COMMENT ÉVOLUE L'AVANCEMENT DE RÉACTION LORS D'UN DOSAGE ?

Objectifs

On se propose de suivre l'avancement maximum de réaction lors d'un dosage.
La réaction de dosage mise en oeuvre est une réaction d'oxydo-réduction.

La manipulation est divisée en trois parties :

Partie I : chaque binôme étudie "deux moments" du dosage correspondant à deux volumes versés différents et fait le bilan matière correspondant à ces deux réactions. Les résultats sont ensuite mis en commun**.**
Partie II : chaque binôme fait l'ensemble du dosage afin de déterminer le volume à l'équivalence.
Partie III : chaque binôme étudie une simulation sur ordinateur du dosage afin de suivre l'évolution des quantités de matière des espèces chimiques mises en jeu

Protocole

Le dosage étudié correspond à la transformation chimique entre les ions permanganate et les ions fer(II) en milieu acide sulfurique.

- Laver à l'eau distillée une burette de 25 mL
- Rincer la burette avec quelques mL de solution de permanganate de potassium (K^+, MnO_4^-).de concentration molaire C = $2,00 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}
- Prélaver une pipette graduée de 10 mL avec un peu de solution de sel de Mohr. qui contient l'ion Fer (II) C' ***<u>environ</u>*** 1×10^{-1} mol.L^{-1}

Partie I : (partie collective)
manipulation

Chaque binôme :
- prépare deux béchers avec chacun V' = 10,00 mL de solution de sel de Mohr mesurée à la pipette.
- ajoute à la dispensette, 1 mL d'acide sulfurique concentré.
- verse à partir de la burette dans chacun des béchers les volumes V_i (voir tableau [a]) de permanganate de potassium.

Soient S_i et $S_{i'}$, les deux solutions obtenues après agitation.

tableau [a]

Gpe	***1***		***2***		***3***		***4***		***5***		***6***		***7***		***8***	
V_i versé (mL)	1	17	2	16	3	15	4	14	5	13	6	12	7	11	8	10
Solution	S_1	S_{17}	S_2	S_{16}	S_3	S_{15}	S_4	S_{14}	S_5	S_{13}	S_6	S_{12}	S_7	S_{11}	S_8	S_{10}

- Mettre en commun les différentes solutions obtenues et noter la couleur dans le bécher dans le tableau (b):

tableau [b]

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_{10}	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{14}	S_{15}	S_{16}	S_{17}
couleur																
En défaut																
En excès																
x_{max}																

exploitation

Chaque binôme, pour les deux solutions étudiées:
1) Exprimer puis calculer respectivement les quantités de matière initiale $n_0(Fe^{2+})$ et n_0 (MnO_4^-) en fonction de C, Vi et C', V'
2) Après avoir calculé l'avancement maximum x_{max} atteint à la fin de réaction dans chaque solution S_i, remplir le tableau de bilan matière (un tableau par mélange étudié) :

tableau [c]

Equation	5 Fe^{2+} +	8 H_{aq}^+ +	MnO_4^- $\rightarrow$	5 Fe^{3+} +	Mn^{2+} +	4 H_2O
Au départ (mol)	....	#	....	0	0	#
Pendant (mol)	$n^0(Fe^{2+}) - 5x$	#	$n^0(MnO_4^-) - x$	5 x	x	#
A la fin (mol)	....	#	....	....	....	#

: signifie beaucoup ou tout au moins, en quantité suffisante.

3) Dans chaque cas, noter le réactif en défaut et le réactif en excès dans le ***tableau [b]***
4) Noter la valeur de x_{max} correspondant à chaque solution : comment évolue cette grandeur ?

Il faudra recopier le ***tableau [b]*** et les deux tableaux de bilan matière étudiés sur le compte rendu du TP.

On se propose dans la partie suivante de déterminer le volume de permanganate versé pour lequel x_{max} atteint sa valeur limite. Quand x_{max} atteint sa valeur limite, ***on dit que l'on est à l'équivalence***. On va donc rechercher le volume à l'équivalence.

Partie II : Recherche du volume à l'équivalence (titrage précis par chaque binôme)

manipulation

- Remettre de la solution de permanganate dans la burette et régler le zéro
- Prélaver une pipette graduée de 10 mL avec un peu de solution de sel de Mohr.
- Préparer un bécher avec V' = 10,00 mL de solution de sel de Mohr mesurée à la pipette.
- Ajouter dans le bécher 1 mL d'acide sulfurique concentré mesuré à la dispensette.
- Placer le turbulent de l'agitateur magnétique dans le bécher et agiter doucement.
- Verser rapidement 7 mL de solution de permanganate
- Puis à partir de 7mL, verser ***goutte à goutte***, jusqu'au changement de couleur persistant.

Soit V_E le volume versé au changement de couleur : V_E =............................mL

Noter le volume équivalent avec le nombre de chiffres significatifs pertinent

exploitation

- Compléter le tableau suivant et calculer la valeur moyenne de V_E obtenue :

Gpe	***1***	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***	***7***	***8***	Moyenne
V_E (mL)									

1) Quelle est la relation entre C, C', V' et V_E ? En déduire la concentration exacte C' de la solution de fer(II) ?

2) Cette concentration C' est connue avec une certaine incertitude : quelle est la principale source d'incertitude sur C' ?

3) A partir des différentes valeurs de V_E trouvées par les différents binômes, déterminer une estimation ΔC' de l'incertitude sur C'.
   Expliciter l'ensemble du raisonnement permettant de faire cette estimation (*il est utile d'utiliser les documents fournis par ailleurs sur les incertitudes de verrerie, etc.*)

4) Ecriture finale de la concentration C' (en tenant compte du calcul d'incertitude) (*écrire C' sous la forme : C_{est} ± ΔC*)

C' = …………………………………………… incertitude relative : …………….. %

Annexe I sur la précision des instruments de verrerie :

Normes de tolérance et d'exécution

Ces normes regroupées dans le tableau ci-dessous se trouvent dans les catalogues de matériel de laboratoire **:**
***Elles peuvent varier d'un catalogue à l'autre selon le fabriquant*. : bien lire les indications du fabricant sur la verrerie utilisée**
(tous les volumes ci-dessous sont exprimés en mL et sont cités ici pour donner des ordres de grandeur))

- burettes

Capacité	25	25	50
Graduation	1/10	1/20	1/10
Classe A	0.030	0.030	0.050
Classe B	0.045	0.075	0.075

- pipettes graduées

Capacité	1	2	5	10	20	25
Classe A	0.010	0.010	0.020	0.040	0.060	0.060
Classe B	0.015	0.015	0.030	0.060	0.060	0.090

- pipettes jaugées

Capacité	1	2	5	10	20	25	50	100
Classe A	0.006	0.008	0.010	0.015	0.020	0.025	0.035	0.050
Classe B	0.009	0.012	0.015	0.0225	0.030	0.0375	0.0525.	0.075
couleur	bleu	orange	blanc	rouge	jaune	bleu	rouge	jaune

- fioles jaugées

Capacité	50	100	200	250	500	1000	2000
Classe A	0.060	0.10	0,16	0.20	0.25	0.40	0.60
Classe B	0.090	0.15	0,30	0.30	0.40	0.60	0.90

Annexe II sur l'incertitude absolue sur une grandeur calculée

On se limite ici aux quatre opérations arithmétiques. Soient les symboles suivants :

x; , le résultat du calcul permettant de calculer la grandeur X qui est une fonction des paramètres ***a, b et c.***
s_x; l'incertitude absolue sur x

Rappel : x est estimé à partir de la moyenne sur la série de valeur xi
s_x; est estimé par l'écart-type

s_a, s_b & s_c; les incertitudes absolues sur les paramètres a, b et c.

L'addition et la soustraction :

$$x = a + b - c$$

$$s_x = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2 + \dots}$$

La multiplication et la division :

$$x = a \times b / c$$

$$s_x = x \cdot \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2 + \dots\dots}$$

On remarquera sur le document suivant que, si on admet que $\Delta x = s$ ***alors*** $\frac{t}{\sqrt{N}} = 1$

Soit, pour N = 8 (8 binômes) $t = \sqrt{N} = \sqrt{8} = 2{,}83$
cela correspond à un intervalle de confiance entre 95 et 99 %

Annexe III (optionnelle) sur la mesure et son traitement statistique :

Une approche plus élaborée pour l'estimateur de l'incertitude absolue :

Le calcul statistique montre que l'on peut définir l'incertitude absolue Δx :

$$\Delta x = t \cdot \frac{s}{\sqrt{N}}$$

dans laquelle t représente une variable qui suit une loi statistique précise appelée loi de Student à (N – 1) degré de liberté.

Intervalle de confiance :

En admettant que toute incertitude systématique a été écartée, on peut définir un intervalle de confiance de la forme :

$X_e - \Delta X <= X <= X_e + \Delta X$ associé à un niveau de confiance donné (x %)

Par exemple (pour un nombre de mesures N différent de 10 , voir la table ci-dessous) :

Les tables statistiques donnent pour N =10 mesures:

pour un niveau de confiance de 95 % : t = 2,26

pour un niveau de confiance de 99 % : t = 3,25

Loi de Student

Pour N mesures et l'intervalle à X %, on trouve la valeur du coefficient ***t*** :

N mesures	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
degré liberté	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
à 90 %	6,31	2,92	2,35	2,13	2,02	1,94	1,89	1,86	1,83	1,81
à 95 %	12,71	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26	2,23
à 99 %	63,66	9,92	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17

N mesures	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
degré liberté	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
à 90 %	1,80	1,78	1,77	1,76	1,75	1,75	1,74	1,73	1,73	1,72
à 95 %	2,20	2,18	2,16	2,14	2,13	2,12	2,11	2,10	2,09	2,09
à 99 %	3,11	3,05	3,01	2,98	2,95	2,92	2,90	2,88	2,86	2,85

N mesures	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
degré liberté	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
à 90 %	1,72	1,72	1,71	1,71	1,71	1,71	1,70	1,70	1,70	1,70
à 95 %	2,08	2,07	2,07	2,06	2,06	2,06	2,05	2,05	2,05	2,04
à 99 %	2,83	2,82	2,81	2,80	2,79	2,78	2,77	2,76	2,76	2,75

Les valeurs ci-dessus ont été obtenues en utilisant la fonction Loi de Student inverse dans Excel.

Exemple :

Supposons que l'on veuille calibrer une pipette de 20 mL en pesant 10 fois le contenu de la pipette sur une balance au centième de gramme. Après avoir vérifié que la balance est juste, on obtient alors dix mesures de masse:

M (g)			
19,92	M moy (g)=	19,98	
19,98			
19,94	s (g) =	0,045215533	
19,95			arrondi à
19,97	$s/\sqrt{n}$ =	0,014298407	0,0143
20,02	avec n = 10		
20,06			
20,03			
19,94			
19,99			

Les tables statistiques donnent pour 10 mesures:

pour un niveau de confiance de 95 % : t = 2,26 => Δm = 0,03 g

pour un niveau de confiance de 99 % : t = 3,25 => Δm = 0,05 g