LP21 – Analyse chimique quantitative

28 novembre 2017

Claire Crousier & Salomé Tallegas

C'est en inter-férant qu'on devient inter-maréchal
Virgile Loilamé

Niveau : L1

Commentaires du jury

? ?

Bibliographie

- ✍ *Des expériences de la famille acide-base*, **Cachau-Herreillat** ⟶ Pour la manip.
- ✍ *culturesciences.chimie.ens.fr*, **mot clé : "incertitude"** ⟶ présentation pédagogique des notions au programme sur les incertitudes.
- ✍ *BUP* , **Hetch** ⟶ pour la méthode de Gran, tous les cas de figure sont détaillés.

Prérequis

- ➢ Réaction acido-basique
- ➢ Notion dosage lycée

Expériences

- ☕ Titrage d'un mélange d'acides (HCl *et* CH_3COOH), suivi par pHmétrie, conductimétrie et

Table des matières

Introduction

L'analyse chimique quantitative est une analyse qui va permettre d'accéder à la valeur d'une grandeur chimique. Une des grandeurs chimique que l'on cherche très souvent à mesurer est la concentration. La détermination des concentrations des espèces dans un système est bien sûr un enjeu scientifique mais c'est aussi un enjeu sociétal majeur car elle permet de contrôler que les seuils de présence des molécules toxiques sont respectés : comme par exemple dans le cas des polluants dans l'eau ou dans l'agroalimentaire.
Au cours de cette leçon nous allons traiter l'exemple du dosage d'un mélange d'acide. Et au travers de cet exemple, nous mettrons en évidence la démarche à suivre pour réaliser la mesure chimique souhaitée, puis nous ferons la distinction entre la valeur mesurée et la valeur vraie et finalement nous verrons comment donner du sens à cette mesure.

1 Elaboration d'un protocole de dosage

1.1 Choix d'une méthode de dosage

1.1.1 Par étalonnage

Principe :

- On a une solution de concentration inconnue c_i
- La concentration de l'espèce en solution peut être reliée à la valeur d'une grandeur physique mesurable
  exemple :
  - si l'espèce est colorée : l'absorbance $A = \epsilon_i \; l \; c_i$ Loi de Beer-Lambert (domaine de validité : faible concentration)
  - si espèce ionique : la conductivité $\sigma = \lambda_i \; c_i$ Loi de Kolraush

Donc si on mesure A ou σ on obtient c_i.

En pratique :

On réalise une courbe d'étalonnage (A *ou* $\sigma = f(c)$) à partir d'une solution contenant la même espèce mais de concentration connue c. Car on ne connait pas le coefficient de proportionnalité. De plus faire plusieurs mesures permet de vérifier qu'on est bien dans le domaine de linéarité et permet de minimiser l'erreur.

On mesure alors A_i ou σ_i de la solution inconnue et grâce à la courbe d'étalonnage on obtient c_i.

REMARQUE : - Méthode non destructive (pas de réaction chimique).
- Nécessite une solution de la même espèce et de concentration connue.
- Forte dépendance à l'appareillage de mesure.

1.1.2 Par titrage

Principe :

- On a une solution de concentration inconnue c_i
- But : faire réagir totalement l'espèce dont on cherche à déterminer la concentration à l'aide d'une réaction chimique dite *réaction support de titrage.*

On verse $V_{solution\ titrante}$ de manière à consommer la totalité de l'espèce à titrer. Les deux réactifs sont alors dans les proportions stoechiométriques : on est à *l'équivalence*.

Exemple : Cas du dosage de HCl par de la soude NaOH

Tableau d'avancement :

	H_3O^+	+	HO^-	→	$2H_2O$
qté de matière	$n_{H_3O^+} - \xi$		$n_{HO^-} - \xi$		*excés*
à l'équivalence	≈ 0		≈ 0		

$$Donc \quad c_{H_3O^+} \; V_{solution} = c_{HO^-} \; V_{eq}$$

Or on connait c_{HO^-} donc on en déduit $c_{H_3O^+}$.

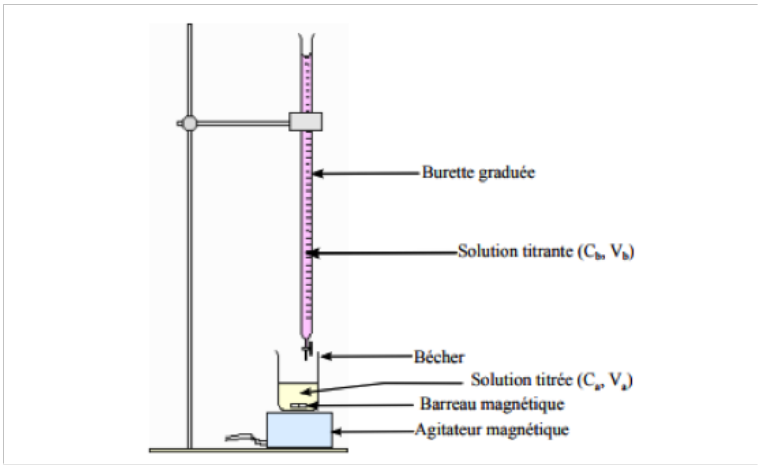

FIGURE 1 – Dispositif expérimental de titrage

En pratique : Comment repérer expérimentalement l'équivalence ?

Entre le moment avant et après l'équivalence, les espèces présentent en solution changent fortement (l'espèce de concentration inconnue a été totalement consommée donc n'est plus présente tandis que l'espèce titrante elle n'est plus consommée donc s'accumule dans le milieu, etc ...)
→ On peut donc s'attendre à une discontinuité dans la variation d'une grandeur physique caractérisant le milieu (ex : pH, conductivité, absorbance ...)
→ Le point repéré par cette discontinuité est appelé *le point de fin de titrage.*

REMARQUE : A priori *équivalence* et *point de fin de titrage* ne sont pas forcément identiques (on parle d'erreur de titrage). On choisira la méthode de titrage de manière à ce que ces deux points soient le plus proche possible.

Conclusion : La réaction support de titrage doit être quantitative, unique, rapide et être accompagnée d'une discontinuité de variation de la grandeur physique mesurée.

1.2 Application au cas du titrage du mélange d'acides HCl et CH_3COOH

1.2.1 Vers quelle méthode de dosage ?

Espèces à doser : CH_3COOH : acide faible de $pK_A = 4,75$ et HCl : acide fort donc se dissocie totalement dans l'eau.

HCl acide plus fort que CH_3COOH donc dosé en premier. De plus $\Delta pK_a > 4$ donc on devrait réaliser le dosage successif des deux acides.

1) Trouver une réaction de titrage :
- acido-basique
- redox
- complexation
- précipitation

2) Déterminer la grandeur chimique mesurée :
- gravimétrique
- volumétrique

3) Si volumétrique, trouver une méthode de suivi :
- pHmétrie
- conductimétrie
- colorimétrie
- potentiométrique

Application : Cas du mélange HCl, CH_3COOH : reaction acide-base quantitative avec HO^- (soude) et on peut envisager un suivi pHmétrique, conductimétrique ou colorimétrique (avec indicateur de pH).

On peut s'orienter vers telle ou telle méthode de suivi de façon théorique mais il faut vérifier expérimentalement si on observe ou non la variation brutale de la grandeur mesurée lorsqu'on est à l'équivalence.

1.2.2 Titrage pHmétrique et conductimétrique du mélange HCl et CH_3COOH

Manip : *Titrage du mélange HCl, CH_3COOH : Des Expériences de la famille acide-base, Cachau-Hereillat p 208*
Protocole :
- Préparer une solution de NaOH à 0,1 mol/L (préférer préparer la solution vous même car le titre d'une solution de soude varie au cours du temps donc si on vous en amène une toute prête il faudra la doser ...
- Préparer une solution HCl à 0,1 mol/L et de CH_3COOH à 0,2 mol/L
- Préparer la solution à doser en mélangeant 5 mL de la solution d'HCl et 5 mL de la solution de CH_3COOH et compléter avec environ 250 mL d'eau
Manip : On réalise le titrage par suivi pHmétrique et conductimétrique simultanément.
Observation : On observe 2 sauts de pH et 2 ruptures de pentes pour la conductimétrie.
Conclusion : Avec les deux méthodes de suivi on observe une discontinuité de variation de la grandeur mesurée.

Réactions de titrage :

$$H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2\ H_2O_{(l)} \quad (1)$$

$$CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \quad (2)$$

On défini x=V

Interprétation du titrage suivi par conductimétrie :

Ion	H_3O^+	HO^-	Cl^-	Na^+	CH_3COO^-
$\lambda_0(mS.m^2/mol)$	34,98	19,92	7,63	5,01	4,09

- $\mathbf{x = 0}$: En solution : H_3O^+ et Cl^- dus à la dissociation de HCl.
- $\mathbf{0 < x < 1}$: Les ions H_3O^+ sont consommés par la réaction de titrage (1) et sont remplacés par Na^+ apporté par la soude (solution titrante) de conductivité molaire beaucoup plus faible donc la conductivité de la solution diminue.
- $\mathbf{1 < x < 2}$: La concentration des ions Na^+ continu d'augmenter + formation des ions CH_3COO^- par la réaction de titrage (2) : donc la conductivité de la solution ré-augmente.
- $\mathbf{x < 2}$: Après la deuxième équivalence, les ions HO^- de forte conductivité molaire ne sont plus consommés donc ils s'accumulent dans le solution ce qui entraine une brusque augmentation de la conductivité.

→ la conductimétrie est une méthode adaptée de suivi pour ce dosage

Détermination de V_{eq1} et V_{eq2} par l'intersection des droites : $V_{eq1} =$ et $V_{eq2} =$
Donc $C_{H_3O^+} =$ et $C_{CH_3COOH} =$

Titrage suivi par pH-métrie :

1^{er} saut de pH faible
$2^{ème}$ saut de pH important

Détermination de V_{eq1} et V_{eq2} par la méthode des tangentes : $V_{eq1} =$ et $V_{eq2} =$
Donc $C_{H_3O^+} =$ et $C_{CH_3COOH} =$

REMARQUE : $2^{ème}$ saut très brutal donc possibilité de faire un dosage colorimétrique avec un indicateur coloré de pH : Phénolphtaléine (zone de virage ? ? ? ?)

REMARQUE : les deux méthodes de titrage ont des sauts à peu près aux mêmes endroits ce qui tendrait à dire que l'erreur de titrage est faible. Car si brusque variation de 2 grandeurs physique, il y a de forte chance que ce soit liée à l'équivalence.

Nous avons utilisés deux méthodes différentes et nous n'obtenons pas les mêmes valeurs, laquelle est la vraie valeur ?

En fait au cours de la manip des petites erreurs s'accumulent (lecture du volume sur la burette, concentration de la solution titrante, appareillage...) et nous éloigne de la valeur que nous voulons mesurer. Nous avons donc besoin de quantifier l'écart entre la mesure et la valeur que l'on cherche à mesurer : c'est pourquoi on introduit la notion d'incertitude qui va caractériser la précision de la mesure

2 Identification et estimation de l'incertitude d'une mesure

2.1 Notion d'incertitude

2.1.1 Définitions

La valeur vraie : c'est la valeur que l'on obtiendrait si la mesure était parfaite.

La mesure n'étant jamais parfaite, il y a toujours une *erreur de mesure* = c'est l'écart entre le résultat de la mesure et la valeur vraie. La valeur vraie est souvent inconnue donc l'erreur aussi !

Soit M = la mesure, *L'incertitude de la mesure* = ΔM, caractérise la dispersion des valeurs qui peut **raisonnablement** être attribuée à la mesure. i.e. que si l'expérimentateur mesure M, il est raisonnable de penser que la vraie valeur appartient à l'intervalle [M-ΔM ; M+ΔM].
L'incertitude est l'outil qui va nous permettre de quantifier l'écart potentiel du résultat à la valeur vraie.

2.1.2 Sources d'incertitudes

Application au cas du titrage de HCl :

Identification des sources d'incertitudes pour le calcul de $c_{H_3O^+}$ *:*

A l'équivalence : $c_{H_3O^+}.V_{HCl} = c_{HO^-}.V_{eq1}$

Donc les sources d'incertitude vont provenir de l'incertitude sur c_{HO^-}, *sur* V_{HCl} *et sur* V_{eq1}.

REMARQUE : il en est de même pour CH_3COOH, il faut remplacer V_{eq1} *par* $V_{eq2} - V_{eq1}$.

Maintenant que nous avons identifiées les sources potentielles d'incertitude encore faut-il faire une estimation correcte de cette incertitude pour que la mesure ait du sens.

2.2 Méthode d'évaluation de l'incertitude-type

2.2.1 Evaluation de type A

Il s'agit d'une méthode statistique d'évaluation de l'incertitude. Elle nécessite la réalisation d'un grand nombre de mesure. Elle est particulièrement intéressante lorsque les sources d'erreurs sont peu connues.
L'estimation la plus correcte de la mesure est la valeur moyenne de la distribution :

$$\overline{m} = \frac{1}{N}\sum m_k \text{ avec } N \text{ le nombre de mesure.}$$

On calcul l'écart-type de la distribution σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N}\sum (m_k - \overline{m})^2}$$

L'écart-type caractérise la dispersion des valeurs autour de la valeur moyenne (on utilise un carré pour que le résultat

ne soit pas nul). Donc plus l'écart-type est faible, plus la dispersion des valeurs est faible i.e. plus l'incertitude est faible. On assimile alors l'incertitude de la mesure à l'écart-type.

$$On\ parle\ alors\ d'incertitude\ type\ = \frac{écart\ type}{\sqrt{m}}$$

Application : Dans le cas des dosages, tel que celui que nous étudions dans cette leçon, l'évaluation de type A serait trop longue à réaliser car il faudrait refaire plusieurs fois le même dosage. Par conséquent, on sera plutôt amené à réaliser en TP une autre méthode d'évaluation : l'évaluation de type B.

REMARQUE : l'évaluation de type A de l'incertitude pourrait être réalisé en TP en rassemblant par exemple les résultas des mesures des différents binômes.

2.2.2 Evaluation de type B

On ne peut pas toujours faire une grande série de mesures, dans ce cas il faut identifier la source de l'erreur et évaluer son incertitude en se basant sur les données constructeur :

- Soit l'incertitude-type est directement fournie.

- Soit c'est l'incertitude $\pm\Delta M$ qui est fournie (i.e. les valeurs extrémales) : on estime alors l'incertitude-type en réalisant une hypothèse sur la loi de distribution des valeurs de l'équipement. On choisit le cas le plus défavorable, i.e. une distribution rectangulaire pour ne pas sous-estimer l'incertitude.

  - Dans le cas d'un appareil de mesure, $l'incertitudetype\ = \frac{\Delta M}{\sqrt{3}}$

  - Dans le cas de la lecture d'une valeur sur une graduation (exemple : burette graduée),
  $l'incertitudetype = \frac{\Delta M}{2\sqrt{3}} = \frac{graduation}{2\sqrt{3}}$. On divise pas 2 pour ne pas surestimer l'incertitude car on considère que l'expérimentateur peut discerner de quel côté de la demi-graduation il se trouve.

Application : *Evaluation des différentes incertitudes-type du titrage de HCl*

- Incertitude sur la concentration de la solution titrante de soude :
  Donnée $M_{soude} = 40\ g/mol$
  On pèse $m_{soude} = 1\ g$ avec une balance dont l'incertitude constructeur est $1.10^{-3}\ g$ donc l'incertitude-type est $\Delta m\ = \frac{1.10^{-3}}{\sqrt{3}} = g$
  On réalise la dissolution dans une fiole jaugée de $Volume = 250\ mL$ dont l'incertitude constructeur est $\pm 0,15\ mL$ donc l'incertitude-type $\Delta V = \frac{0,15}{\sqrt{3}} = mL$

- Incertitude sur le volume de la solution de HCl :
  On prélève le volume de la solution de HCl à l'aide d'une pipette jaugée de $5\ mL$ dont l'incertitude constructeur est $\pm 0,015\ mL$ donc l'incertitude-type $\Delta V_{HCl} = \frac{0,015}{\sqrt{3}} = mL$

- Incertitude sur la lecture du volume à l'équivalence :
  L'incertitude provient de la lecture du volume au niveau de la burette graduée. Il s'agit d'une burette de graduation $0,1\ mL$ donc l'incertitude-type $\Delta V_{eq} = \frac{0,1}{2\sqrt{3}} = mL$

↓ *Comment combine t-on ces incertitudes entre elles ?*

2.3 Incertitude-type composée

2.3.1 Formule de propagation

S'il y a plusieurs sources d'incertitudes indépendantes pour une même mesure, on estime chacune des sources d'incertitude (évaluation type A ou B). La propagation de chaque incertitude à la mesure finale dépend de la relation mathématique qui lie les grandeurs entre elles.
On calcul alors *l'incertitude-type composée* = l'incertitude-type totale de la mesure présentant plusieurs sources d'erreurs.
Pour la calculer, on utilise les formules de propagation des incertitudes suivantes :

$$si\ A = B + C - D\ alors\ \Delta A = \sqrt{(\Delta B)^2 + (\Delta C)^2 + (\Delta D)^2}$$

$$si\ A = \frac{B.C}{D}\ alors\ \Delta A = \sqrt{(\left(\frac{\Delta B}{B}\right))^2 + (\left(\frac{\Delta C}{C}\right))^2 + (\left(\frac{\Delta D}{D}\right))^2}$$

Application : *Evaluation de l'incertitude-type composée de la mesure de* $c_{H_3O^+}$ *:*

A l'équivalence : $c_{H_3O^+} = \frac{c_{HO^-}.V_{eq1}}{V_{HCl}}$ Donc en utilisant les formules de propagation on obtient dans un premier temps $\Delta c_{HO^-} =$ puis finalement $\Delta c_{H_3O^+} =$

2.3.2 Présentation du résultat-chiffres significatifs

On écrit le résultat sous la forme $M\ \pm \Delta M = M\ \pm$ *incertitudetype composée*

Pour l'estimation de la grandeur mesurée M, on prendra comme dernier chiffre significatif celui de même position que celui de l'incertitude.

Application : si on calcul $C_{H_3O^+} = 0,982\ mol/L\ \ avec\ \ \Delta M = 0,02\ mol/L\ \ alors\ \ C_{H_3O^+} = 0,98\ \pm\ 0,02\ mol/L$

→ Une autre contribution à l'incertitude va provenir de la lecture de V_{eq} sur le graphique. Dans le cas de la conductimétrie, plus la rupture de pente sera franche, plus la lecture de V_{eq} sera précise. Dans le cas de la pHmétrie, plus le saut de pH sera important, plus la lecture de V_{eq} sera précise. –> moins précis sur le faible saut de pH !
Donc a priori dans un soucis de précision on privilégierait le dosage par conductimétrie.

↓ *Et si on veut augmenter la précision ?*

3 Exemples de démarche expérimentale permettant de minimiser l'incertitude d'une mesure dans le cas d'un titrage

3.1 Choix expérimentaux

- Choix du matériel

  Il faut choisir le matériel approprié.
  Exemple : la fiole jaugée est calibrée pour avoir un certain volume à l'intérieur de la fiole mais pas pour le volume sortant. Donc il faut utiliser une pipette jaugée pour prélever le volume dans la fiole.
  Et évaluer le degrés de précision que l'on recherche.
  Exemple : Besoin de précision pour C_{soude} mais pas pour mesurer V_{eau}

- Minimiser les manipulations

  A chaque manipulation, on perd du produit.
  Exemple : Il vaut mieux utiliser une pipette jaugée de $5 \pm 0,015\ mL$ plutôt que 2 pipettes de 2±

3.2 Méthode d'analyse des courbes G=f(V) et pH=f(V)

But : augmenter la précision de la détermination graphique de V_{eq}

1ère méthode : augmenter le nombre de point autour de l'équivalence

- Efficace pour améliorer la précision de la méthode de la dérivée utilisée pour déterminer V_{eq} en pHmétrie.
- Inefficace pour la conductimétrie car on a déjà des droites, on observe juste une accumulation des points de mesure autour de V_{eq}.

→ mais ce n'est pas toujours facile de multiplier les points à l'équivalence ...

2ème méthode : Méthode de Gran

C'est une méthode de linéarisation de la courbe potentiomètrique, qui va permettre de déterminer V_{eq} à l'aide des points situés avant ou après l'équivalence.

But : On recherche une fonction affine de $V_{titrante}$ qui va s'annuler pour $V_{titrante} = V_{eq}$.

1er cas : Dosage de H_3O^+ provenant de HCl par HO^- → dosage d'un acide fort par une base forte

	H_3O^+	+	HO^-	→	$2H_2O$
qté de matière	$C_{H_3O^+}V_{H_3O^+}$		0		*excès*
avant l'équivalence	$- C_{HO^-}V_{HO^-}$				

Avant l'équivalence, la solution est une solution d'acide fort donc

$$pH = -log(C_{H_3O^+}) = -log(\frac{c_{H_3O^+}V_{H_3O^+} - C_{HO^-}V_{HO^-}}{V + V_{HO^-}})$$

$$donc \quad (V + V_{HO^-})10^{-pH} = C_{H_3O^+}V_{H_3O^+} - C_{HO^-}V_{HO^-}$$

On trace $(V + V_{HO^-})10^{-pH}$ en fonction de V_{HO^-}.
Cette droite doit couper l'axe des abscisses pour $C_{H_3O^+}V_{H_3O^+} - C_{HO^-}V_{HO^-} = 0$ i.e. la condition d'équivalence donc pour $V_{HO^-} = V_{eq1}$.

Application :

Après l'équivalence 1 :

2ème cas : Dosage de CH_3COOH par HO^- → dosage d'un acide faible par une base forte

	CH_3COOH	+	HO^-	→	CH_3COO^-	+	H_2O
qté de matière	$C_{CH_3COOH}V_{CH_3COOH}$		0		$C_{HO^-}V'_{HO^-}$		*excès*
avant l'équivalence 2	$- C_{HO^-}V'_{HO^-}$						

Attention $V'_{HO^-} = V_{HO^-} - V_{eq1}$ i.e. le volume versé à partir de la 1ère équivalence

Avant l'équivalence, la solution est une solution d'acide faible donc

$$K_A = \frac{C_{H_3O^+}C_{CH_3COO^-}}{C_{CH_3COOH}}$$

En remplaçant on obtient

$$10^{-pH}V'_{HO^-} = K_A(\frac{C_{CH_3COOH}V_{CH_3COOH}}{C_{HO^-}} - V'_{HO^-})$$

On trace $(V'_{HO^-})10^{-pH}$ en fonction de V'_{HO^-}.
Cette droite doit couper l'axe des abscisses pour $V'_{HO^-} = V_{eq2} - V_{eq1}$.
Et sera de coefficient directeur $-K_A$.

Application :

Cette méthode à l'avantage de permettre une détermination plus précise de V_{eq} dans le cas des faibles saut de pH. De plus, il est plus facile de multiplier les points de mesure en dehors de l'équivalence.
Et elle permet d'accéder à la valeur du K_A.

Conclusion : Contrairement à la conductimétrie, il est possible par des méthodes d'analyse d'augmenter la précision de la mesure pHmétrique, ce qui peut-être utile lorsqu'on ne dispose pas d'une méthode de suivi alternative performante comme ici. Par ailleurs, on vient d'établir que le titrage pHmétrique a l'avantage de permettre d'accéder à d'autres valeurs que la concentration, telle que des constantes d'équilibre.

Conclusion

Finalement dans cette leçon, nous avons suivi la démarche d'un expérimentateur en laboratoire qui va :
- Dans un premier temps, rechercher une méthode d'analyse lui permettant d'accéder à la grandeur qu'il souhaite mesurer.
Ici dans le cas particulier d'une analyse par titrage volumétrique, nous avons vu qu'il fallait s'assurer que la réaction de titrage soit : quantitative, unique et rapide, que la discontinuité de la grandeur physique suivie soit détectable et que l'erreur de titrage soit faible.
- Dans un deuxième temps, l'expérimentateur évaluera l'incertitude de la mesure afin de connaître l'intervalle dans lequel se situe la vraie valeur.
- Puis l'expérimentateur pourra chercher à minimiser ou non cette incertitude suivant le degrés de précision recherché.

Au final, si choix il y a, le choix de la méthode d'analyse sera le résultat d'un compromis entre précision, rapidité, coût et toxicité.