,N)        #Volume équivalent n°1 (mL)
CAG_titr = CAG + np.random.normal(0,uCAG,N)  #Conc. Sol titrante diluée (mol/L)

CI_sim = CAG_titr * Veq1 / V0
CI = np.mean(CI_sim)
uCI = np.std(CI_sim,ddof=1)
print(f'Concentration ion iodure : CI = {CI} mol/L avec u(CI) = {uCI} mol/L')

#Concentration en ion iodure
V0 = 20 + np.random.normal(0,0.03,N)        #Prise d'essai (pip. jaugée) (mL)
Veq1 = 8 + np.random.uniform(0,0.2,N)       #Volume équivalent n°1 (mL)
Veq2 = 20 + np.random.uniform(0,0.2,N)      #Volume équivalent n°2 (mL)
CAG_titr = CAG + np.random.normal(0,uCAG,N)  #Conc. Sol. titrante diluée (mol/L)

CCL_sim = CAG_titr * (Veq2 - Veq1) / V0
CCL = np.mean(CCL_sim)
uCCL = np.std(CCL_sim,ddof=1)
print(f'Concentration ion chlorure: CCL={CCL} mol/L avec u(CCL)={uCCL} mol/L')

```

Le script renvoie les résultats suivants :

	$[Ag^+]_{diluée}$	$[I^-] = c_3$	$[Cl^-] = 2c_1 + c_2$
Valeur	49,68 mmol·L ⁻¹	20,10 mmol·L ⁻¹	29,78 mmol·L ⁻¹
Incertitude-type	0,21 mmol·L ⁻¹	0,17 mmol·L ⁻¹	0,24 mmol·L ⁻¹

Accès aux valeurs des produits de solubilité

La précipitation de l'iodure d'argent débute dès la première goutte de solution titrante versée. Tous les points de la courbe de suivi potentiométrique vérifient l'existence de ce solide : la relation de Guldberg-Waage associée à la réaction de dissolution (ou de formation) de ce solide ionique peut être appliquée.

En se plaçant au premier point enregistré ($V = 0,05 \text{ mL}$) : $[Ag^+] \cdot [I^-] = K_s(AgI)(C^\circ)^2$:

- La concentration en ion iodure est encore quasiment identique à la concentration initiale :

$$[I^-] \approx [I^-]_{\text{initial}} = 30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- La concentration en ion argent doit être évaluée grâce à la valeur de la tension.

$$u = E^\circ(Ag^+/Ag) - E_{ECS} + 0,06 \cdot \log\left(\frac{[Ag^+]}{C^\circ}\right) \Rightarrow [Ag^+] = C^\circ \cdot 10^{\frac{u - E^\circ(Ag^+/Ag) + E_{ECS}}{0,06}}$$

$$[Ag^+] = C^\circ \cdot 10^{\frac{-0,23 - 0,80 + 0,24}{0,06}} = 10^{-13,2}$$

La constante d'équilibre de dissolution du sel (ou produit de solubilité) a pour valeur :

$$K_s(AgI) = \frac{[Ag^+] \cdot [I^-]}{(C^\circ)^2} = 10^{-13,2} \times 3 \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-15}$$

$$\boxed{pK_s(AgI) = 14,7}$$

La courbe présente un point anguleux peu détectable juste à la fin du premier saut de potentiel. Ce point anguleux marque le début de formation du chlorure d'argent. En ce point, $[Ag^+] \cdot [Cl^-] = K_s(AgCl)(C^\circ)^2$:

- La concentration en ion chlorure en ce point peut être facilement évaluée puisque l'ion n'a pas encore été consommé :

$$[Cl^-]_{Pt\ Ang\ V_{eq1}} = \frac{[Cl^-]_{initial} \cdot V_0}{V_0 + V_{eq1}} = \frac{20,10 \times 20}{20 + 8} = 14,4 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$$

- La concentration en ion argent est évaluée grâce à la valeur de la tension.

$$u = E^\circ(Ag^+/Ag) - E_{ECS} + 0,06 \cdot \log\left(\frac{[Ag^+]}{C^\circ}\right) \Rightarrow [Ag^+] = C^\circ \cdot 10^{\frac{u - E^\circ(Ag^+/Ag) + E_{ECS}}{0,06}}$$

$$[Ag^+] = C^\circ \cdot 10^{\frac{0,02 - 0,80 + 0,24}{0,06}} = 10^{-9}$$

La constante d'équilibre de dissolution du sel (ou produit de solubilité) a pour valeur :

$$K_s(AgCl) = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{(C^\circ)^2} = 10^{-9} \times 1,4 \cdot 10^{-2} = 1,4 \cdot 10^{-11}$$

$$\boxed{pK_s(AgCl) = 10,8}$$

Les valeurs déterminées sont plutôt éloignées des valeurs tabulées. Parmi les raisons qui peuvent expliquer cet écart, on peut citer l'incertitude sur la valeur du potentiel de l'électrode de référence, l'imprécision de la lecture de la tension sur la courbe, la température différente de 25°C, l'absence de contrôle de la force ionique, etc... D'autre part, toute imprécision sur le potentiel de l'ordre de 60 mV entraîne une variation de la constante d'équilibre d'un ordre de grandeur.

2- Titrage des cations de la solution (S)

Réactions modélisant l'échange de cations

- (1) $K^+(aq) + H^+(rés) = H^+(aq) + K^+(rés)$
- (2) $Ni^{2+}(aq) + 2 H^+(rés) = 2 H^+(aq) + Ni^{2+}(rés)$

La quantité de matière de l'ion H^+ dans les eaux de rinçage est telle que :

$$n_{H^+} = n_{K^+} + 2n_{Ni^{2+}} = (2c_1 + c_2 + c_3) \cdot V_0$$

Réactions support du titrage de l'ion H^+ libéré par la résine



La quantité de matière de l'ion H^+ dans les eaux de rinçage est évaluée à l'équivalence du titrage :

$$n_{H^+ \text{ libérés par résine}} = n_{HO^- \text{ versé à l'équivalence}} \Rightarrow (2c_1 + c_2 + c_3) \cdot V_0 = C_{base} V_{eq}$$

Détection colorimétrique de l'équivalence

Le titrage d'une solution d'acide fort revient à neutraliser le seul acide présent, H^+ . À l'équivalence, le pH vaut donc 7 puisqu'il ne reste plus d'ion H^+ et que l'ion HO^- n'a pas encore commencé à s'accumuler. L'équivalence de ce titrage est facilement détectée à l'aide de bleu de bromothymol (BBT) dont la zone de virage est 6,0 – 7,6. Le milieu a, avant l'équivalence, une teinte jaune, puis acquiert, après l'équivalence, une teinte bleu.

La valeur expérimentale du volume équivalent est 10 mL, soit $2c_1 + c_2 + c_3 = \frac{C_{base} V_{eq}}{V_0} = \frac{0,05 \times 10}{10} = 50 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$.

Cette valeur concorde avec le résultat du titrage des ions halogénure précédemment effectué :

$$[Cl^-] + [I^-] = 2c_1 + c_2 + c_3 = 50 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$$

Ce résultat n'a rien d'étonnant : il traduit l'électroneutralité du milieu.

3- Titrage des ions nickel(II) par la méthode des ajouts dosés

Réalisation des solutions

Avec c_1 la concentration de l'ion nickel dans la solution à doser et C_0 celle de la solution étalon additionnée, les mélanges préparés ont des concentrations croissantes en ion nickel :

Volume V de solution étalon	$V = 0 \text{ mL}$	$V = 5 \text{ mL}$	$V = 10 \text{ mL}$	$V = 15 \text{ mL}$	$V = 20 \text{ mL}$
Concentration totale en ion nickel $[Ni^{2+}]$	$\frac{1}{2}c_1$	$\frac{1}{2}c_1 + \frac{1}{10}C_0$	$\frac{1}{2}c_1 + \frac{1}{5}C_0$	$\frac{1}{2}c_1 + \frac{3}{10}C_0$	$\frac{1}{2}c_1 + \frac{3}{5}C_0$

Expression de l'absorbance

En considérant que seul l'ion nickel absorbe à la longueur d'onde de travail, l'absorbance suit la loi :

$$A = \varepsilon_{\lambda,T} \ell [Ni^{2+}] = \varepsilon_{\lambda,T} \ell \cdot \left(\frac{1}{2}c_1 + \frac{V}{V_{tot}}C_0 \right) = a \cdot V + b$$

Le tracé de l'absorbance $A = f(V)$ en fonction du volume de solution étalon ajouté est censé être affine si la loi de Beer-Lambert est applicable et si seul l'ion nickel absorbe à la longueur d'onde de travail.

- Coefficient directeur : $a = \frac{\varepsilon_{\lambda,T} \ell C_0}{V_{tot}}$
- Ordonnée à l'origine : $b = \frac{\varepsilon_{\lambda,T} \ell c_1}{2}$

La concentration c_1 recherchée s'obtient à partir des deux paramètres de la régression linéaire : $c_1 = C_0 \frac{2b}{a V_{tot}}$

Choix de la longueur d'onde de travail

Si l'on souhaite éviter de tracer le spectre d'absorption de chaque mélange, il faut déterminer la longueur d'onde optimale de travail. Le spectre d'absorption de la solution étalon montre un maximum d'absorption à 396 nm.

L'argumentaire associé à ce choix a déjà été développé dans un corrigé précédent.

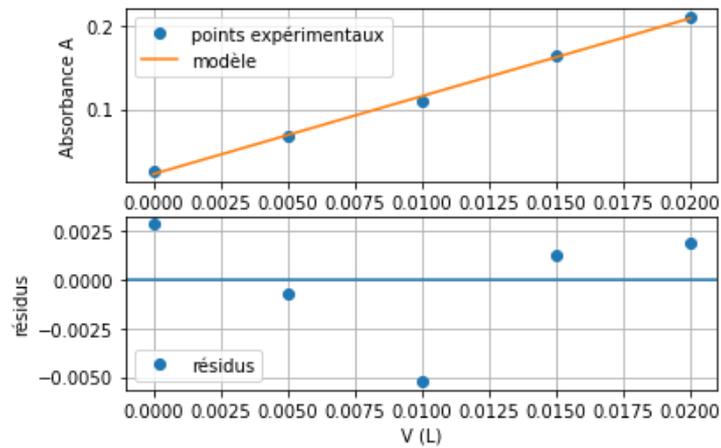
Résultats

Les spectres d'absorption superposés pour les différents mélanges sont reproduits ci-après. On note une augmentation de l'absorbance à 396 nm avec le volume de solution étalon versé.

Les valeurs de l'absorbance à 396 nm sont relevées pour tracer le nuage de points expérimental $A = f(V)$.

Le nuage de points paraît assimilable à une droite ce qui permet d'entreprendre une régression linéaire. L'analyse des résidus de modélisation ne montre pas de tendance particulière.

- Coefficient directeur : $a = 9,31 L^{-1}$
- Ordonnée à l'origine : $b = 0,022$

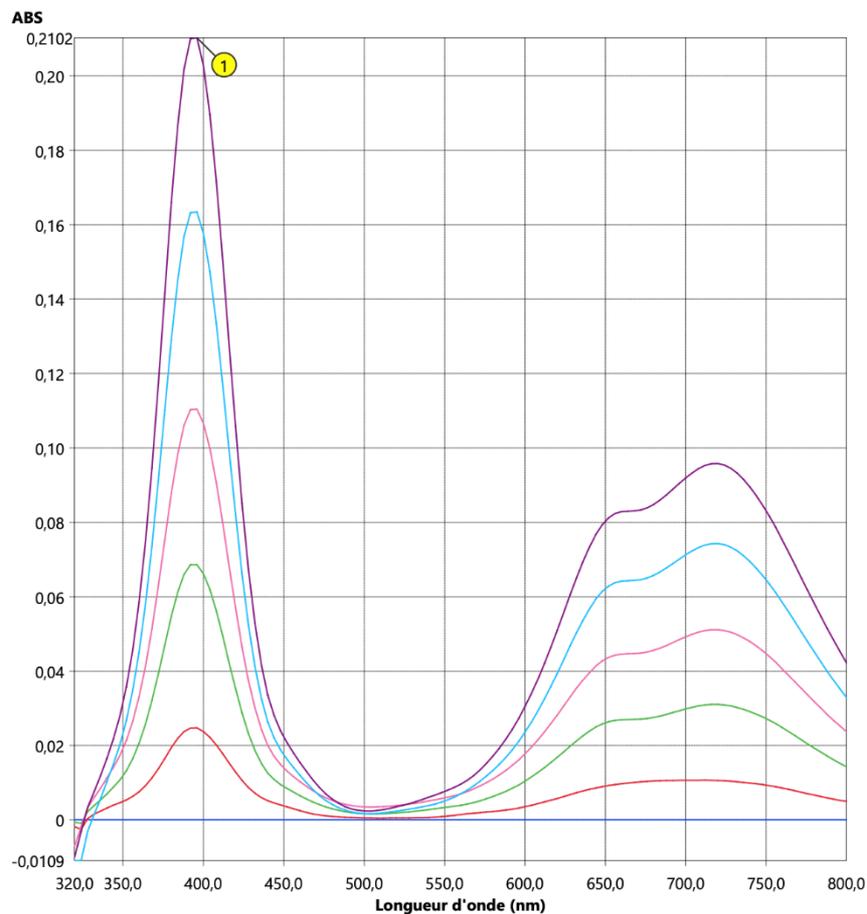


$$c_1 = 0,10 \times \frac{2 \times 22 \cdot 10^{-3}}{9,31 L^{-1} \times 0,050 L} \Rightarrow \boxed{c_1 = 9,5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}}$$

$$[Cl^-] = 2c_1 + c_2 = 30 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \Rightarrow \boxed{c_2 = 11 \text{ mmol} \cdot L^{-1}}$$

Ces valeurs sont proches de celles annoncées au début de l'énoncé du TP.

D'autre part, la concentration c_3 a été déterminée précédemment par argentimétrie : $\boxed{c_3 = 20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}}$



Spectres d'absorption UV-visible des différents mélanges.

Rappel : comment réaliser une régression linéaire avec python ?

```
#IMPORTATION BIBLIOTHEQUES
#=====
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

#DONNES EXPERIMENTALES
#=====
L1 = np.array( [0,5,10,15,20] ) #Volume solution étalon en mL
L2 = np.array( [0.025,0.068,0.11,0.163,0.2102] ) #Absorbance

#DEFINITION DES ABSCISSES ET ORDONNEES
#=====
X = L1*1e-3          #Volume de solution étalon en L
Y = L2              #Absorbance

#REGRESSION LINEAIRE
#=====
p = np.polyfit(X,Y, 1)

print('Coefficient directeur : a = ', p[0])
print("Ordonnée à l'origine : b = ", p[1])

#CALCUL DES RESIDUS
#=====
res = Y - np.polyval(p,X)

#TRACES
#=====
plt.figure()

plt.subplot(211)
plt.plot(X,Y,'o',ms=6,label = 'points expérimentaux')
plt.plot(X, np.polyval(p,X), label = 'modèle')
plt.xlabel('V (L)')
plt.ylabel('Absorbance A')
plt.legend()
plt.grid()

plt.subplot(212)
plt.plot(X,res,'o',label = 'résidus')
plt.axhline()
plt.xlabel('V (L)')
plt.ylabel('résidus')
plt.legend()
plt.grid()

plt.show()
```