

Université de Marne la vallée

Licence

Physico Chimie de l'Environnement

TRAVAUX PRATIQUES

Vous avez 2 séances de 3h pour réaliser l'ensemble de ces TP. Attention, l'oxygène gazeux de l'air diffuse partout et les nitrites sont sensibles à l'oxygène.

I.INCERTITUDES.....	2
A.Incertitudes dans les mesures.....	2
1.Incertitude sur une mesure directe.....	2
2.Incertitude sur une grandeur calculée.....	2
3.Présentation des résultats.....	3
4.Dispersion des mesures.....	3
II.CAPACITÉ OXYDANTE DE L'ATMOSPHERE.....	5
III.OXYDES D'AZOTE.....	6
A.Cycle des oxydes d'azote.....	6
B.Principe (Méthode de Saltzmann).....	6
C.Préparation des réactifs.....	6
1.Réactif absorbant (Abs).....	6
2.Réactif oxydant (Ox).....	7
3.Solution étalon.....	7
D.Mode opératoire.....	7
E.Dosage des nitrites dans l'eau de lac ou d'étang.....	7
IV.DOSAGE DU DIOXYGÈNE DISSOUS DANS L'EAU (MÉTHODE DE WINKLER).....	9
A.MODE OPÉRATOIRE :.....	9
B.Teneur en dioxygène dissous de l'échantillon :	9

I. INCERTITUDES

A. Incertitudes dans les mesures

Toute mesure d'une grandeur physique présente inévitablement une incertitude. Elle résulte de diverses erreurs qui peuvent être classées en deux grandes catégories: les erreurs systématiques, qui se produisent toujours dans le même sens et les erreurs aléatoires, qui sont variables en grandeur et en sens et dont la moyenne tend vers zéro.

L'origine de ces erreurs provient essentiellement de trois facteurs:

1. l'expérimentateur ;
2. l'appareil de mesure (fidélité, sensibilité et justesse) ;
3. la méthode de mesure.

Il convient de chercher à éliminer les erreurs systématiques et d'évaluer les erreurs aléatoires.

- On peut essayer d'estimer l'incertitude a priori sur une détermination "unique", mais en s'appuyant sur une bonne connaissance du système.
- On peut étudier la précision globale d'une mesure à partir d'une étude statistique.

La deuxième méthode pourra être utilisée pour l'interprétation au niveau d'un groupe. Il est bien clair qu'une étude statistique ne sera d'aucun secours pour traiter des erreurs systématiques.

1. Incertitude sur une mesure directe

a) Incertaince absolue

Elle représente la plus grande valeur absolue de l'erreur commise sur une mesure. Si g est le résultat de la mesure G , l'incertitude absolue sera notée Δg . Nous écrivons:

$$G = g \pm \Delta g \quad \text{ou} \quad g - \Delta g \leq G \leq g + \Delta g.$$

b) Incertaince relative (taux d'incertaince)

On souhaite comparer la précision de deux mesures ; on considère pour cela la quantité $\Delta g / g$. La mesure est d'autant plus précise que ce rapport est faible. On l'exprime souvent en %.

2. Incertitude sur une grandeur calculée

Le plus souvent, on veut déterminer une grandeur G qui dépend de grandeurs X, Y, \dots mesurables. On dispose alors d'une relation $g = f(x, y, \dots)$ et il nous faut déterminer g connaissant $f(x, y, \dots)$, $x, y, \Delta x, \Delta y, \dots$. On peut y parvenir assez facilement en ne considérant que les variations au premier ordre, approximation acceptable si $\Delta x, \Delta y, \dots$ sont petits par rapport à x, y, \dots , et utiliser le calcul différentiel. Il y a deux règles simples à mettre en oeuvre et facile à démontrer: les incertitudes relatives (en %) des deux facteurs d'une multiplication ou d'une division s'ajoutent, les incertitudes absolues des deux termes d'une somme ou d'un produit s'ajoutent.

Par la suite, pour simplifier, nous considérerons une grandeur G dont la valeur g dépend des deux mesures x et y supposées indépendantes ; $f(x, y)$ est supposée être alors une différentielle totale exacte, d'où:

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_x dy$$

Le passage à l'incertitude absolue consiste à prendre la somme des valeurs absolues:

$$\Delta g = \left| \frac{\partial g}{\partial x} \right|_y \Delta x + \left| \frac{\partial g}{\partial y} \right|_x \Delta y$$

Quelques exemples:

$$g = A x + B y$$

$$dg = A dx + B dy$$

$$\Delta g = A \Delta x + B \Delta y.$$

$$g = A x - B y$$

$$dg = A dx - B dy$$

$$\Delta g = A \Delta x + B \Delta y.$$

Pour des expressions du type produit ou rapport, il est commode de faire appel à une différenciation logarithmique:

$$g = A x y \quad \ln g = \ln A + \ln x + \ln y \quad dg/g = dx/x + dy/y \quad \Delta g / |g| = \Delta x / |x| + \Delta y / |y|$$

$$g = A x/y \quad \ln g = \ln A + \ln x - \ln y \quad dg/g = dx/x - dy/y \quad \Delta g / |g| = \Delta x / |x| - \Delta y / |y|$$

Toute expression plus complexe pourra être traitée comme une combinaison des quatre exemples présentés ou bien directement en la différenciant. Ces méthodes sont souvent implantées directement dans des programmes informatiques de traitement statistique de données expérimentales.

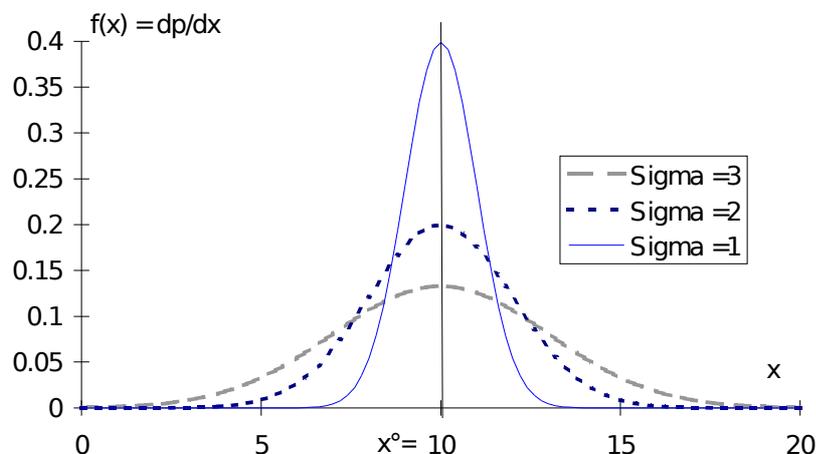
3. Présentation des résultats

Une estimation des incertitudes nous conduit à limiter le nombre de chiffres significatifs quand on annonce le résultat d'une détermination expérimentale. Le dernier chiffre donné doit être le premier entaché d'erreur.

Exemples:

- Une longueur de 1 mètre mesurée à un millimètre près devra s'écrire $L = 1,000$ m.
- Un volume de 30 millilitres mesuré à un dixième de millilitre près s'écrira $V = 30,0$ mL.
- Si le résultat d'un calcul numérique fournit par exemple une valeur de $0,364852 \text{ mol.L}^{-1}$ avec une incertitude absolue de $0,0017 \text{ mol.L}^{-1}$, on l'écrira: $c = 0,365 \text{ mol.L}^{-1}$ à $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ près (noter alors la légère surestimation de l'incertitude).

4. Dispersion des mesures



Si on répète plusieurs fois la même mesure, on utilisera une méthode statistique pour prendre en compte la dispersion des résultats. Le résultat d'une mesure est traité comme une variable aléatoire, on considère qu'elle peut se mettre sous la forme $x = x^\circ + \Delta x$, où Δx représente l'erreur de mesure (somme de toutes les causes de fluctuation dont les effets sont

supposés varier au hasard). La grandeur Δx est une variable aléatoire, dont la valeur moyenne tend vers zéro s'il n'y a pas d'erreur systématique lorsque le nombre de déterminations indépendantes tend vers l'infini. Si cette valeur Δx correspond à l'addition d'un grand nombre de petits effets aléatoires indépendants, alors le graphe donnant les variations de la probabilité de trouver la valeur x en fonction de x est une courbe dite "en cloche" ou bien "Gaussienne" centrée sur x° et dont la "largeur" est proportionnelle à l'écart-type sigma (σ). La figure donne un exemple d'une telle distribution avec une valeur centrale de $x^\circ=10$ et trois valeurs d'écart type.

Le résultat d'une mesure sera dans tous les cas la valeur la plus probable, c'est à dire x° . Le plus souvent, c'est la valeur **médiane** qu'il faut retenir, car c'est celle qui correspond à l'endroit où vont se regrouper toutes les valeurs, c'est à dire au maximum de la distribution. La médiane est définie comme étant la valeur centrale, c'est à dire la valeur pour laquelle il y a autant de résultats inférieurs que de résultats supérieurs. Elle se calcule en triant toutes les valeurs obtenues dans l'ordre et en

extrayant la valeur du milieu. Dans le cas où la distribution est Gaussienne, et dans ce cas

seulement, alors la médiane se confond avec la valeur moyenne des n mesures $\bar{x} = \frac{\sum_i n_i x_i}{n}$.

L'écart-type σ , racine carrée de la variance définie par:

$$s^2 = \frac{\sum_i n_i (x_i - x^\circ)^2}{n-2}$$

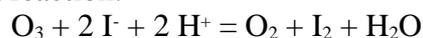
donne une indication de l'incertitude absolue sur la mesure, c'est à dire de l'intervalle dans lequel on a un certain pourcentage de chance d'avoir cerné la valeur centrale x° lorsque l'on a procédé à n mesures de x. On peut remarquer qu'il faut au moins 3 mesures pour déterminer un écart-type. On a: $x^\circ \in [x-t(c\%,n-2).\sigma; x+t(c\%,n-2).\sigma]$, avec une confiance de c%. "t" est appelé "coefficient de Student" et se trouve listé dans des tables, dites "tables de Student". Il dépend de c% qui est un intervalle de confiance arbitraire, et du nombre de mesure n. Par exemple, si on désire connaître l'intervalle d'incertitude après 5 mesures indépendantes de la grandeur x et avec une confiance de 95%, alors t vaudra environ 3. "t" décroît lorsque n augmente ou que c% diminue. Pour un laboratoire d'analyse, la grandeur 1-c% exprime la fraction de mesures fausses délivrées par le service. Par exemple, dans le cas précédent, il y aura 5 mesures fausses pour 100 analyses en moyenne. En fait, t ne croît pas très vite lorsque c% tend vers 1, bien qu'il tende vers l'infini. Par exemple, avec 5 mesures et t= 6, la confiance est supérieure à 99%. C'est rassurant, car cela signifie que parmi les 5 mesures fausses sur les 100 délivrées, 4 seront tout de même très proches de la réalité.

Extrait d'une table de Student:

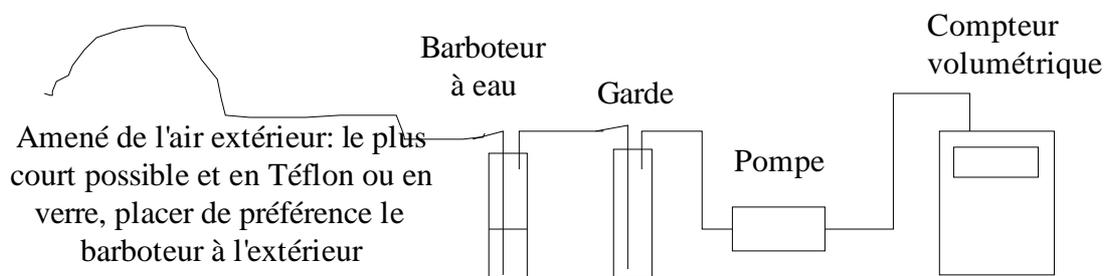
Degrés de liberté Intervalle de confiance	1	2	3	4	5	7	9	12	16
99.9%	636.58	31.60	12.92	8.61	6.87	5.41	4.78	4.32	4.01
99.5%	127.32	14.09	7.45	5.60	4.77	4.03	3.69	3.43	3.25
99.0%	63.66	9.92	5.84	4.60	4.03	3.50	3.25	3.05	2.92
95.0%	12.71	4.30	3.18	2.78	2.57	2.36	2.26	2.18	2.12
90.0%	6.31	2.92	2.35	2.13	2.02	1.89	1.83	1.78	1.75
63.0%	1.52	1.15	1.05	1.01	0.98	0.96	0.94	0.93	0.92
50.0%	1.00	0.82	0.76	0.74	0.73	0.71	0.70	0.70	0.69

II. CAPACITÉ OXYDANTE DE L'ATMOSPHÈRE

La capacité oxydante de l'atmosphère s'exprime par la teneur en ozone et en peroxydes. On ramènera tout à l'ozone suivant la réaction:



Le schéma de prélèvement est:



On utilise comme solution absorbante une solution tamponnée de KI: 10 g de KI, 2 g de $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,3 g de KH_2PO_4 pour 100 mL de solution. Si la solution est un peu colorée à l'iode, la doser et soustraire cette valeur au résultat de l'échantillon.

Placer 10 ml ou 20 mL (selon la profondeur du tube barbotant!) de cette solution dans le barboteur **à l'abri de la lumière**, prélever 100 L d'air en ½ heure, doser par le thiosulfate de sodium $2 \cdot 10^{-4}$ M. En déduire la teneur en ozone de l'air. Attention: l'ozone est un gaz très réactif et son parcours dans les tuyaux (surtout en plastique) doit être le plus court possible. Si possible, placer le barboteur **DIRECTEMENT** à l'extérieur.

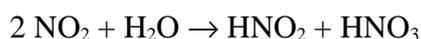
III. OXYDES D'AZOTE

A. Cycle des oxydes d'azote

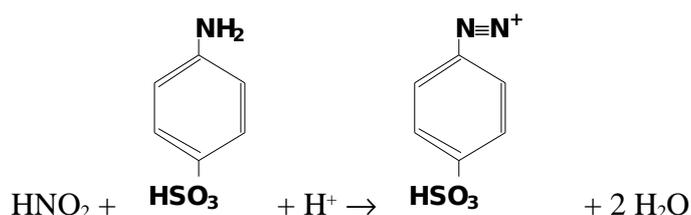
On trouve à l'état gazeux dans l'air deux composés combinant l'azote (N) et l'oxygène (O), correspondant aux deux degrés d'oxydation (+2) et (+4) de l'azote: NO et NO₂. L'oxyde NO est synthétisé à partir du diazote N₂ et du dioxygène O₂ par des processus de combustion à une température supérieure à 1000°C. On en trouve donc dans les cheminées de chaudières et les gaz d'échappement automobile. Il se dilue alors dans l'air et subit de multiples réactions d'oxydoréduction aboutissant au bout de quelques heures à quelques jours à l'acide nitrique HNO₃ qui est éliminé par dissolution dans la pluie (appelé dépôt humide), dans les eaux superficielles ou les sols (appelé dépôt sec). Au cours de ces réactions, on assiste à la conversion de NO en NO₂ ou de NO₂ en NO, suivant les conditions photochimiques locales.

B. Principe (Méthode de Saltzmann)

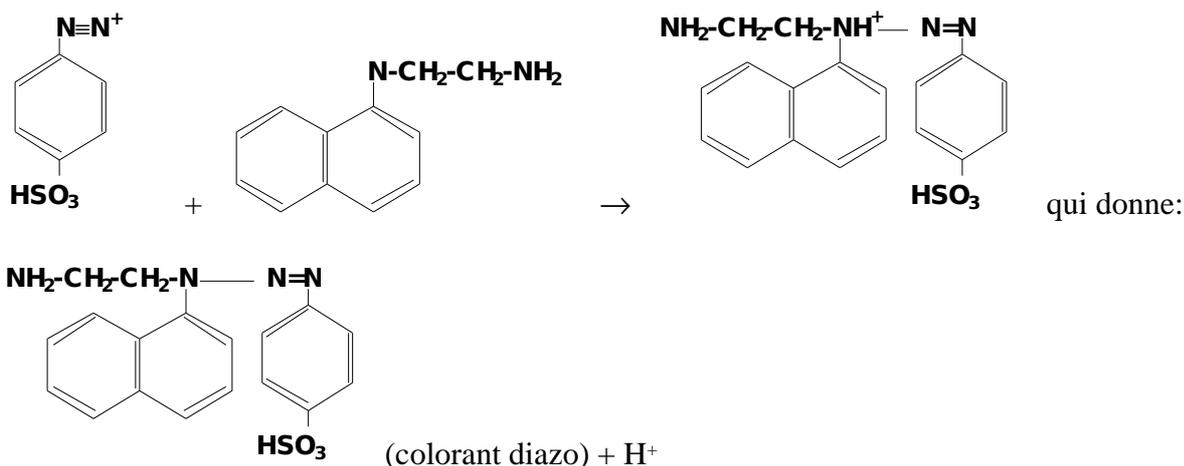
On piège l'oxyde NO₂ dans une solution d'acide acétique dilué contenant de l'acide sulfanilique, et du chlorhydrate de N (1-naphtyl) éthylène diamine. Le dioxyde d'azote forme un diazonium avec l'acide sulfanilique suivant:



puis



Enfin, ce diazonium réagit avec le chlorhydrate de N (1-naphtyl) éthylène diamine pour donner un colorant absorbant à 530 nm. Le chlorhydrate de N (1-naphtyl) éthylène diamine ne se diazote pas.



C. Préparation des réactifs

1. Réactif absorbant (Abs)

On dissout 5g d'acide sulfanilique dans 600 mL d'eau et 140 mL d'acide acétique glacial, ou directement dans 700 mL d'acide acétique à 20%. Lorsque tout est dissout, ajouter 2 mL d'une solution de chlorhydrate de N (1-naphtyl) éthylène diamine à 1% en masse et compléter à 1 L (il

n'est pas toujours nécessaire d'en préparer autant).

2. Réactif oxydant (Ox)

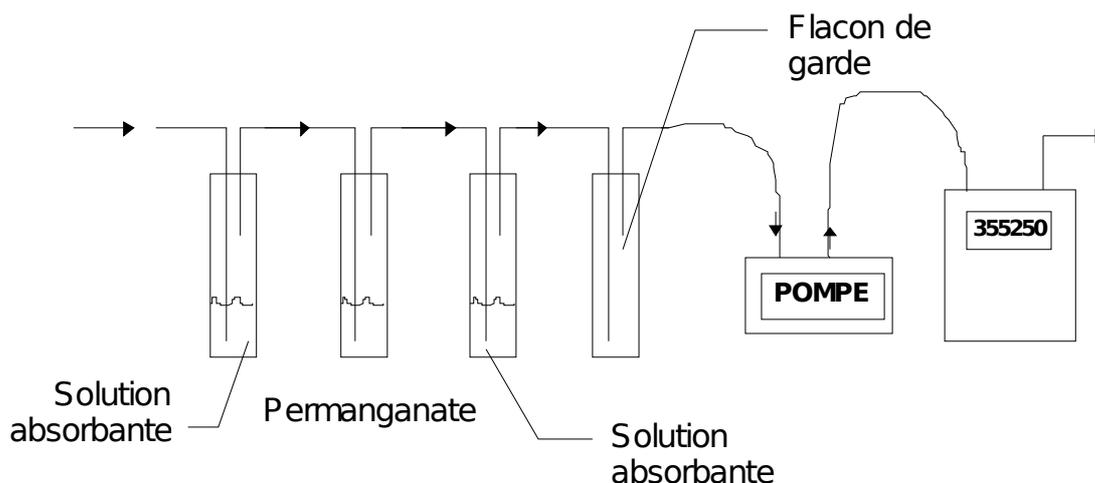
Solution à 2,5 % en masse de permanganate de potassium et d'acide sulfurique.

3. Solution étalon

Solution à 2,76 g.L⁻¹ (4,0 10⁻² mol.L⁻¹) de nitrite de sodium NaNO₂.

D. Mode opératoire

On réalise le montage suivant:



Placer 20 mL de solution absorbante dans chacun des barboteurs en verre à fritté, placer 40 mL de la solution acide de permanganate dans le flacon du milieu. On amènera l'air de l'extérieur avec un tuyau aussi court que possible. On fera passer 200 L d'air pendant ½ heure environ.

Le permanganate oxyde le monoxyde d'azote NO en dioxyde NO₂. On obtient donc dans le premier flacon la quantité de NO₂ et dans le second celle de NO seul puisque NO₂ a été absorbé dans le premier flacon. Pour pouvoir en déduire une concentration, il faut étalonner la mesure de la coloration. Pour cela, on fabrique une gamme d'étalonnage à l'aide de nitrite de sodium:

Dans une fiole jaugée de 100 mL, placer 1 mL de la solution mère de nitrite et compléter avec de l'eau distillée (dilution par 100). Dans 5 fioles jaugées de 25 mL, verser respectivement 0,0; 0,2; 0,4; 0,6 et 0,8 mL de cette solution, et compléter avec le réactif absorbant. On ajustera finement au trait de jauge avec de l'eau distillée (quelques gouttes). Laisser la réaction s'achever pendant 15 mn à température ambiante. Calculer dans chaque fiole la concentration en nitrite de sodium, puis son équivalent en volume de NO₂ gazeux présent dans les 200 L d'air pompés à travers 20 mL de solution, puis son équivalent en ppb (µL de NO₂ par mètre cube d'air), puis pour NO et NO₂ son équivalent en µg.L⁻¹.

NB: si on a pas de fioles de 25 mL, on peut utiliser des fioles de 20 mL sans changer les volumes introduits, ou bien des fioles de 50 mL en doublant la dose.

Si le volume pompé est toujours de 200 L, alors on peut tracer une droite d'étalonnage portant l'absorbance en fonction de la concentration en NO et NO₂ dans l'air. Ceci afin de l'utiliser pour des mesures de routine.

E. Dosage des nitrites dans l'eau de lac ou d'étang

On procède de la même manière que pour l'air, avec l'avantage de supprimer la conversion de NO₂

en nitrite par barbottage. Pour cela, dans une fiole jaugée de 50 mL, rajouter 0.25 g d'acide sulfanillique à environ 35 g d'eau à analyser, puis 7 mL d'acide acétique glacial, puis 0.1 mL du colorant. Compléter au trait de jauge avec l'eau à analyser. Laisser 15 min à température ambiante après avoir bien agité le mélange. Faire un étalonnage avec des solutions contenant des quantités connues de nitrite de sodium préparées avec le même protocole que pour l'air.

Mesurer les teneurs en nitrite de l'eau naturelle prise en surface et au fond de l'étang et de l'eau du robinet. Il faut avoir une bonne mesure de la limite de détection de la méthode. Pour cela, faire 5 blancs avec de l'eau pure. La limite de détection se calcule à partir de l'écart type de la mesure sur les blancs.

En parallèle, mesurer pH et conductivité de l'eau analysée. Quelle est la fraction de la conductivité (donc de la charge ionique) due aux ions nitrite?

IV. DOSAGE DU DIOXYGÈNE DISSOUS DANS L'EAU (MÉTHODE DE WINKLER).

La mesure de la quantité de dioxygène dissous dans l'eau des rivières, l'eau potable, les eaux d'égout ou de rejet industriel est en étroite relation avec les problèmes de pollution car elle permet de déterminer les possibilités de vie dans l'eau d'organismes supérieurs (poissons, invertébrés, algues....).

Nous allons utiliser une méthode de dosage volumétrique proposé par Winkler en 1888.

A. MODE OPÉRATOIRE :

On se propose de doser le dioxygène dissous dans l'eau d'un lac ou d'un étang. Pour limiter autant que possible les variations de volume du système, les réactifs sont ajoutés sous forme solide, les variations de pH sont provoquées par addition de pastilles de soude ou d'acide sulfurique concentré.

1. Remplir d'eau, à ras bord, un erlenmeyer rodé de 250 mL contenant un agitateur magnétique. Le placer dans un cristalliseur pour recueillir les débordements. Introduire dans l'eau 7 pastilles de soude et 2 g de chlorure de manganèse. Boucher rapidement l'erlenmeyer en évitant de maintenir de l'air à l'intérieur. On observe un précipité brun. Agiter environ 30 min.
2. Ouvrir l'erien, verser immédiatement 10 mL l'acide sulfurique concentré, avec une éprouvette graduée (en utilisant des gants) *et en portant des lunettes*, homogénéiser. Ajouter 3 g d'iodure de potassium (que vous aurez pesé à l'avance), homogénéiser, agiter jusqu'à persistance de la seule couleur jaune limpide (couleur du diiode complexé par les ions iodure en I_3^-), le précipité brun disparaît totalement.
3. Dosage volumétrique de l'iode: Prélever, à l'aide d'une burette, 50 mL de la solution que vous verserez dans un bécher de 150 mL. Doser par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ que vous aurez mise dans une burette. Quand la solution devient jaune très pale (et seulement à ce moment là) rajoutez quelques gouttes d'empois d'amidon. La solution devient alors bleu foncé. Le point équivalent sera repéré par la décoloration de la solution. Noter le volume équivalent.

B. Teneur en dioxygène dissous de l'échantillon :

Calculez la teneur en dioxygène dissous de l'échantillon en mol.L^{-1} et en g.L^{-1} , en commençant par l'expression d'une formule littérale où le volume de titrage sera le paramètre principal. Chercher (dans la littérature, sur internet.....) la teneur en dioxygène d'une eau naturelle. Commenter votre résultat.