



Autour de l'acide borique



- Déterminer une concentration par titrage
- Évaluer des constantes d'équilibre grâce à des suivis pH-métriques de titrages
- Évaluer une incertitude-type par la méthode de Monte-Carlo

L'acide borique $\text{H}_3\text{BO}_3, \text{H}_2\text{O}$ est une espèce chimique présentant des propriétés acides (sa base conjuguée est l'ion borate de formule $\text{B}(\text{OH})_4^-$). L'acide borique est notamment utilisé dans l'industrie nucléaire pour sa capacité à absorber les neutrons. L'eau traversant le réacteur primaire d'une centrale fait l'objet d'une addition d'acide borique dans le but de capturer les neutrons excédentaires : il s'agit de la principale technique mise en œuvre pour maîtriser la transformation et éviter un emballement du système.

Ce TP comporte trois parties indépendantes.

1. La première consiste en l'étalonnage d'une soude (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium), c'est-à-dire en la détermination de sa concentration avec une précision maximale.
2. La deuxième consiste en un titrage d'une solution d'acide borique avec la soude étalonnée. Le titrage est l'occasion de mesurer la constante d'acidité K_a du couple acide borique/ion borate grâce au suivi pH-métrique.
3. La troisième illustre comment la complexation de l'ion borate avec le mannitol permet un titrage plus précis par couplage d'une réaction acide-base avec une réaction de complexation.

Sécurité

Sécurité : lire les pictogrammes et les phrases de danger avant de manipuler pour adapter son comportement et les équipements de protection lors de leur manipulation.

À certains concours, les questions des examinateurs pendant les TP visent à vérifier que vous avez lu les données de sécurité.

Dans tous les cas, les lunettes de sécurité sont conservées tout au long de la séance, y compris lors des phases d'écriture du compte-rendu. Les gants sont réservés à la manipulation des espèces chimiques corrosives, toxiques ou CMR (cancérogène, mutagène, reprotoxique) et ils sont retirés une fois le geste terminé.

Soude à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$		Danger H290 - Peut être corrosif pour les métaux.
---	--	--

Données

Constantes d'acidité K_a à 25°C (donnée sous la forme de pK_a)

Couple acide oxalique / ion hydrogénooxalate	$H_2C_2O_4(aq) / HC_2O_4^-(aq)$	$pK_{a1} = 1,3$
Couple ion hydrogénooxalate / ion oxalate	$HC_2O_4^-(aq) / C_2O_4^{2-}(aq)$	$pK_{a2} = 4,3$
Couple acide borique / ion borate	$H_3BO_3, H_2O(aq) / B(OH)_4^-(aq)$	$pK_a = 9,2$

Conductivités molaires ioniques à dilution infinie λ^0

	$B(OH)_4^-$	Na^+	HO^-	H_3O^+
λ^0 ($/mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)	7,0	5,0	19,9	35,0

Masses molaires

Acide oxalique	$H_2C_2O_4$	$M = 90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Acide oxalique dihydraté	$H_2C_2O_4, 2H_2O$	$M = 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Mannitol	$C_6H_{14}O_6$	$M = 182 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Quelques indicateurs colorés acido-basiques

<i>nom de l'indicateur</i>	<i>zone de virage</i>	<i>teinte acide – teinte basique</i>
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



L'outil informatique aux concours

Le logiciel **Dozzaqueux** est un outil indispensable pour simuler des courbes de titrage en vue de valider le choix des volumes de solutions à utiliser, de choisir entre plusieurs réactifs titrants, de valider le choix d'un indicateur coloré, de choisir entre plusieurs méthodes de suivi de titrage, etc. Il est indispensable de le manipuler le plus souvent possible pour que son utilisation devienne fluide et autonome au moment des oraux de concours.

Le **traitement des données numériques** sera le plus souvent réalisé à l'aide du logiciel **Regressi**. Là encore, il est essentiel de devenir parfaitement autonome dans sa manipulation le plus tôt possible durant l'année scolaire.

Ces logiciels, gratuits et facilement téléchargeables, peuvent être utiles en TIPE également.

Pour l'évaluation des incertitudes enfin, la maîtrise des **scripts python** de type **Monte-Carlo** est essentielle car les conditions de validité de la formule de calcul par propagation ne sont pas toujours réunies en TP, alors que les méthodes de type Monte-Carlo ne requièrent pas de conditions pour leur mise en œuvre. La méthode Monte-Carlo s'avère ainsi généralement plus robuste que l'utilisation des formules littérales.

1 – Étalonnage d'une soude

Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (« soude ») de concentration voisine de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a été préparée par l'équipe technique du laboratoire.

L'hydroxyde de sodium solide NaOH(s) utilisé lors de la préparation de la solution est très hygroscopique, c'est-à-dire qu'il absorbe facilement la vapeur d'eau de l'air. Par conséquent, la pesée de ce solide est associée à une incertitude plus ou moins importante dans la mesure où l'échantillon de matière pesé contient de l'hydroxyde de sodium et... de l'eau dans des proportions inconnues.

D'autre part, entre le moment de sa préparation et celle de son utilisation en TP, la solution est entrée en contact avec de l'air qui contient du dioxyde de carbone $\text{CO}_2(\text{g})$. Le dioxyde de carbone est facilement dissous par les solutions aqueuses basiques. Ce phénomène, nommé carbonatation de la soude, entraîne une consommation d'ion hydroxyde et constitue une nouvelle source d'incertitudes sur la concentration de cet ion.

Par conséquent, toute utilisation de soude dans un titrage nécessite de procéder au préalable à la détermination de la concentration en ion hydroxyde de la soude juste avant son utilisation. Une telle opération est nommée étalonnage.

L'étalon choisi est l'acide oxalique dihydraté $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui est un solide quasiment non hygroscopique et peu cher.



À savoir impérativement !

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

1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage (ou les réactions lorsque la transformation mise en jeu ne peut être modélisée par une seule réaction).
2. Vérifier, lorsque les données sont disponibles, que cette réaction est associée à une constante thermodynamique d'équilibre suffisamment élevée pour considérer la transformation totale.
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** (repérage de l'équivalence par un saut de potentiel) : la pH-métrie est un cas particulier de potentiométrie,
 - **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 toujours sous la forme suivante (α = une constante adimensionnée) :

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

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 trop importantes ou si elle exige un nombre suffisant de points avant et après l'équivalence (typiquement pH-métrie, conductimétrie et potentiométrie), des volumes équivalents plus faibles, de l'ordre de 10–15 mL, sont privilégiés.

Travail préalable à rédiger dans le compte-rendu



Simuler sur Dozzaqueux la courbe de suivi pH-métrique du titrage d'un échantillon de solution d'acide oxalique décimolaire (volume 10 mL) par une soude décimolaire. Joindre la courbe au compte-rendu.

Évaluer par lecture graphique le pH à l'équivalence. En déduire l'équation de la réaction support du titrage de l'ion hydroxyde par l'acide oxalique.

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.

Proposer un indicateur coloré adapté pour la détection de l'équivalence.



Question à se poser

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

Les deux titrages (celui du diacide $H_2C_2O_4$ puis celui de l'ampholyte $HC_2O_4^-$) sont-ils successifs ou simultanés ?

Pourquoi l'amplitude du premier saut de pH est-elle si faible ?

Éléments de réponse

- Lors d'un étalonnage, la quantité de matière de l'étalon doit être précisément connue de manière à en déduire celle de l'espèce à titrer. Par conséquent, 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 sa formule brute de $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ à $C_2H_2O_4 \cdot (2 + x)H_2O$ (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.

- Étudier les courbes de distribution pour répondre à cette question et mettre en défaut le sacrosaint critère $\Delta pK_a > 4$ par lequel certains étudiants résumant parfois le cours de PCSI...
- Pour répondre à cette question, rappeler l'ordre de grandeur du pH lorsque l'acide et la base d'un couple acide-base sont dans des concentrations du même ordre de grandeur.

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 :

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

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 au cours duquel la soude jouera, cette fois, le rôle de solution titrante.



Prélever un échantillon d'acide oxalique dihydraté 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 en aval du robinet,
- Réglage du **zéro**.

Introduire le minimum d'indicateur coloré pour que la coloration soit appréciable puis procéder au titrage.



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 en aval du 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 en cas d'agitation trop forte. Il est utilisé par défaut pour la réalisation de titrages, sauf lorsque des électrodes ou une cellule de conductimétrie sont utilisées. 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.



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

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

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} :

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

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 sur ces grandeurs :

- $m_{\text{étalon}}$ 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 $m_{\text{étalon}}$;
- la valeur de $M_{\text{étalon}} = 126,034 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ est réputée associée à une incertitude-type de $2 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- 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 par l'expérimentateur qui repose sur l'appréciation d'un changement de couleur (plage de volume que l'expérimentateur juge pertinent pour encadrer le volume équivalent, intervalle souvent quantifié par un nombre de gouttes sachant qu'une goutte en sortie d'une burette graduée a un volume de l'ordre du $1/20^{\text{ème}}$ mL, soit environ 0,05 mL).

Les valeurs attribuées aux grandeurs $m_{\text{étalon}}$, $M_{\text{étalon}}$ et V_{eq} ne sont pas les seules possibles. D'autres jeux de valeurs auraient pu être utilisés et ils auraient conduit, au moment de procéder à l'application numérique, à d'autres valeurs probables pour la concentration de la soude. Par conséquent, il n'est pas raisonnable de fournir une unique valeur pour la concentration de soude : le résultat doit être 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 tout aussi bien caractériser ces grandeurs. Chaque triplet conduit à une 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 estimateur de l'intervalle dans lequel opérer ces tirages. Les opérateurs de tirage peuvent être trouvés dans le module `random` de la bibliothèque `numpy` (appelée de manière simplifiée `np` dans la suite).

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).

Deux lois de tirage seront utilisées cette année :

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

Ce choix apparaît pertinent pour la mesure des masses à l'aide d'une balance puisque la valeur affichée est une valeur arrondie par la balance au dernier digit. Par exemple, si la masse mesurée est de 10 g avec une balance de précision 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.

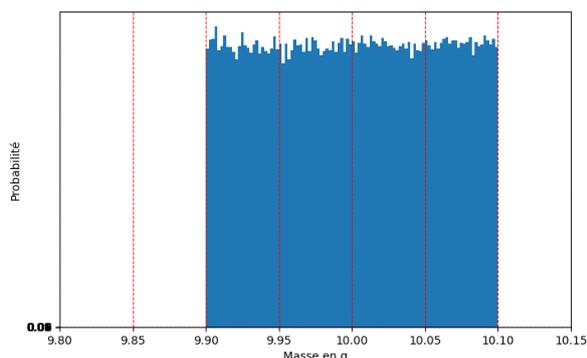
La commande de tirage s'écrit dans ce cadre `np.random.uniform(-a, a, N)` où **a** représente la demi-étendue de l'intervalle de tirage [-a ; a] et **N** le nombre de tirages à réaliser. La commande renvoie un tableau-ligne de N valeurs.

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].

Ci-dessous, est reproduit un histogramme de 200 000 valeurs tirées aléatoirement selon une loi uniforme avec la commande : `10 + np.random.uniform(-0.1, 0.1, 2e5)`



- **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 échantillon de solution de volume de 20 mL à l'aide d'une pipette jaugée dont la tolérance est indiquée à 0,03 mL (valeur que nous assimilerons, en l'absence de définition univoque⁵, 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.

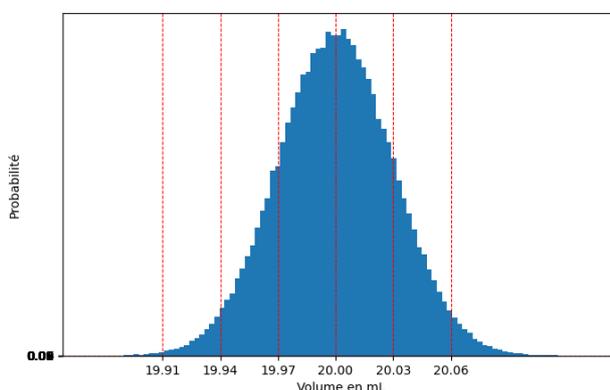
⁵ L'absence de définition claire de la tolérance conduit certains collègues à considérer que la tolérance correspond à la demi-étendue de l'intervalle au sein duquel se trouve le volume. Dès lors, ils utilisent comme valeur d'incertitude-type $0,03/\sqrt{3}$. Il faut donc rester ouvert lors de l'interaction avec un jury et pouvoir expliquer vos choix.

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 des 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.

Ci-dessous, est reproduit un histogramme de 200 000 valeurs tirées aléatoirement selon une loi normale avec la commande : `20 + np.random.normal (0, 0.03, 2e5)`



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 pour en faciliter 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.

Version minimaliste

```
import numpy as np
N = 100000

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')
```

```

#IMPORTATION DE LA BIBLIOTHEQUE
import numpy as np

#DEFINITION DU NOMBRE DE TIRAGES A SIMULER
N = 100000

#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

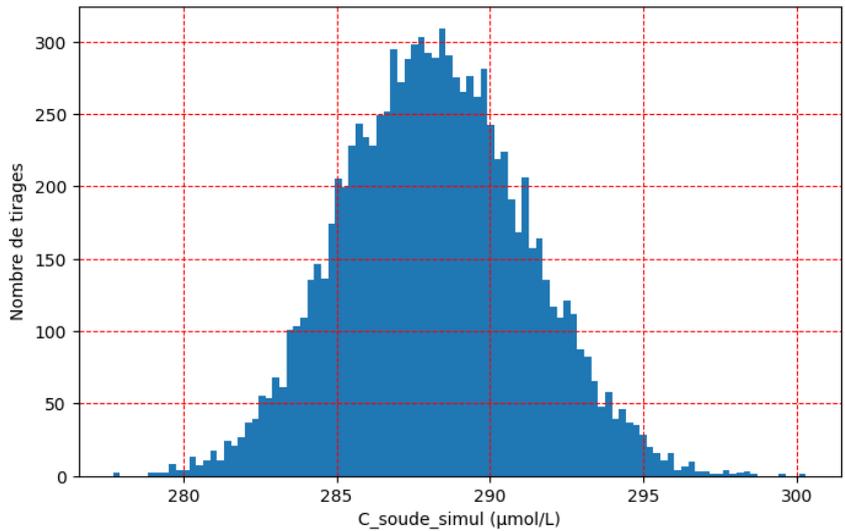
#AFFICHAGE DU RESULTAT
print(f'Concentration de la solution de soude : CSoude = {C_soude}
mol/L avec u(CSoude) = {uC_soude} mol/L')

```

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 : $3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

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

ml

Déterminer la valeur de la concentration de la soude utilisée.

Indiquer l'incertitude-type sur cette grandeur.

En renseignant un tableau comme celui donné ci-dessous, préciser les choix effectués pour la réalisation des tirages de valeurs expérimentales simulées : quelle loi de probabilité et quelle nature de l'intervalle ?

Grandeur expérimentale	Sources d'incertitudes	Distribution postulée	Indicateur de dispersion	Valeur
$m_{\text{étalon}}$	Balance et manipulateur	uniforme	demi-étendue	1 mg (balance de précision)
$M_{\text{étalon}}$				
V_{eq}				



Question à se poser

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

Pistes pour démarrer

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'erenmeyer (cas le plus classique dans les protocoles de titrages)
- Option 2 : placer l'espèce titrante dans l'erenmeyer 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 le 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'erenmeyer. 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'erenmeyer 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.

2 – Titrage d'une solution d'acide borique par la soude étalonnée

Le but de cette partie est de titrer une solution aqueuse d'acide borique $\text{H}_3\text{BO}_3, \text{H}_2\text{O}$ (approximativement à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ainsi que de déterminer le $\text{p}K_a$ du couple acide borique/ion borate. Le titrage est suivi simultanément par pH-métrie et par conductimétrie.

Travail préalable à rédiger dans le compte-rendu



Écrire l'équation de la réaction support du titrage de l'acide borique 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 d'acide borique en vue de déterminer sa concentration avec une bonne précision.

Justifier l'utilisation simultanée des deux techniques, pH-métrie et conductimétrie, avec l'aide d'une courbe simulée.



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 conditions⁶, le pH peut être approché par le pK_a du couple de l'acide titré. Dans le cas présent, le pK_a du couple $H_3BO_3, H_2O / B(OH)_4^-$ 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 nécessite des points rapprochés (ajouts typiquement espacés de 0,1 mL, voire exceptionnellement de 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'erenmeyer 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.

⁶ 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).

Si l'objectif est de déterminer un volume à l'équivalence, 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 ($\sigma = a \times G$).

Réalisation du titrage



Prélever un échantillon de solution d'acide borique à titrer de volume adapté (faire valider ce volume par le professeur ou par 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.



Questions à se poser

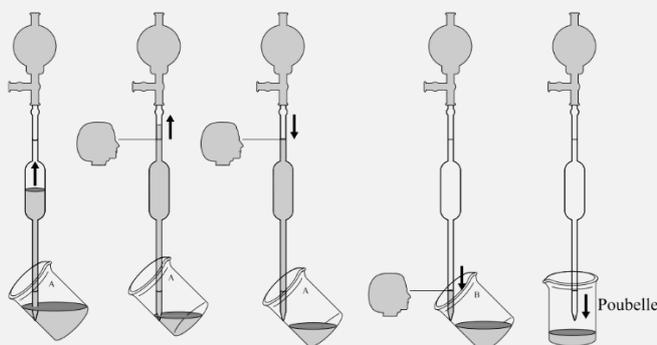
Définir et citer des exemples d'instruments de verrerie IN et EX.

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 pipette⁷. 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.

⁷ Schéma issu d'un polycopié de l'ENS Paris-Saclay

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).

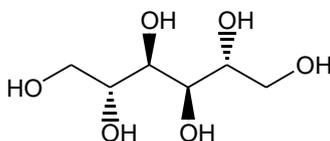
Déterminer la concentration de la solution en acide borique en expliquant votre démarche.

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.

Justifier l'évolution de la conductivité corrigée de la dilution au cours du titrage.

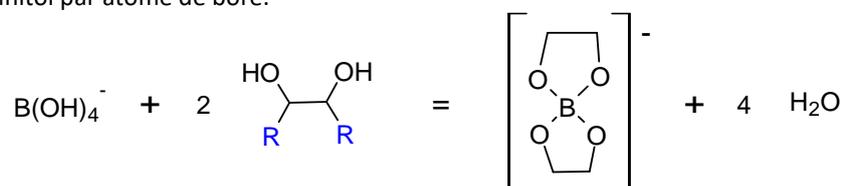
3 – Intérêt de la formation d'un complexe pour améliorer la précision d'un titrage

L'ion borate $B(OH)_4^-$ forme des complexes avec des diols vicinaux comme le mannitol, représenté ci-dessous et symbolisé plus loin par $MH_2(aq)$. Le mannitol n'a aucune propriété acido-basique en solution aqueuse.

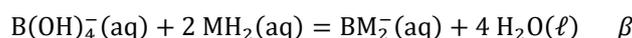


Structure du mannitol

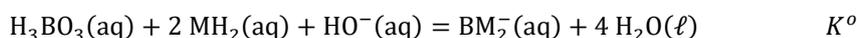
La formule de ce complexe pourra être notée BM_2 . Le principe de l'association entre le bore et un diol vicinal est représenté ci-dessous. On admet qu'en présence d'un excès de mannitol, le complexe formé met en jeu deux équivalents de mannitol par atome de bore.



L'objectif de cette partie est de déterminer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de formation du complexe à partir de l'ion borate. Cette réaction est très favorable ($\beta \gg 1$).



L'expérience consiste à titrer, une nouvelle fois, la solution d'acide borique par la soude, mais de le faire en présence d'un large excès de mannitol. Dans ces conditions, l'ion borate $B(OH)_4^-$ formé par déprotonation de l'acide borique ne s'accumule pas : il est complexé par le mannitol. La réaction support du titrage peut alors s'écrire :



Réalisation du titrage



Prélever 10,0 mL de la solution d'acide borique et y ajouter 90 mL d'eau.

Introduire 5,50 g de mannitol et le dissoudre.

Effectuer le titrage acido-basique par la soude avec suivi pH-métrique.

Sortir et rincer les électrodes dès le titrage terminé (il s'agit d'une habitude importante à prendre pour ne pas détériorer les électrodes et assurer leur longévité).

Exploitation de l'expérience



Superposer les courbes de suivi pH-métrique, avec et sans mannitol. Commenter l'effet du mannitol.

Par lecture graphique, déterminer la valeur $pH_{1/2}$ du pH à la demi-équivalence (injustement nommée parfois pK_a apparent de l'acide borique en présence de mannitol alors que le couple acide/base n'est pas modifié).

Montrer que la valeur de $pH_{1/2}$ permet de déterminer celle de la constante d'équilibre β de formation du complexe (associée à l'équation de réaction : $B(OH)_4^-(aq) + 2 MH_2(aq) = BM_2^-(aq) + H_2O(l)$). En particulier, établir la relation $pH_{1/2} = pK_a - \log(\beta) + 2 \cdot pMH_2$ où pMH_2 représente le cologarithme de la concentration en mannitol $pMH_2 = -\log([MH_2]/C^\circ)$ à la demi-équivalence.



Questions à se poser

Proposer un protocole pour améliorer la précision sur la détermination de la constante β .

Éléments de réponse

Très souvent, une façon de réduire l'incertitude-type consiste à répéter une mesure un grand nombre de fois et à retenir comme valeur finale de l'expérience, la moyenne des valeurs obtenues à chaque itération.

Une autre façon de procéder consiste à répéter la mesure non pas dans les mêmes conditions, mais en changeant un paramètre et à traiter les résultats de la série de mesure par régression linéaire. Ici, en faisant varier la masse de mannitol utilisée, on peut faire varier la valeur expérimentale de $pH_{1/2}$.

S'il vous reste du temps, vous pouvez montrer que le tracé du nuage de points $pH_{1/2} = f(pMH_2)$ où $pMH_2 = -\log([MH_2]/C^\circ)$ avec $[MH_2]$ concentration apportée en mannitol dans le milieu permet de déterminer la valeur de β , mais également de confirmer la stœchiométrie du complexe BM_2^- .

À la fin de la séance

- Remettre la paillasse en ordre.
- Se laver les mains avec du savon.