



## CENTRE DE PRÉPARATION AU CONCOURS DE L'AGRÉGATION

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE - DÉPARTEMENT DE CHIMIE

---

### TP exploitation

---

#### TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNÉES, EXPLOITATION DES COURBES PENDANT LES MONTAGES

« Analyser statistiquement les données, évaluer la fiabilité des résultats expérimentaux et discuter des sources d'erreurs systématiques et aléatoires dans les expériences »

citation de l'ACS dans le rapport de l'agrégation de chimie 2020-2021

« Notons qu'ont été introduits dans les nouveaux programmes de terminale et de CPGE, l'écart normalisé (ou z-score) à la place de l'écart relatif, les simulations Monte-Carlo ou l'utilisation d'une procédure de validation fondée sur la régression linéaire. Les candidates et les candidats pourront consulter avec intérêt la ressource 3 et son annexe 4, publiées sur Eduscol, à propos du traitement des incertitudes au lycée. »

extrait du rapport de l'agrégation de chimie 2020-2021

Les auteurs remercient Juliette Fenogli pour sa contribution à la relecture de ce document.

*Auteurs* : Léa Chocron ; Jean-François Olivier

*Mails* : lea.chocron@ens.psl.eu ;  
jean-francois.olivieri@ens.psl.eu

03 septembre 2021

Les données nécessaires pour la réalisation de ce TP sont accessibles au lien suivant :

<https://www.dropbox.com/sh/7jaa63o5fx5iahz/AAC-NmGinYpL0awqP1kGkxgka?dl=0>

## 1 Mesure

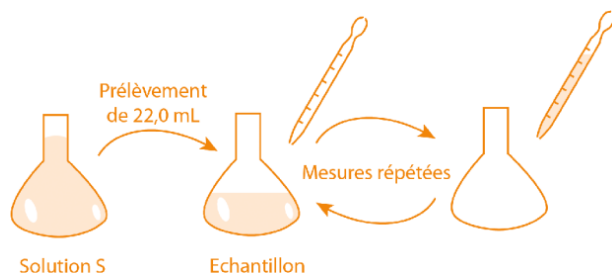


FIGURE 1 – Principe d'un mesurage

### DÉFINITION

**Déf. 1. Mesurage (ou mesure)** Opération qui permet d'attribuer une valeur à une grandeur expérimentale, ici lecture à l'aide de la pipette graduée. Plusieurs mesurages successifs de la même grandeur, effectués avec le même protocole, peuvent conduire à différentes valeurs de cette grandeur : de là naît une « incertitude » que l'on essaie de quantifier. <sup>1</sup>

**Déf. 2. Valeur** Expression quantitative d'une grandeur donnée. <sup>1</sup>

**Déf. 3. Valeur vraie** Valeur que l'on obtiendrait en supposant que l'on fasse le mesurage avec une précision infinie. C'est une valeur *non mesurable*, dont l'existence est supposée. Elle sera notée  $\bar{X}$  dans ce polycopié. <sup>1</sup>

a. H. Lakmini & V. Tejedor, BUP n°968, Section 2.1

Par exemple, dans le cadre d'un dosage, l'opérateur cherche à estimer une concentration. Il est attendu des candidats de faire la distinction entre le **volume équivalent** (valeur de référence) et le **volume de fin de titrage** (valeur mesurée).

Dans le cadre d'un contrôle sanitaire de l'eau potable, un expérimentateur exécute un mesurage de la concentration en benzène dans l'eau. Il annote :

$$C = (0.8 \pm 0.3) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

La tolérance maximale admise pour que l'eau soit potable est de  $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Lors de cette mesure, plusieurs questions doivent se poser pour vous :

- Quel est le sens de  $\pm$  ? Est-ce que 0.3 est une incertitude, un intervalle de confiance ?
- Comment détermine-t-on un intervalle de confiance ?
- Quand peut-on utiliser le théorème central limite ?
- Quelles sont les limites de la formule de composition des incertitudes ?
- Comment établit-on un lien entre un modèle physique et les mesures ?

## 2 Incertitudes de mesures

L'objectif est de déterminer l'erreur sur la mesure, c'est-à-dire *l'écart entre la valeur vraie et les résultats des mesures*. Il existe deux sources d'erreurs :

- *erreurs systématiques* : à chaque mesure, un biais systématique apparaît dans la mesure et contribue dans le même sens à l'erreur ;
- *erreurs aléatoires* : à chaque mesure, un écart variable en amplitude et en sens apparaît dans la mesure. Ces deux paramètres sont inconnus et possèdent un caractère aléatoire.

Ce dernier type d'erreur est ce que l'on appelle *incertitude*, une grandeur résultant de la dispersion des résultats lors de la réalisation de multiples mesures d'une même grandeur (voir 3).

Dans le cadre de la détermination d'une valeur, comme la concentration (cf Fig. 2), on cherche à estimer deux choses :

- une valeur moyenne, notée  $\langle X \rangle$
- la dispersion des valeurs autour de la moyenne, notée  $\Delta X$

Le mesure d'une mesure statistique est donc la combinaison de ces deux éléments :

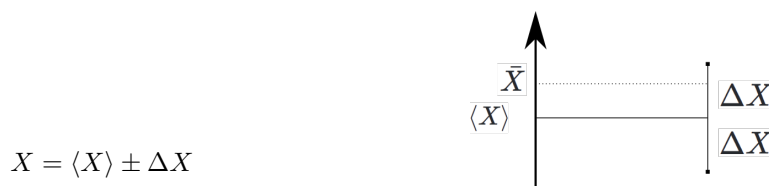


FIGURE 2 – Représentations des principales grandeurs lors d'un mesurage.

Expérimentalement, il existe deux manières différentes de déterminer  $\Delta X$  :

1. l'*incertitude de type A* : plusieurs mesures d'une grandeur sont réalisées permettant un traitement statistique ;
2. l'*incertitude de type B* : une seule mesure, on évalue un écart-type à partir des données du constructeur de l'appareil de mesures et d'hypothèses sur la qualité de la lecture réalisée sur l'appareil.

### 2.1 Incertitude de type A

#### 2.1.1 Principe général

Ce type de traitement est réalisé à l'aide de plusieurs mesures *indépendantes et équivalentes*, lesquelles constituent ce que l'on appelle l'échantillon.

##### DÉFINITION

**Déf. 4. Échantillon** Ensemble des résultats de plusieurs tirages, chaque tirage étant supposé issu de la même variable aléatoire.

#### 2.1.2 Estimateurs statistiques

Un opérateur réalise  $N$  mesures, ces mesures sont notées  $\{x_i\}_{i=1\dots N}$ .

##### DÉFINITION

**Déf. 5. Moyenne** <sup>2</sup> Lors d'un processus de mesure, un échantillon de valeurs mesurées est obtenu (taille  $N$ ). Cet échantillon est caractérisée par une moyenne arithmétique, notée  $\langle X \rangle_N$ , appelée *estimateur de la moyenne*.

$$\langle X \rangle_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (1)$$

Par construction, cet estimateur converge vers la valeur vraie de la mesure pour un échantillonnage parfait (infinité de mesure), soit :

$$\langle X \rangle_N \xrightarrow[N \rightarrow \infty]{} \bar{X} \quad (2)$$

**Déf. 6. Variance & écart-type**<sup>2</sup> L'échantillon est caractérisé par une dispersion de ses valeurs, quantifiée par l'écart quadratique moyen à la moyenne, suivant :

$$s_{N-1}^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \langle X \rangle)^2 \quad (3)$$

Par construction, cet estimateur converge vers la variance de l'échantillon (notée  $\sigma_X^2$ ) :

$$s_{N-1}^2 \xrightarrow[N \rightarrow \infty]{} \sigma_X^2 \quad (4)$$

---

b. H. Lakmini & V. Tejedor, BUP n°968, Section 2.1

### 2.1.3 Erreur : les intervalles de confiance

#### Théorème central limite

##### DÉFINITION

**Déf. 7. Théorème central limite** Des échantillons aléatoires de nombre  $N$  sont prélevés au sein d'une population pour mesurer le paramètre  $X$  de chaque individu. La moyenne  $\bar{X}$  de l'échantillon varie autour de la moyenne de la population notée  $\langle X \rangle_N$  avec un écart-type égal à  $\frac{s_{N-1}}{\sqrt{N}}$ .

Quand  $N$  croît, la distribution d'échantillonnage de  $X$  est de plus en plus centrée autour de  $\langle X \rangle$ , convergeant vers une distribution de Gauss.

La conséquence importante de ce théorème est que peu importe la forme de la distribution de la population, la distribution d'échantillonnage est gaussienne, et sa dispersion est donnée par le théorème central limite.

Par exemple, considérons la mesure d'un phénomène physique obéissant à un déclin exponentiel (cinétique d'ordre 1, décroissance radioactive, ...). Un utilisateur échantillonne le déclin afin d'en estimer une moyenne. Après réalisation de plusieurs mesures de la moyenne (cf Fig. 3), il en trace la distribution. Celle-ci converge vers une loi normale pour un échantillon de grande taille.

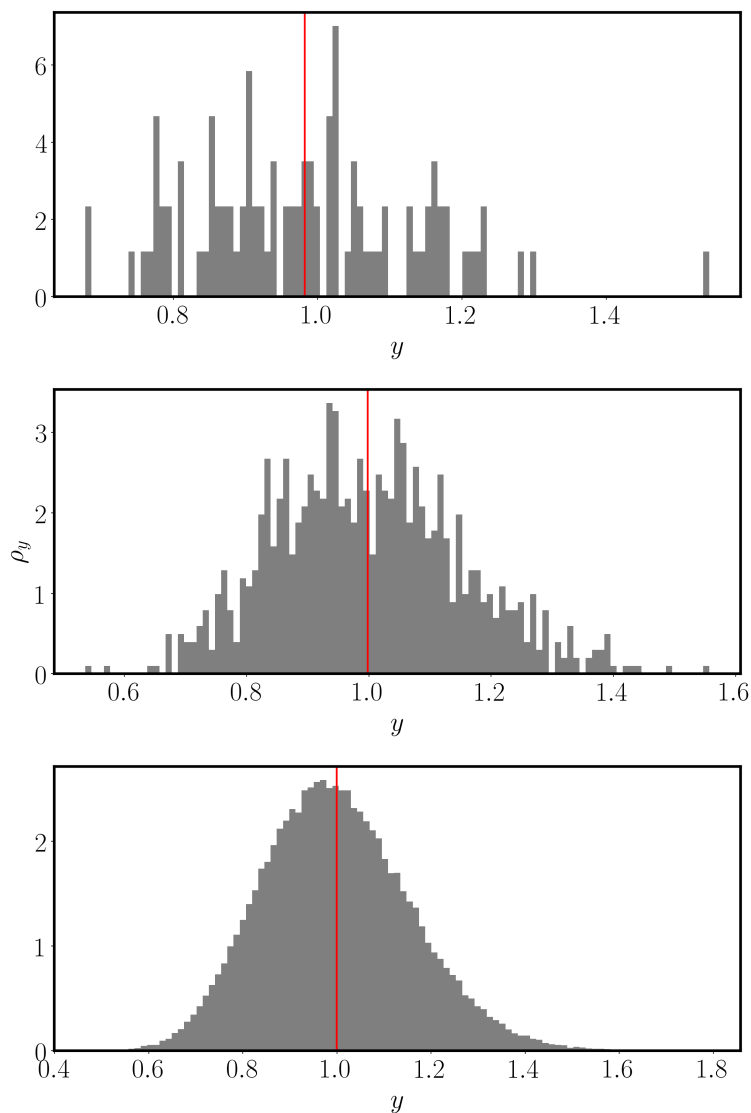


FIGURE 3 – Convergence de la distribution des mesures du temps caractéristique de déclin exponentiel pour des échantillons de taille croissante ( $N = 100, 1000, 100000$ ). [- : évaluation de la moyenne de la distribution]

**Lorsque l'échantillon est grand ...** Ce théorème permet de déduire un intervalle de confiance :

$$C_N = \left[ \langle X \rangle_N - 1.96 \frac{s_{N-1}}{\sqrt{N}}; \langle X \rangle_N + 1.96 \frac{s_{N-1}}{\sqrt{N}} \right]$$

qui se lit : « il existe 95 % de chance que si l'opérateur réalise une mesure supplémentaire, la moyenne se trouve dans l'intervalle  $C_N$  ». Lors du processus de mesure, il est nécessaire de réaliser un nombre conséquent de mesure pour assurer cet intervalle de confiance.

**Lorsque l'échantillon est petit ...** En général, un agrégatif aguerri ne pourra réaliser plus de 4 à 5 mesures sur le temps imparti d'une épreuve. Heureusement pour lui, déterminer un intervalle de confiance de la moyenne de son échantillon reste possible.

Pour cela, il existe une distribution de probabilité, appelée *loi de Student*, permettant de prendre en compte la faible quantité de données. De cette distribution résulte une correction de l'intervalle de confiance gaussien, qui s'écrit :

$$C_N = \left[ \langle X \rangle_N - t_{0.05}^{N-p} \frac{s_{N-1}}{\sqrt{N}}; \langle X \rangle_N + t_{0.05}^{N-p} \frac{s_{N-1}}{\sqrt{N}} \right]$$

où  $t_{0.05}^{N-p}$  est le coefficient de Student à 95 % de confiance associé à  $N$  (le nombre de mesures réalisées) et  $p$  (le nombre de contraintes). Pour un nombre de valeurs important, la distribution de Student converge vers une distribution de Gauss, c'est-à-dire que :

$$t_{0.05}^{N-p} \xrightarrow{N-p \rightarrow \infty} 1.96$$

### EXERCICE

Lors de la réalisation d'un TP de calorimétrie, un groupe d'agrégatif compétent a répété 5 mesures indépendantes de la capacité calorifique de l'eau liquide à 298.15 K. Les données suivantes ont été acquises :

C [kJ · kg <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	5.10	4.23	3.75	4.56	3.98
--	------	------	------	------	------

Données :  $C_{ref} = 4.15 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , [Table de Student](#)

1. Identifier les éventuelles valeurs aberrantes.
2. Quelle en est la moyenne ? Quelle en est l'incertitude-type ?
3. Comment l'agrégatif doit-il présenter son résultat numérique ?

## 2.2 Incertitude de type B

L'évaluation la plus courante des incertitudes en montage est celle de type B : sur une seule mesure. Les différentes sources d'erreur à prendre en compte peuvent venir :

### DÉFINITION

- **Du constructeur** [ $\Delta X_{\text{const}}$ ] : il s'agit de l'incertitude constructeur, indiquée par exemple sur la burette. Cette incertitude prend en compte le marquage de la verrerie (le trait de jauge peut avoir été placé un peu trop haut ou un peu trop bas).
- **De l'expérimentateur** [ $\Delta X_{\text{exp}}$ ] : Incertitude liée à l'utilisation du matériel : lecture du volume, pipette en contact avec la paroi du bécher, goutte pendant lors de la délivrance d'un volume à la burette, ... On pourrait quantifier cette incertitude en effectuant un traitement statistique de type A (on prélève 10 fois 10.00 mL avec la même pipette et on pèse le volume délivré à chaque fois afin d'obtenir la dispersion des mesures).
- **De l'environnement** [ $\Delta X_{\text{env}}$ ] : la température principalement, peut conduire des solutions ou de la verrerie entre autres à se dilater. *Cette erreur est souvent négligeable dans des conditions usuelles.*

Ces sources d'erreur sont indépendantes, ce qui permet, selon les propriétés de la variance, d'en réaliser la somme quadratique :

$$\Delta X^2 = \Delta X_{\text{const}}^2 + \sum_i \Delta X_{\text{exp}, i}^2 + \underbrace{\Delta X_{\text{env}}^2}_{\rightarrow 0}$$

Les erreurs de l'*expérimentateur* et l'erreur du *constructeur* sont toujours des écart-types, estimés en faisant une *hypothèse sur la loi de distribution* associée à la mesure. Un entraînement assidu aux techniques expérimentales permet de réduire au maximum la source environnementale.

### 2.2.1 Estimer l'erreur sur une mesure ...

La lecture sur l'instrument ou les données du constructeur permettent de donner un intervalle de la forme :

$$\text{valeur lue} - a < \text{valeur lue} < \text{valeur lue} + a$$

**Erreur de lecture** Lors de la lecture, on peut appliquer les règles suivantes en montage :

- appareils gradués (burette, pipette graduée, ...);  $a$  = moitié du plus petit intervalle entre deux graduations ;

- verrerie jaugée (pipette, ...);  $a$  = pourcentage de la valeur du volume;
- multimètre analogique (ampèremètre, voltmètre, ...);  $a$  = pourcentage de la totalité de l'échelle;
- multimètre numérique (ampèremètre, voltmètre, ...);  $a$  = %lecture + nombre de digits

Une liste exhaustive est délicate à établir, le plus simple est de se ramener à des tables où l'erreur sur le volume prélevé est donnée :

<https://www4.ac-nancy-metz.fr/genie-biologique/Docs/Premi%20re%20STL-BGB/Fiches%20M%20-%20Verrerie%20et%20mat%20riel.pdf>

En l'absence d'informations du constructeur sur la loi de probabilité associée à la réponse d'un instrument, vous utiliserez par défaut une distribution rectangulaire, c'est-à-dire que la grandeur  $X$  peut prendre de manière équiprobable toute valeur de l'intervalle  $[X - a; X + a]$

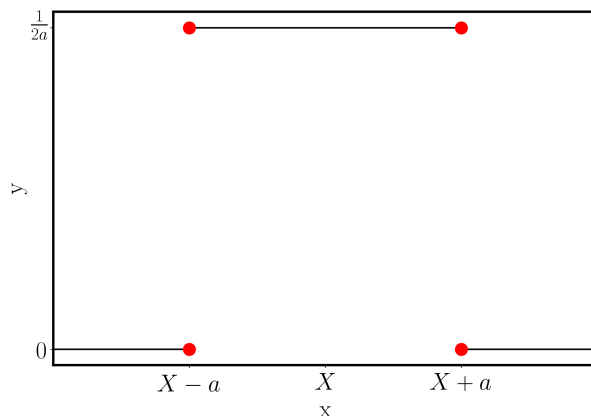


FIGURE 4 – Loi de distribution uniforme de paramètre réel quelconque  $a > 0$

Dans ce cas, l'écart-type est donné par :

$$\Delta X = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

#### EXERCICE

1. Démontrer l'écart-type associé à une distribution continue et uniforme sur l'intervalle  $[X - a, X + a]$ .
2. Appliquer la loi uniforme sur une pipette jaugée de classe A de volume 20 mL. Cette erreur est-elle suffisante pour caractériser l'erreur de votre mesure ? Quelles autres sources d'erreur doit-on inclure ?

### 2.2.2 Loi de combinaison des incertitudes ...

Certaines grandeurs  $X$ , déterminées par un opérateur, font intervenir de multiples grandeurs mesurées  $A_i$  (*p. ex* loi d'Ohm, relations à l'équivalence, ...). Il est important de savoir rapidement combiner les erreurs par un calcul au tableau ou (encore mieux) par l'emploi du logiciel **Gum\_mc**. Toutes ces relations sont dérivées avec la formule générale de combinaison des variables :

$$\Delta X = \sqrt{\sum_i \left( \frac{\partial X}{\partial A_i} \right)^2 \Delta X_{A_i}^2}$$

Les formes courantes des relations les plus courantes sont résumées dans le tableau suivant en notant  $X$  : la grandeur calculée,  $A, B, C$  les variables mesurées,  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  des réels.

Type d'expression	Exemples	Relation entre incertitudes-types
Somme algébrique	$X = A \pm B \pm C$	$\Delta X^2 = \Delta A^2 + \Delta B^2 + \Delta C^2$
Combinaison linéaire	$X = a \cdot A + b \cdot B + c \cdot C$	$\Delta X^2 = a^2 \Delta A^2 + b^2 \Delta B^2 + c^2 \Delta C^2$
Produits ou quotients	$X = \frac{A \cdot B}{C}$ $X = \frac{a A^\alpha B^\beta}{b C^\gamma}$	$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)^2 = \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B}{B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{C}\right)^2$ $\left(\frac{\Delta X}{X}\right)^2 = \alpha^2 \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \beta^2 \left(\frac{\Delta B}{B}\right)^2 + \gamma^2 \left(\frac{\Delta C}{C}\right)^2$

**ATTENTION !**

Si on est attentif, on remarque que :

- Une somme ou une différence conduit à une expression où les carrés des écart-types s'ajoutent ;
- Un produit ou un quotient conduisent à une expression où les carrés des écarts-types relatifs s'ajoutent.

**EXERCICE**

Des agrégatifs aguerris<sup>a</sup> réalisent une dilution suivant ce protocole :

1. Placer environ 20 mL de la solution mère dans le bécher de 50 mL.
2. Rincer la pipette jaugée (classe A) de 10 mL avec la solution mère puis la vider dans le bécher poubelle.
3. Prélever 10 mL de la solution mère à l'aide de la pipette jaugée.
4. Les placer dans la fiole jaugée (classe B) de 200 mL et compléter au trait de jauge.

Données :  $C_{mère} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Quelle est la concentration de la solution fille ? Vous propagerez les incertitudes à la main et sur le logiciel Gum\_mc. Y a-t-il une source d'incertitude dominante ?

<sup>a</sup>. tiré de Techniques expérimentales en Chimie, A.-S. Bernard & al., Dunod

La formule de GUM est une expression simplifiée. Il existe plusieurs limites à son utilisation :

- les variables  $X_i$  sont décorréelées entre elles ce qui est le plus souvent le cas ;
- formellement, elle donne une valeur approchée dans le cas d'une multiplication de variables (même si celles-ci décorréelées) .

**EXERCICE**

Vous réalisez un titrage Fe(II)/Ce(IV)<sup>a</sup> à l'aide d'une burette graduée. Le volume de fin de titrage est identifié selon une méthode potentiométrique à courant nul. L'agrégatif dose 50 mL d'une solution ferreuse par une solution de sulfate cérique de concentration  $(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume de fin de titrage mesuré est de  $V_e = (14.1 \pm 0.1) \text{ mL}$ .

La burette employée possède les spécificités indiquées sur la photo.

Déterminer la concentration de la solution de ferreuse. Vous propagerez les incertitudes à la main et sur le logiciel Gum\_mc. Y a-t-il une source d'incertitude dominante ?

<sup>a</sup>. Oxydoréduction, J. Sarrazin, M. Verdaguer, Ellipses







La distribution des résidus permet de confirmer cette visualisation rapide de la courbe.

### 3.2.2 Estimer le coefficient de corrélation

Le coefficient de corrélation linéaire  $R^2$  est une grandeur permettant d'apprécier la linéarité d'une méthode.

$$r = \frac{\sum_i (x_i - \langle X \rangle)(y_i - \langle Y \rangle)}{\sqrt{\sum_i (x_i - \langle X \rangle)^2} \sqrt{\sum_i (y_i - \langle Y \rangle)^2}} = \frac{Cov(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y}$$

Mathématiquement,  $|Cov(X, Y)| \leq |\sigma_X \sigma_Y|$ , ce qui se traduit par un coefficient de corrélation compris entre  $[-1, 1]$ .

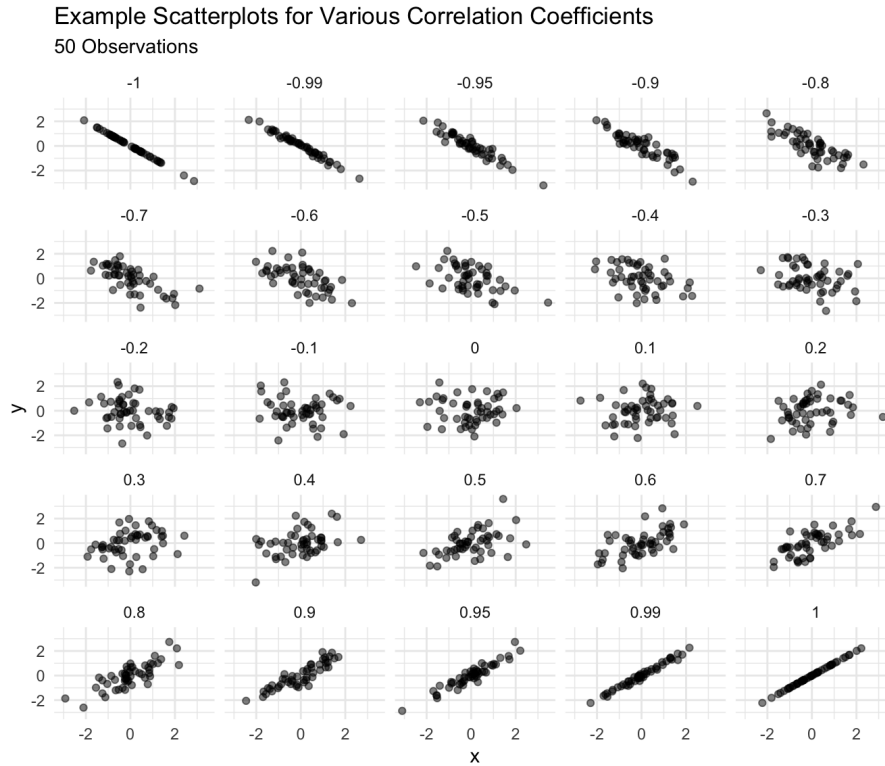


FIGURE 7 – Visualisation de 50 points expérimentaux pour différentes valeurs de coefficient de corrélation.

Le coefficient de corrélation est une mesure de la distance entre le modèle et les données. Son utilisation est de l'ordre de l'usage car il existe nombre de limitation à son utilisation :

- il est utile uniquement dans le cas d'une régression linéaire (le cas le plus courant à l'agrégation) ;
- il ne permet que de mesurer l'intensité liant deux variables, ce qui ne permet pas d'identifier d'éventuelles erreurs au modèle linéaire si celle-ci sont faibles ;
- l'acquisition d'une valeur aberrante conduira systématiquement à un mauvais coefficient de corrélation.

### 3.2.3 Estimer le coefficient du test du $\chi^2$

Le  $\chi^2$  est une autre métrique définie comme suit :

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{x_i - x_i^{fit}}{\sigma_{X,i}} \right)^2$$

Cette métrique est la grandeur la plus couramment utilisée pour trouver le meilleur ajustement aux données. Afin de valider le modèle par le  $\chi^2$ , il faut vérifier que :

$$\chi^2 \sim N - p$$

Deux cas de figure sont à envisager :

- $\chi^2 \ll N$  : l'incertitude a été sur-estimée ;
- $\chi^2 \gg N$  : l'ajustement n'est pas pertinent.

où  $N$  est le nombre de points utilisés pour l'ajustement et  $p$  le nombre de paramètre libre de la régression.

#### ATTENTION !

Les logiciels de traitement de données donnent en général le  $\chi^2$  réduit, défini par

$$\chi_{red}^2 = \frac{\chi^2}{N - p}$$

Il vous suffira de comparer cette grandeur à l'unité.

Savoir utiliser ces données est essentiel puisque vous les trouverez dans nombre de logiciel de traitement numérique. Par exemple, sur QtiPlot, vous trouverez couramment le résultat suivant :

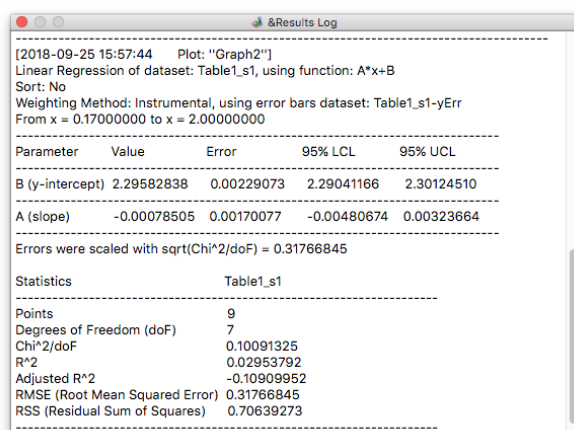
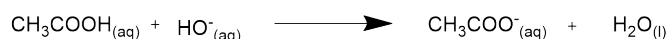


FIGURE 8 – Données de sortie du log de QtiPlot [Documentation pg. 296].

## 4 Exploitation de courbes de suivi de titrages

On s'intéresse au titrage direct de l'acide éthanóïque (ou acide acétique) contenu dans du vinaigre par pH-métrie et conductimétrie<sup>1</sup> selon l'équation de dosage suivante :



### 4.1 Dosage pH-métrique ou potentiométrique

À la suite de ce genre de dosage, la courbe obtenue présente un « saut » (de potentiel ou de pH), et il est parfois complexe de déterminer précisément le volume de fin de titrage correspondant. Plusieurs méthodes, plus ou moins efficaces ont été développées pour cela.

Dans ce genre de dosages, ce seront principalement les points proches de l'équivalence qui seront utiles, ils doivent donc être plus resserrés.

#### DÉFINITION

Les formules nécessaires à l'analyse de ces courbes de dosage sont :

- la définition du pH :
- l'équation d'HENDERSON-HASSELBALCH :
- l'équation de NERNST :

1. Des expériences de la famille acide-base, DANIELLE CACHAU-HERREILLAT, p. 259

#### 4.1.1 Méthode des tangentes

Il s'agit de tracer deux tangentes parallèles et une troisième droite parallèle à équidistance des deux premières. L'intersection de cette droite « centrale » avec la courbe  $\text{pH} = f(V)$  a pour abscisse le volume de fin de titrage.

##### ATTENTION !

Cette méthode n'est valable que lorsque la courbe pH-métrique ou potentiométrique obtenue est « symétrique » autour du volume équivalent, *i.e.* si le nombre de particules (ions  $\text{H}^+$  ou électrons  $\text{e}^-$ ) échangées est identique pour le couple considéré avant l'équivalence et pour celui considéré après l'équivalence.

Cette méthode n'est donc pas applicable lors du dosage potentiométrique des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$ .

Contrairement à d'autres méthodes de détermination du volume de fin de titrage, la méthode des tangentes peut être réalisée avec peu de points de mesures proches de l'équivalence.

Pour déterminer l'incertitude sur la détermination du volume de fin de titrage, il peut être utile de considérer plusieurs couples de tangentes parallèles et les volumes de fin de titrages associés puis de procéder à un traitement statistique.

##### Réalisation pratique :

Cette méthode est déjà implémentée dans **Régressi**.

Dans la fenêtre **Graphe**, cliquer sur **Outils**, puis **Tangente** et choisir **Méthode des tangentes (déplaçable)** ou **Méthode des tangentes (avec clic)**.

##### EXERCICE

À l'aide de la méthode des tangentes, déterminer le volume de fin de titrage du dosage de l'acide acétique par la soude ainsi que l'incertitude sur celui-ci. (Document : Dosage\_pH)

#### 4.1.2 Méthode de la dérivée

En traçant la courbe  $\frac{\text{dpH}}{\text{d}V} = f(V)$ , on peut repérer l'équivalence au niveau d'un extremum.

On peut également choisir de tracer  $\frac{\text{d}^2\text{pH}}{\text{d}V^2} = f(V)$ , auquel cas l'équivalence est repérée par l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses.

La méthode de la dérivée permet d'estimer l'incertitude sur le volume de fin de titrage grâce à la largeur à mi-hauteur du pic.

##### Réalisation pratique :

Cette méthode peut être réalisée avec n'importe quel tableur (**Excel**, **Régressi**), mais également directement sur **Synchronie** après un dosage à la burette automatique.

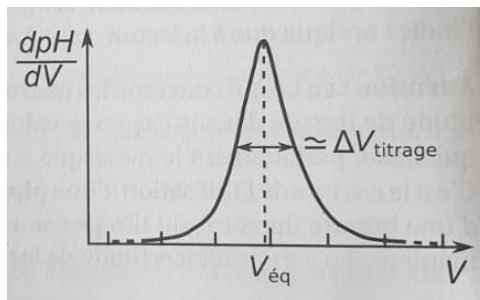


FIGURE 9 – Référence : Techniques expérimentales en chimie, ANNE-SOPHIE BERNARD, p.26

Sur **Régressi**, il faut créer une nouvelle grandeur associée à la dérivée du pH par rapport au volume.

Dans la fenêtre **Grandeurs**, onglet **Tableau** cliquer sur **Ajouter**, puis choisir dans **Type de grandeur** : **Dérivée** et choisir  $\frac{dpH}{dV}$  pour la dérivée première et faire de même pour la dérivée seconde. Pour tracer les dérivées, dans la fenêtre **Graph**, choisir les dérivées sous l'onglet **Outils**.

#### EXERCICE

À l'aide de la méthode de la dérivée, déterminer le volume de fin de titrage du dosage de l'acide acétique par la soude ainsi que l'incertitude sur celui-ci (Document : Dosage\_pH). Comparer l'incertitude sur le volume de fin de titrage avec le cas où les points ne sont pas resserrés autour de l'équivalence (Document : Dosage\_pH\_bis).

#### Remarques :

- Il est plus facile d'extrapoler l'annulation de la dérivée seconde que l'extremum de la dérivée première. Cependant, lorsqu'on dérive, on perd des informations sur les points. Il faut donc choisir la méthode adaptée en fonction du nombre de points et de leur répartition.
- Cette méthode séduisante sur le papier nécessite un échantillonnage très fin de la courbe autour du volume de fin de titrage, faute de quoi le calcul de la dérivée (et *a fortiori* de la dérivée seconde) conduit à une courbe d'une exactitude assez faible. C'est la principale faille de cette méthode.

#### 4.1.3 Méthode de Gran

Cette méthode se fonde sur la linéarisation de la courbe  $pH = f(V)$  (ou  $E = f(V)$ ) avant et après l'équivalence en fonction des espèces majoritaires en solution. L'objectif est d'obtenir une fonction affine du pH (plus précisément de  $10^{\pm pH}$ ) et du volume versé  $V$  s'annulant (*i.e.* coupant l'axe des abscisses) en  $V = V_{eq}$ .

## EXERCICE

Dans le cas du titrage d'un acide faible (acide éthanoïque par exemple), noté AH par une base forte, déterminer à l'aide de l'équation d'HENDERSON-HASSELBALCH, une relation linéaire entre  $10^{-\text{pH}}$  et  $V$  avant l'équivalence.

**Remarques :**

- Cette méthode peut être réalisée avec n'importe quel tableur (**Excel**, **Régressi**).
- Cette méthode présente l'avantage par rapport aux méthodes précédentes de ne pas donner une importance trop forte aux points proches de l'équivalence. Elle nécessite en revanche un nombre suffisant de points entre  $\frac{V_{eq}}{2}$  et  $\frac{3V_{eq}}{2}$ .
- Cette méthode nécessite également d'avoir une bonne modélisation des espèces présentes en solution afin de pouvoir modéliser correctement la courbe avant et après l'équivalence. Cela peut être un problème dans le cas de dosages potentiométriques utilisant des oxydants forts, pour lesquels le potentiel de la solution est un potentiel mixte. Par ailleurs, la formule démontrée précédemment est valable dans le cas particulier du titrage d'un acide faible par une base forte, avec une particule échangée. Dans les autres cas, une autre expression permet la linéarisation.

## 4.2 Titration conductimétrique

Une autre méthode de suivi de titrage est le suivi conductimétrique. Il se base sur une mesure de conductivité qui est la grandeur qui caractérise la facilité avec laquelle les porteurs de charge se déplacent sous l'effet d'une différence de potentiel.

### DÉFINITION

La **conductivité d'une solution**  $\sigma$  s'écrit sous la forme :

$$\sigma = \sum_{ions\ i} c_i \lambda_i \text{ en siemens par mètre (S.m}^{-1} \text{ ou } \Omega^{-1}.\text{m}^{-1})$$

où  $c_i$  est la concentration de l'ion  $i$  (en  $\text{mol.m}^{-3}$ ) et  $\lambda_i$  est sa conductivité molaire ionique (en  $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ).

Dans les conditions usuelles d'expérience (solutions diluées), on assimile conductivité molaire ionique  $\lambda_i$  à la **conductivité molaire ionique à dilution infinie**  $\lambda_i^\circ$ . On a donc :

$$\sigma \simeq \sum_{ions\ i} c_i \lambda_i^\circ$$

### EXERCICE

Retrouver l'expression de la courbe  $\sigma = f(V)$  dans le cas du dosage d'une solution d'acide éthanóïque par une solution d'hydroxyde de sodium avant et après l'équivalence.

On notera  $V_0$  le volume de la prise d'essai.

Ainsi, la relation entre la conductivité et le volume versé n'est pas une relation linéaire. Il est donc nécessaire de linéariser la relation entre la conductivité et le volume versé.

### DÉFINITION

On introduit la **conductivité corrigée** :

$$\sigma' = \sigma \cdot \frac{V + V_0}{V_0}$$

Après correction de la conductivité (pour tenir compte des effets de dilution), les portions éloignées de l'équivalence de la courbe  $\sigma' = f(V)$  sont des segments de droites. Pour obtenir le volume il faut donc prolonger ces segments, dont l'intersection a pour abscisse  $V = V_{eq}$ .

Un autre moyen d'obtenir des segments de droite est de diluer fortement le milieu. En effet, dans ce cas le volume versé sera faible par rapport au volume de la prise d'essai et l'effet de la dilution pourra être négligée.

Les points éloignés de l'équivalence sont les plus utiles, ces titrages sont donc souvent plus fiables que les titrages potentiométriques ou pH-métriques.

**Réalisation pratique :**

Cette méthode peut être réalisée avec n'importe quel tableur (**Excel**, **Régressi**).

Dans le logiciel **Régressi** : Dans la fenêtre **Grandeur**, onglet **Tableau**, cliquer sur **Ajouter**, puis choisir **Grandeur calculée** et taper l'expression de la conductivité (ou conductance) corrigée (préférer l'indice "corr" à l'apostrophe, mal compris par le logiciel pour le nom de la nouvelle grandeur). Dans l'onglet **Graphe**, choisir le tracé de la courbe  $G_{corr} = f(V)$ . Pour tracer les segments de droite avant et après l'équivalence, cliquer sur **Outils**, choisir **Ligne** puis tracer les deux segments de droite. Pour repérer l'intersection des deux portions de droite, cliquer sur **Outils** puis choisir **Réticule libre**.

**EXERCICE**

Déterminer le volume dans le cas du titrage conductimétrique de l'acide éthanoïque par la soude avec un volume de 20,0 mL pour la prise d'essai. (Document : Dosage \_conducti).  
Comparer l'allure des graphes lorsque le volume de la prise d'essai est plus important (volume de la prise d'essai de 150 mL) (Document : Dosage \_conducti\_bis).

## 5 Méthodes expérimentales utilisant des étalons

On s'intéresse au dosage par spectroscopie d'absorption UV-visible d'un colorant bleu, le bleu brillant ( $\lambda_{max} = 630 \text{ nm}$ ), contenu dans une boisson alcoolisée, le curacao.

### 5.1 Courbe d'étalonnage

Certains dosages ne sont pas destructifs, c'est le cas notamment de ceux mettant en jeu des courbes d'étalonnage. Une grandeur physique est mesurée pour différentes concentrations connues de la solution (comme l'absorbance), et la valeur de cette grandeur physique pour la solution à étudier est placée sur la courbe reliant concentration et grandeur mesurée, ce qui permet de remonter à la concentration cherchée.

**Remarques :**

- On essaie généralement d'avoir une réponse linéaire entre la grandeur mesurée et la concentration en l'espèce d'intérêt.
- Cette méthode peut être mise en défaut si des espèces (autres que celle d'intérêt) présentes dans la solution à étudier n'ont pas été introduites dans la gamme étalon.

**Réalisation pratique :**

Cette méthode peut être réalisée avec n'importe quel tableur (**Excel**, **Régressi**).

Il est important d'ajouter pour chaque point les **barres d'erreur expérimentales**.



Sur **Régressi**, Dans la fenêtre **Grandeur**, onglet **Tableau**, cliquer sur **Incertitudes**, puis dans les colonnes dédiées, ajouter les incertitudes associées à chaque grandeur, calculées par exemple à l'aide du logiciel **Gum**. Pour ajouter les barres d'erreur sur le graphe, aller dans la fenêtre **Graphe** et cliquer sur **Incert..**

Pour tracer la régression linéaire, dans l'onglet **Graphe**, choisir **Modèle**, puis dans la fenêtre de gauche, choisir **Bornes**, puis **Bornes et nouveau modèle** et sélectionner la zone à modéliser. Dans la fenêtre qui s'ouvre, choisir **Modèle prédéfini** puis **Linéaire** ou **Affine**. Les résultats de la modélisation s'affichent alors à gauche.

#### EXERCICE

Tracer la droite d'étalonnage d'absorbance dans le cas du dosage du bleu brillant dans le curaçao (Document : Dosage\_etalonnage).

En déduire la concentration de bleu brillant dans la prise d'essai (ainsi que l'incertitude sur celle-ci), sachant que l'absorbance mesurée vaut  $A_{mes} = 0.58 \pm 0.01$ .

On donne  $\Delta C = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $\Delta A = 0.01$ .

## 5.2 Méthode des ajouts dosés

La méthode des ajouts dosés consiste à ajouter à un échantillon contenant un analyte d'intérêt des quantités connues de cet analyte sous forme de solide ou de solution très concentrée. Ce faisant, on ne change que la concentration de l'analyte d'intérêt dans le milieu et les autres espèces présentes possèdent toujours la même concentration. Cette méthode a pour avantage par rapport à un dosage par étalonnage traditionnel de prendre en compte l'effet de tous les potentiels interférents dans le milieu.

On s'intéresse au protocole suivant :

Prélever 100 mL d'une solution de curaçao ( $S_0$ ).

Préparer une solution ( $S_1$ ) de bleu brillant de concentration  $c = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Ajouter à la solution  $S_0$ , la solution  $S_1$  par incrément de  $10 \mu\text{L}$  (à l'aide d'une micropipette) et mesurer l'absorbance de la solution à 630 nm entre chaque ajout.

#### EXERCICE

Dans le cas du dosage du bleu brillant dans le curaçao par la méthode des ajouts dosés, tracer la courbe de  $A = f(V_{ajouté})$  (Document : Ajouts\_dosés).

Écrire la relation entre l'absorbance et la concentration en bleu brillant puis la relation entre l'absorbance et le volume ajouté. En déduire la concentration de bleu brillant dans l'échantillon initial.

On donne :  $\Delta V = 0.2 \mu\text{L}$  et  $\Delta A = 0.01$ .

**ATTENTION !**

En montage, lorsque cela est possible, préférer un dosage par méthode des ajouts dosés par rapport à un dosage par étalonnage. En effet, ce type de dosage étant moins bien maîtrisé par les candidats, le jury appréciera voir cette proposition de manipulation. Par ailleurs, le discours autour de ce type de dosage est plus riche (présence d'interférents notamment dans les produits du quotidien, notion de sensibilité, sélectivité...).

## 6 Cinétique

On s'intéresse dans cette partie à différentes méthodes de suivi cinétique d'une réaction chimique.

Le suivi de la réaction se fait souvent grâce à une propriété physique ou chimique (quantité de gaz libérée, variation de masse ou de pression dans la cas d'un dégagement de gaz, méthodes spectroscopiques, évolution du pH ou de conductivité) liée à la concentration des espèces impliquées.

Nous nous intéresserons uniquement ici à des systèmes qui admettent une loi de vitesse simple du type :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[R_i]}{dt} = k \prod_i [R_i]^{\chi_i}$$

On s'intéresse au protocole suivant <sup>2</sup> :

On souhaite suivre la cinétique de la réaction de décoloration de l'érythrosine B (rose) en présence d'ions hypochlorites (incolores).  
On dispose des solutions suivantes :

- Solution  $S_A$  d'hypochlorite de sodium à environ  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Solution  $S_B$  d'érythrosine B à  $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On prépare les béchers 1 à 4 suivant les volumes indiqués dans le tableau ci-dessous :

Expérience	1	2	3	4
$V_{S_A} / \text{mL}$	3,0	5,0	8,0	10,0
$V_{\text{eau distillée}} / \text{mL}$	17,0	15,0	12,0	10,0

Le contenu du bécher est mis sous agitation vigoureuse et 10,0 mL de la solution  $S_B$  sont rajoutés rapidement. Un chronomètre est déclenché au moment de l'ajout. Un petit volume est transféré dans une cuve de spectrophotométrie et l'absorbance est enregistrée au cours du temps au maximum d'absorption de l'érythrosine B (rose).

Les résultats expérimentaux sont accessibles dans le document "Suivi\_cinétique".

## 6.1 Méthodes expérimentales de simplification de la loi de vitesse

La transformation étudiée mettant en jeu plusieurs espèces, plusieurs concentrations vont varier au cours du temps, ce qui rend le traitement cinétique rapidement complexe. Afin de faciliter le traitement numérique, on utilise très souvent l'une des deux techniques suivantes.

### 6.1.1 Mélange stœchiométrique

Si le mélange initial est stœchiométrique, alors au cours de la réaction les proportions relatives des réactifs ne vont pas changer. On a donc à tout moment pour la réaction :

$$\forall i, j [R_i] = \frac{\nu_i}{\nu_j} [R_j]$$

Où les  $\nu_i$  sont les coefficients stœchiométriques associés aux réactifs  $R_i$ .

La loi de vitesse s'écrit alors  $v = k'_i [R_i]^\chi$  (pour tout réactif  $i$  choisi) et on peut déterminer  $\chi = \sum_i \chi_i$  l'ordre global de la réaction par l'une des méthodes décrites dans la suite.

### 6.1.2 Dégénérescence de l'ordre

Les différentes concentrations impliquées dans la loi de vitesse varient en même temps lors de la réaction, ce qui rend l'étude plus complexe. Il suffit donc d'isoler l'effet d'un des réactifs en mettant tous les autres en large excès, ainsi leur concentration ne variera que de façon négligeable ; on peut alors étudier l'effet du  $n$ -ième réactif.

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k \prod_i [R_i]^{\chi_i} \implies v = \frac{d[P]}{dt} = k_{\text{app}} \times [R_n]^{\chi_n} \quad \left( k_{\text{app}} = \prod_{i \neq n} [R_i]_0 \right)$$

La cinétique est alors étudiée à l'aide de l'une des méthodes présentées ci-après afin de déterminer  $k_{\text{app}}$  et  $\chi_n$ .

De plus, en doublant par exemple  $[R_m]_0$ , on peut étudier  $\chi_m$  grâce à la modification de  $k_{\text{app}}$ .

2. 40 expériences de chimie générale et organique, MARTINAND-LURIN et GRÜBER, p. 131.

## EXERCICE

Justifier qu'on peut se placer dans une situation de dégénérescence de l'ordre dans le cas du protocole présenté.

## 6.2 Traitement quantitatif des données cinétiques - Détermination d'ordre et de constante de vitesse

### 6.2.1 Méthode intégrale

En supposant un ordre donné, adapter la variable à tracer en fonction du temps pour obtenir une droite (à partir de  $[R]$  et  $t$ ) :

Ordre	Ordonnée
0	$[R]$
1	$\ln [R]$
2	$\frac{1}{[R]}$

C'est la méthode la plus utilisée, elle permet de faire une régression linéaire sans passer par le calcul d'une dérivée.

## EXERCICE

À l'aide d'un jeu de données, déterminer l'ordre partiel par rapport à l'érythrosine B par la méthode intégrale.

### 6.2.2 Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction correspond au temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif. Si on a accès à ce temps, en fonction de la concentration initiale en réactif, alors :

Ordre	$t_{1/2}$
0	$\frac{[R]_0}{2k}$
1	$\frac{\ln 2}{k}$
2	$\frac{1}{2k[R]_0}$

Cette méthode est moins courante, puisqu'il faut avoir accès au temps de demi-réaction. Elle peut être utile si il y a un dégagement de gaz dont on connaît le volume total prévisible par exemple.

## EXERCICE

À partir des données expérimentales, émettre une hypothèse sur l'ordre partiel par rapport à l'hypochlorite de sodium, en comparant les temps de demi-réaction pour les quatre expériences.

*On admettra que la solution est incolore aux temps très longs.*

### 6.2.3 Vitesses initiales

La vitesse initiale est déterminée (grâce à la tangente tracée en  $t = 0$ , ou à  $\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$  pour un petit avancement  $< 5\%$ ) pour différentes concentrations initiales de l'espèce considérée, puis on interprète les données selon la méthode de la dérivée :

$$\ln(v_0) = f(\ln[R]_0)$$

#### Réalisation pratique :

Il est possible de tracer des tangentes à une courbe via le logiciel **Régressi** : Dans la fenêtre **Graph**, onglet **Outils**, cliquer sur **Tangente**, puis choisir **Tangente simple**. On a alors accès à la pente de la tangente et donc dans le cas d'un suivi cinétique à la vitesse initiale de la réaction.

#### EXERCICE

Valider l'hypothèse émise précédemment sur l'ordre partiel par rapport à l'hypochlorite de sodium à l'aide de la méthode des vitesses initiales.