

LC31 : Chimie analytique et quantitative, fiabilité

Alexandre Koessler et Rémi de Guiran

Niveau : MPSI

Élément imposé

Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.

Prérequis

- tableau d'avancement et produit de solubilité
- loi de Nernst
- loi de Kohlrausch et conductivité corrigée
- incertitudes de type B, incertitudes sur la verrerie

Expériences

- ☕ Titrage des ions chlorures dans un sérum physiologique
 - par potentiométrie et méthode de Gran
 - par conductimétrie

Références

- [1] Jérôme Baumann, Jérôme Legrand, Régis Calba, and Stéphane Losson. *Physique chimie Tle 2020*. Belin, 2020.
- [2] Danielle Cachau-Herreillat. *Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie*. LMD Chimie fiches pratiques. De Boeck, Bruxelles, 2e édition. édition, 2011.
- [3] Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, and Frédéric Lahitète. *Chimie : tout-en-un PCSI*. J'intègre tout-en-un. Dunod, Paris, 2013.

Plan

1	Présentation du dosage	2
1.1	Equation de titrage	2
1.2	Préparation de la solution titrante	3
2	Titrage par conductimétrie	3
2.1	Principe de la conductimétrie	3
2.2	Présentation de l'expérience	3
2.3	Résultats et importance du choix du volume équivalent	4
2.4	Révision du protocole	4
3	Titrage par potentiométrie	5
3.1	Principe, électrodes et méthode de Gran	5
3.2	Présentation de l'expérience	6
3.3	Résultats et incertitudes	7

But

Connaître les différents titrages exigibles en CPGE. Réaliser des mesures quantitatives et fiables. Réaliser des "contrôles qualité". Donner des résultats avec incertitudes.

Introduction

En sciences expérimentales, il est toujours important de savoir réaliser des mesures fiables et de savoir donner une incertitude cohérente et pas trop surestimée sur le résultat.

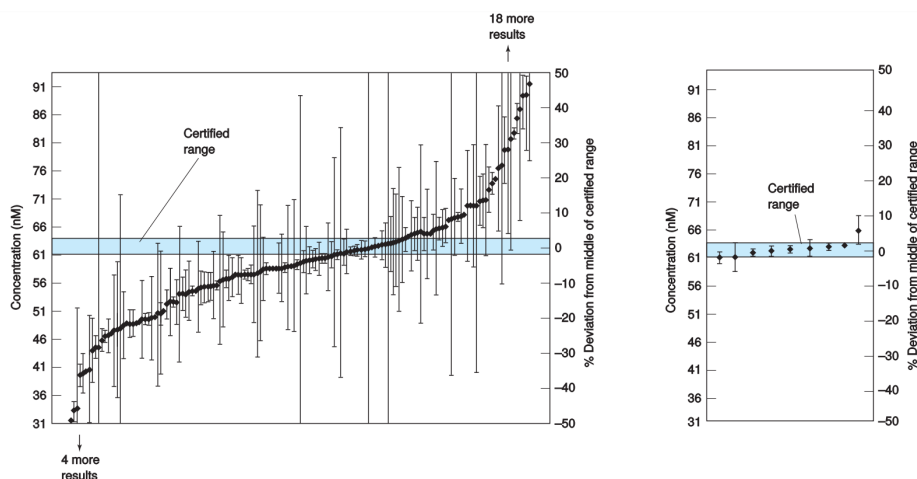


FIGURE 1 – Résultats du dosage du plomb dans de l'eau de rivière. La zone bleutée correspond à la valeur certifiée par une autorité de référence. À gauche, les résultats de 181 laboratoires privés munis de procédures de gestion de la qualité (dont des certifications ISO pour certains d'entre eux). À droite, les résultats fournis par 9 laboratoires de métrologie nationaux. Daniel C. HARRIS, Quantitative chemical analysis 2010, ISBN : 978-1-4292-1815-3.

On va alors décrire dans cette leçon deux méthodes de dosages par titrage qui seront dans notre cas, deux méthodes destructives.

1 Présentation du dosage

On veut titrer une solution de sérum physiologique d'indication sur l'étiquette .09% en titre de chlorure de sodium ce qui correspond à une concentration $c_{m,étiquette} = 9 \text{ g L}^{-1}$.

1.1 Equation de titrage

On va alors titrer les ions chlorure contenues dans cette solution par des ions argent selon l'équation de titrage suivante : $K_{S,1} = 10^{-9.75}$:



Le pK_S associé à cette réaction vaut 9.75 ainsi la constante de réaction dans le sens du titrage vaut :

$$K = \frac{1}{K_S} = 10^{9.75} \gg 10^4 \quad (2)$$

La réaction de titrage est donc bien totale, rapide et quantitative.

1.2 Préparation de la solution titrante

On veut préparer une solution d'environ 0.1 mol L^{-1} en ions argent.

On calcule l'incertitude (par propagation des incertitudes) sur la concentration $c \approx 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ de la solution de nitrate d'argent que l'on a réalisé par dissolution de $\text{AgNO}_{3(s)}$ solide en prenant en compte la pureté $\mathcal{P}$ du solide donnée par le fabricant :

$$c = \frac{\mathcal{P} m_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{Ag}^+} M_{\text{AgNO}_3}} = 9.93 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \quad (3)$$

$$\Delta c = c \sqrt{\left(\frac{\Delta \mathcal{P}}{\mathcal{P}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{\text{AgNO}_3}}{m_{\text{AgNO}_3}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{Ag}^+}}{V_{\text{Ag}^+}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M_{\text{AgNO}_3}}{M_{\text{AgNO}_3}}\right)^2} = 0.02 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \quad (4)$$

On estime les différentes incertitudes par :

- $\mathcal{P} = 99.90 \pm 0.06\%$
- $m_{\text{AgNO}_3} = 1.6686 \pm 0.0003 \text{ g}$ estimé par l'incertitude de la mesure avec la balance
- $V_{\text{Ag}^+} = 100.0 \pm 0.2 \text{ mL}$ estimé par l'incertitude donnée sur la fiole jaugée utilisée
- $M_{\text{AgNO}_3} = 167.8731 \pm 0.0013 \text{ g mol}^{-1}$ tabulé par IUPAC

2 Titrage par conductimétrie

2.1 Principe de la conductimétrie

Le titrage par conductimétrie consiste à suivre la conductivité σ d'une solution en fonction du volume V de solution titrante que l'on ajoute. La conductivité est reliée linéairement aux concentrations des espèces ioniques conductrices par la loi de Kohlrausch [3] :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_{i,eq}^0 c_i \quad (5)$$

où :

- z_i est la charge de l'espèce i
- $\lambda_{i,eq}^0$ est la conductivité ionique molaire équivalente limite
- c_i la concentration de l'espèce i

Enfin, afin d'observer une rupture de pente au volume équivalent et avoir des relations linéaires en fonction du volume V il faut corriger la conductivité comme indiqué dans (6) ou alors se placer dans des conditions expérimentales telles que $V_{\text{tot}} + V \approx V_{\text{tot}}$ où V_{tot} est le volume totale de la solution titrée.

$$\sigma_{\text{corr}} = \sigma \frac{V_{\text{tot}} + V}{V_{\text{tot}}} \quad (6)$$

2.2 Présentation de l'expérience

Expérience

☛ **Titrage des ions chlorures dans un sérum physiologique par conductimétrie - [1]**

Matériel :

- solution de nitrate d'argent, 0.1 mol L^{-1}
- 5 mL de sérum physiologique (concentration en ions chlorures $\sim 9 \text{ g L}^{-1}$)
- conductimètre

On attend un volume équivalent $V_{\text{eq}} \approx 8 \text{ mL}$.

2.3 Résultats et importance du choix du volume équivalent

On calcule ensuite les incertitudes sur le volume $V_0 = 5 \text{ mL}$ de sérum physiologique titré dilué dans un volume $V_{\text{eau}} = 50 \text{ mL}$ afin de bien submerger les électrodes. On note $V_{\text{tot}} = 55 \text{ mL}$ le volume total de la solution titrée. On calcule aussi le volume équivalent $V_{\text{eq}} = 8.05 \text{ mL}$ obtenue par l'intersection des deux pentes de la conductivité corrigée :

$$\Delta V_0 = \frac{0.015}{\sqrt{3}} = 0.009 \text{ mL} \quad (7)$$

$$\Delta V_{\text{tot}} = \sqrt{\left(\frac{U_{\text{pipette}, 5 \text{ mL}}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\text{pipette}, 50 \text{ mL}}}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0.015}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0.05}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.03 \text{ mL} \quad (8)$$

$$\Delta V_{\text{eq}} = \sqrt{(\Delta V_{\text{lecture}})^2 + (\Delta V_{\text{burette}})^2 + (\Delta V_{\text{goutte}})^2 + (\Delta V_{\text{méthode}})^2} = 0.08 \text{ mL} \quad (9)$$

Les incertitudes sur le volume équivalent proviennent de :

- l'incertitude de lecture estimée à une demie graduation sur $\sqrt{3}$: $\Delta V_{\text{lecture}} = (0.05/\sqrt{3}) \text{ mL}$
- l'incertitude instrumentale sur le volume délivré par la burette : $\Delta V_{\text{burette}} = U_{\text{burette}}/\sqrt{3} = (0.05/\sqrt{3}) \text{ mL}$
- l'incertitude d'une goutte délivrée : $\Delta V_{\text{goutte}} = 0.05 \text{ mL}$
- l'incertitude liée à la méthode employée, ici le repérage de la rupture de pente : $\Delta V_{\text{méthode}} = 0.04 \text{ mL}$

On réalise enfin les calculs de la concentration finale en ions chlorures pour ce volume équivalent sur **Gum MC** grâce à la formule suivante et en prenant un intervalle de confiance à 99% :

$$c_m = M_{\text{NaCl}} c_0 = M_{\text{NaCl}} \frac{c V_{\text{eq}}}{V_0} = 9.34 \pm 0.29 \text{ g L}^{-1} \quad (10)$$

On voit alors que la contribution à la variance du volume équivalent est la majoritaire et vaut 93.1%. Intuitivement, grâce à la formule de propagation des incertitudes, on peut diminuer cette contribution en prenant un volume équivalent plus grand.

Remarque

Les burettes faisant souvent 25 mL, on essaye d'avoir un volume équivalent proche de 20 mL.

2.4 Révision du protocole

Expérience

🔥 **Titration des ions chlorures dans un sérum physiologique par conductimétrie - [1]**

Matériel :

- solution de nitrate d'argent, 0.1 mol L^{-1}
- 10 mL de sérum physiologique (concentration en ions chlorures $\sim 9 \text{ g L}^{-1}$)
- conductimètre

On attend un volume équivalent $V_{\text{eq}} \approx 15 \text{ mL}$.

Remarque

On peut faire les titrages par conductimétrie et par potentiométrie en même temps (à condition de prendre un bécher assez large).

On a dans ce cas les paramètres suivant :

$$V_0 = 10.00 \pm 0.01 \text{ mL} \quad (11)$$

$$V_{\text{tot}} = 60.00 \pm 0.03 \text{ mL} \quad (12)$$

$$V_{\text{eq}} = 15.96 \pm 0.07 \text{ mL} \quad (13)$$

Avec Gum MC, on refait de même les calculs d'incertitude et on remarque bien que la contribution à la variance du volume équivalent et de son incertitude associée à baisser et vaut 79.2%. On obtient alors avec un intervalle de confiance à 99% :

$$c_m = 9.26 \pm 0.12 \text{ g L}^{-1} \quad (14)$$

On remarque aussi que l'incertitude sur le résultat final à diminuer. On peut alors, dans ces conditions, accorder une importance moindre à la précision à avoir sur le volume équivalent.

Transition

On a donc vu l'importance d'avoir un volume équivalent assez élevé afin de minimiser son incertitude relative. On va donc utiliser cette observation pour le titrage par potentiométrie qui constitue une autre méthode de détermination d'une concentration.

3 Titrage par potentiométrie

3.1 Principe, électrodes et méthode de Gran

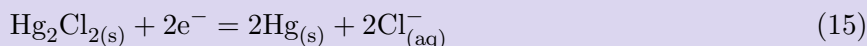
Le titrage par potentiométrie consiste à suivre le potentiel E de la solution en fonction du volume V de solution titrante ajouté. Pour ce faire, on doit utiliser deux électrodes :

- une électrode de référence au calomel saturé (ou ECS) de potentiel de référence $E_{\text{ref}} = 0.246 \text{ V}$ par rapport à l'électrode normale à hydrogène et à température ambiante
- une électrode d'argent associé au couple $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}$ et de potentiel standard $E_1^\circ = 0.7996 \text{ V}$

Remarque

Rappel sur l'ECS :

Couple d'oxydo-réduction :



Equation de Nernst associé :

$$E_{\text{ref}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + \frac{RT}{2F} \ln(K_S(\text{KCl})) \quad (16)$$

avec $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0.271 \text{ V}$ et $K_S(\text{KCl}) = 7.0$

Le volume équivalent va alors être repéré par un saut de potentiel, que l'on peut quantifier par le maximum de la courbe dérivée ou par une méthode des tangentes.

Remarque

La méthode de la dérivée ne fonctionne bien que si l'on a une bonne résolution surtout dans la zone du saut et que si le saut est assez prononcé. La méthode des tangentes, quant à elle, ne fonctionne bien que si la courbe $E = f(V)$ est bien symétrique.

Dans le cas de notre réaction de titrage (1), la courbe $E = f(V)$ possède un saut peu prononcé. Pour palier à ces problèmes, il peut être alors utile de linéariser les expressions de $E = f(V)$ par la méthode de Gran. On peut (si on a le temps) remonter les expressions suivantes en s'aidant d'un tableau d'avancement.

$$\text{Pour } V < V_{\text{eq}} : E(V) = E^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(K_{S,1} \frac{c^0}{c} \frac{V_{\text{tot}} + V}{V_{\text{eq}} - V} \right) \quad (17)$$

$$\text{Pour } V = V_{\text{eq}} : E(V) = E^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\sqrt{K_{S,1}} \right) \quad (18)$$

$$\text{Pour } V > V_{\text{eq}} : E(V) = E^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{c}{c^0} \frac{V - V_{\text{eq}}}{V_{\text{tot}} + V} \right) \quad (19)$$

On a noté c la concentration de la solution de nitrate d'argent utilisé et V_0 le volume initial de la solution titrée. Et on a $E^\circ = E_1^\circ - E_{\text{ref}}$ (il est seulement intéressant de faire attention à ces potentiels si veut obtenir des informations des coefficients des droites Y_1 et Y_2 , on peut très bien tracer ces droites avec $E^\circ = 0$ et obtenir le même volume équivalent).

On va alors plutôt tracer les fonctions suivantes en fonction du volume versé V :

$$\text{Pour } V < V_{\text{eq}} : Y_1 = (V_{\text{tot}} + V) 10^{-A} \quad (20)$$

$$\text{Pour } V > V_{\text{eq}} : Y_2 = (V_{\text{tot}} + V) 10^A \quad (21)$$

$$\text{avec } A = \frac{(E - E^\circ)\mathcal{F}}{RT \ln(10)} \quad (22)$$

On a, en effet, bien linéariser les expressions de $E = f(V)$ car d'après les équations (17) et (19), on a :

$$Y_1 = \frac{1}{K_{S,1}} \frac{c}{c^0} (V_{\text{eq}} - V) \quad (23)$$

$$Y_2 = \frac{c}{c^0} (V - V_{\text{eq}}) \quad (24)$$

On peut vérifier (si on a fait attention de prendre les bons potentiels de référence) que le coefficient directeur de Y_2 redonne c (on a bien $a_2 \approx 0.1$). Enfin, à partir du coefficient directeur a_1 de Y_1 on peut avoir une estimation du pK_S de AgCl :

$$pK_{S,1} = -\log \left(\frac{c}{a_2 c^0} \right) \approx -\log \left(\frac{0.1}{4.5 \times 10^8} \right) \approx 9.7 \quad (25)$$

3.2 Présentation de l'expérience

Expérience

☕ **Titration des ions chlorures dans un sérum physiologique par potentiométrie** - [2] p.310

Matériel :

- solution de nitrate d'argent, 0.1 mol L^{-1}
- 10 mL de sérum physiologique (concentration en ions chlorures $\sim 9 \text{ g L}^{-1}$)
- potentiomètre muni d'une ECS (et allonge en solution saturée de NH_4NO_3 ou KNO_3) et d'une électrode d'argent

Attention

Il faut bien rajouter une allonge à l'ECS constituée d'une solution saturée d'ions nitrates ce qui empêchera aux ions argents titrants de réagir avec les ions chlorures et de former un précipité et empêchera aussi aux ions chlorures contenue dans l'ECS de se solubiliser.

On attend un volume équivalent $V_{\text{eq}} \approx 15 \text{ mL}$.

3.3 Résultats et incertitudes

On a dans ce cas les mêmes V_0 et V_{tot} que pour l'expérience précédente (on a fait les titrages en même temps). Et par la méthode de Gran, on obtient :

$$V_{\text{eq}} = 15.82 \pm 0.14 \text{ mL} \quad (26)$$

On réalise les mêmes calculs avec propagation des incertitudes puis avec Gum MC et on obtient avec un intervalle de confiance à 99% :

$$c_{m,\text{exp}} = 9.18 \pm 0.22 \text{ g L}^{-1} \quad (27)$$

Enfin, on peut calculer le z -score du résultat obtenu :

$$z = \frac{|c_{m,\text{exp}} - c_{m,\text{étiquette}}|}{\Delta c_{m,\text{exp}}} = \frac{|9.18 - 9|}{0.22} = 0.82 < 2 \quad (28)$$

Conclusion

On a vu dans cette leçon l'importance de la méthode expérimentale sur la fiabilité d'un résultat quantitatif sur une concentration. De plus, on a vu deux méthodes de dosage par titrage destructives. Il peut alors être intéressant dans le cas de dosage d'ions chlorure de réaliser un dosage par étalonnage à l'aide d'une électrode indicatrice en AgCl.

Compléments

Questions

- **Quelle différence entre un titrage et un dosage ?** Dosage : détermination générale de la concentration. Titrage : cas particulier par destruction de l'espèce.
- **Pourquoi pas de dosage par étalonnage ?** Plus simple ici : possibilité de faire plusieurs expériences d'un coup.
- **Distinction entre équivalence et point d'équivalence ?** Equivalence : théorique, stoechiométrie. Point de fin de titrage : expérimental.
- **Ca veut dire quoi fiabilité ?** Le résultat est le même dans différentes conditions ou en répétant l'expérience.
- **Synonyme de fiabilité/fidélité ? Distinction entre ça et justesse ?** Justesse : on tourne autour de la bonne valeur, avec potentiellement une grande dispersion. Fiabilité : on a des valeurs très proches les unes des autres, mais potentiellement un biais.
- **Illustration ?** Avec des cibles. Reprendre le schéma de la leçon de Maud.
- **Equation de titrage donnée plus haut. Quelles différences entre mettre une flèche simple/-double et un égal ?** égal : bilan mathématique, traduit une conservation. Flèche : sens de réaction, seulement si réaction totale. Double flèche : réaction équilibrée.
- **Quid du 10^4 ?** Critère qui fait consensus pour déterminer une réaction totale.
- **On peut avoir une réaction totale avec une plus faible constante d'équilibre ?** En déplaçant l'équilibre, par consommation de produits. (Rupture d'équilibre, pas déplacement, car on n'atteint pas l'équilibre.) Exemple du Dean-Stark pour l'acétalisation.
- **Caractéristiques d'une réaction de titrage : "rapide, quantitative et totale". Quelle différence entre quantitative et totale ?** Plutôt rapide, quantitative=totale et unique.

- **Rapide ?** On atteint l'équilibre vite par rapport au temps de prise de mesure. Max de l'ordre de la seconde.
- **Rapide par rapport à quoi ?** Aux intervalles de versement. NON, rapide par rapport au temps de réponse du détecteur utilisé.
- **Quand on approche de l'équivalence, les appareils ont du mal à se stabiliser. Pourquoi ?** Les concentrations sont plus faibles, donc de l'ordre des fluctuations. Puis les réactions se font plus lentement puisque les concentrations sont plus faibles.
- **Elève : "vous dites que le titrage est rapide mais on a mis une heure à le faire".** La réaction est rapide à chaque fois qu'on ajoute du réactif titrant, mais on fait de nombreuses pauses pour prendre des points de mesure.
- **Relation à l'équivalence. Est-ce qu'on passe par un tableau d'avancement ? Quels risques pédagogiques ?** On est à un point où il y a peu de tout, donc on ne peut pas négliger (ε) les espèces censées être consommées rapidement. Risque pédagogique : c'est souvent difficile à le faire clairement (je me suis embrouillé alors que je l'avais déjà fait) idem pour retrouver les relations $E(V)$.
- **Donc $\xi_{\max} = \xi_{\text{eq}}$?** Non, on parle bien dans un cas de l'avancement après chaque ajout et dans l'autre de l'avancement après avoir consommé toute l'espèce à titrer.
- **Si l'espèce à titrer ne réagit pas en redox, comment on contourne le problème ?**
- **Si on n'a pas une réaction de titrage rapide ?** Titrage en retour avec une réaction rapide, unique, totale.
- **Oxydants classiques à utiliser en titrage ?** Eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène), bétadine (diode, oxydant couplé au iodure), dakin (permanganate).
- **Problème avec ces oxydants ? Réaction avec l'eau ?** Potentiel standard du permanganate : $1.54V$. H_2/H^+ à $0V$ et H_2O/O_2 à $1.23V$. Réaction permanganate/eau pour donner du dioxygène.
- **Alors pourquoi on utilise du permanganate ?** Réaction pas totale. On calcule la constante d'équilibre avec Nernst. Vérifier la cinétique de la réaction (a priori c'est lent).
- **Comment ça marche un conductimètre ?** Calcul de la conductance entre deux plaques. On obtient une conductance divisée par la surface des plaques. Etalonnage car, même si on a la constante de cellule, la conductivité dépend de la température et la constante de cellule dépend de l'usure et la propreté de la cellule.
- **Quelle(s) solution(s) pour étalonner ?** Une seule solution. Chercher sa nature.
- **Et pour un pH-mètre ?** On a besoin de 2 solutions car $E = a + b\text{pH}$.
- **Loi de Kohlrausch. Que représente λ ?** Conductivité molaire de l'espèce.
- **Quid du z_i ?** Souvent incluse dans λ . Ici on a la conductivité molaire équivalente.
- **De quoi dépend λ ?** De la température et on suppose que ça ne dépend pas de la concentration. Après, c'est tabulé à dilution infinie. C'est une source d'erreur.
- **Quel type de courant entre les 2 plaques ?** AC, parce qu'avec un DC on fait une électrolyse. On prend un courant à haute fréquence pour limiter l'électrolyse. (Basses fréquences équivalent courant continu, ou éventuellement effets capacitifs).
- **Incertitudes plus grandes à différents endroits d'une des courbes tracées. Pourquoi ?** L'échelle log fait augmenter les incertitudes sur certaines zones.

- **Est-ce qu'on peut/doit utiliser les réseaux sociaux pour communiquer avec ses élèves ?**
Possible mais ne permet pas de bien séparer la vie pro de la vie perso. Avantages malgré tout pendant le confinement avec discord. Mais à limiter à une messagerie. Dans les compétences du collège, il y a la capacité à communiquer sur internet, sur des plateformes collaboratives. Ça permet d'apprendre à les utiliser. On ne crée pas un compte comme ça : vérifier les conditions d'utilisation, diffusion en privé, modérer le réseau, déclaration à la CNIL... Attention aux droits à l'image. Vidéo Youtube : il faut vérifier que la vidéo est en creative com et citer les sources.

Commentaires

- C'est bien d'avoir autant de calcul d'incertitudes. Par contre on ne voit pas beaucoup de dosages. C'est un parti pris. Il faut souligner et défendre les limites de sa présentation. Dire ce qu'on pourrait ajouter, évoquer les autres sortes de titrage...
- Autre plan possible : méthodes physiques puis méthodes chimiques.
- n.b. dosage par étalonnage déjà vu plus tôt au lycée. Mais on peut toujours en trouver à n'importe quel niveau. Ex : complexométrie du cuivre.
- C'est bien d'avoir fait Gran, mais ça manque un peu de pédagogie. Ok, il y a des prérequis, mais ne pas hésiter à expliquer un peu plus. D'après les rapports, le jury a l'air de vouloir un peu plus de pédagogie.
- Nitrate d'argent : mettre les gants
- Pour les incertitudes : noter u (incertitude-type) et U (élargie), mais pas de Δ
- Pédagogie : faire estimer la courbe de conductimétrie avant de la réaliser expérimentalement : on veut savoir où on va !
- Rappeler quand même la relation d'équivalence.
- Pertinence de la correction de la conductivité discutable. Grand volume d'eau, ça marche bien.