

LC06 – Chimie analytique quantitative et fiabilité

12 juin 2022

Guillaume Deplus & Maud Viallet

Niveau

Première STL spécialité SPCL ([Programme](#))

Bibliographie

- Des expériences de la famille Réd-Ox, Danielle Cachau-Herreillat, éd. de boeck. [?]
- L'épreuve de travaux pratiques de chimie à l'oral des concours ENS, PC - PC* - BCPST, éd. Ellipse.
- Cultures sciences chimie, Estimation de l'incertitude de mesure lors d'un dosage en chimie
- Espèces colorées en solution, 1ère Physique chimie générale, Le Livre Scolaire.
- Valider : Précision et incertitude, 2nde physique chimie générale, Le Livre Scolaire.
- Régression linéaire et incertitudes expérimentales, BUP 796 [?]

Prérequis

- Titrage des couples acides/bases
- Notion de pH
- Loi de Beer Lambert
- Dilution

Remarque

Il s'avère qu'il serait plus intéressant de placer les incertitudes dans les pré-requis pour pouvoir faire une leçon sur uniquement le dosage par étalonnage ou le titrage acide-base. Cela permet d'aller plus en profondeur dans une des thématiques plutôt que de tout survoler.

Expériences

- ☞ Dosage par étalonnage de l'eau de Dakin
- ☞ Titrage d'une solution de Destop

Table des matières

1	Introduction	3
2	Dosage d'une solution colorée	3
2.1	Loi de Beer-Lambert	3
2.2	Application : eau de Dakin	3

3	Dosage d'un couple acide/base	4
3.1	Principe et rappels	4
3.2	Application au titrage de la solution de Destop	4
4	Validité des résultats	5
4.1	Sources d'incertitude	5
4.2	Incertitude de type B	6
4.3	Incertitude de type A	7
5	Questions	7
6	Commentaires	8

1 Introduction

But

L'objectif de ce cours est d'être capable de mesurer la concentration d'une solution inconnue à l'aide de deux méthodes d'analyse : le dosage par étalonnage et le titrage d'une base forte par un acide fort. On introduit ici les notions d'incertitudes. A la fin de cette séance, les élèves sont capables d'estimer les erreurs introduits par les mesures et les manipulations dans l'optique d'un prochain TP.

Mise en contexte : quel est l'intérêt ? Dans la vie courante :

- Doliprane et surdosage
- carence en vitamine C

Doliprane risque de surdosage - carence de vitamine C

2 Dosage d'une solution colorée

2.1 Loi de Beer-Lambert

Elle s'écrit :

$$A = \sum_i k_i C_i \quad (1)$$

avec C_i la concentration de l'espèce i (en mol.L^{-1} et k_i le coefficient d'absorbance (en L.mol^{-1}). En connaissant une courbe étalon pour une unique espèce (relation linéaire entre absorbance et concentration), on peut, moyennant une mesure d'absorbance, remonter à la concentration en espèce colorée. **Attention**, pour ça il ne faut alors qu'une unique espèce qui absorbe à la longueur d'onde considérée.

Remarque

Au programme STL spécialité SPCL, la notion de coefficient d'extinction molaire n'est pas au programme. Le coefficient ϵ_{il} est remplacé par k_i comme on peut le remarquer dans la loi de Beer Lambert ci-dessus.

2.2 Application : eau de Dakin

Elle contient du MnO_4^- dont on veut connaître la concentration. Son maximum d'absorbance est dans le vert à $\lambda = 527 \text{ nm}$.

Pour réaliser la droite étalon, il faut préparer une échelle de teinte de solutions de permanganate *i.e.* à différentes concentrations. Pour savoir dans quelle gamme de couleur on prépare les différentes solutions filles, on fait en sorte d'avoir un ordre de grandeur de plus et de moins que la concentration attendue (celle indiquée sur la bouteille commerciale). Dans notre cas, l'eau de Dakin est indiquée avec une concentration égale à $6,33 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Dosage par étalonnage de l'eau de Dakin

Il y a trois étapes pour préparer cette expérience :

- Préparation de la solution de permanganate de potassium. On pèse des cristaux de permanganate de potassium ($m = 0.04 \text{ g}$ environ exactement) que l'on dilue dans une fiole de 250 mL .
- Préparation des solutions filles : 6 fioles jaugées de 50 mL , on prélève à l'aide d'une burette le volume de solution mère souhaitée que l'on dilue ($8.2 \cdot 10^{-6}$, $1.6 \cdot 10^{-5}$, $4.1 \cdot 10^{-5}$, $8.2 \cdot 10^{-5}$, $1.0 \cdot 10^{-4}$, $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)
- On réalise les mesures d'absorbance.

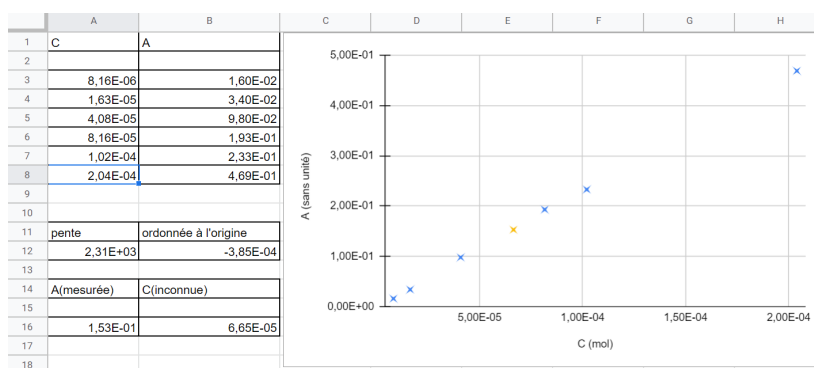


FIGURE 1 – Capture d'écran de la résolution à l'aide d'un tableur (en bleu, les points de référence de la droite étalon et en jaune la mesure de la solution inconnue).

Attention

Il faut bien faire le blanc avant les mesures. Il faut également toujours utiliser la même cuve que celle du blanc. Dans le cas contraire, on ajoute des incertitudes à cause des propriétés de la cuve qui diffèrent. On rince à chaque fois la cuve avec de l'eau distillée et avec la solution que l'on mesure par la suite. Il vaut mieux commencer avec les solutions les moins diluées pour limiter les erreurs sur les concentrations avec les traces qui restent dans la cuve.

On trouve une valeur d'absorbance de $A = 0.153$ pour la solution d'eau de Dakin. En reportant sur la courbe via le script python, on trouve une valeur de concentration de 6.650^{-5} mol/L (on utilise le fit linéaire via la loi de Beer-Lambert). À comparer à la valeur donnée par le constructeur de 6.310^{-5} mol/L.

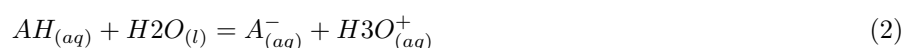
Remarque

Le programme de première STL spécialité SPCL mentionne l'utilisation d'un tableur.

3 Dosage d'un couple acide/base

3.1 Principe et rappels

Le principe général s'écrit :



Avec le pH défini comme :

$$pH := -\log \frac{[H_3O^+]}{C^o} \quad (3)$$

3.2 Application au titrage de la solution de Destop

On rappelle la réaction de titrage :



Titration colorimétrique

On titre une solution diluée de Destop (diluée 10 fois) à l'aide d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L. On utilise le bleu de bromothymol comme indicateur coloré. Ce dernier passe du bleu en solution basique au jaune en solution acide (pKa de 7.1). On ne met que quelques gouttes pour ne pas modifier l'équivalence.

À l'équivalence, on a la relation :

$$C_{\text{dosé}} V_{\text{ini}} = C V_{\text{eq}} \quad (5)$$

On trouve un volume équivalent de 9,4 mL ce qui avec la relation du dessus donne une concentration inconnue de base de 1,88 mol/L.

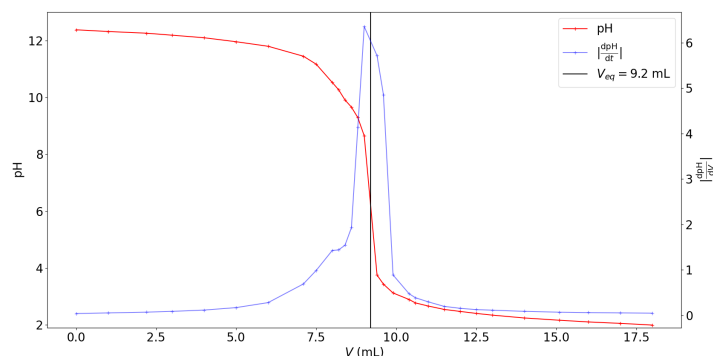


FIGURE 2 – Courbe de dosage du Destop diluée par une solution d'acide chlorydrique (rouge) et la valeur absolue de la dérivée du pH (bleu).

Titrage pH-métrique :

La courbe indique un volume équivalent de 9,2 mL, par le même calcul que précédemment on trouve une concentration $C_{in} = 1,84 \text{ mol/L}$. On compare les résultats obtenus par les deux méthodes, on obtient pas exactement le même volume équivalent ce qui se traduit par une concentration finale différente pour la même solution.

Attention

Le volume équivalent déterminé à l'aide de la méthode de la dérivée ne correspond pas forcément au maximum de la dérivée puisque ce dernier est déterminé par le nombre de point pris au niveau du saut de pH. De même, pour l'évaluation de l'incertitude sur le volume équivalent à l'aide cette méthode ne peut pas être pris par la largeur à mi hauteur puisque elle aussi est très fortement modifiée par le nombre de points pris à l'équivalence. Le plus raisonnable reste donc encore une estimation "à la main" qui dépend certes de l'appréciation de l'expérimentateur, mais sera plus représentative. On met donc ici en exergue la capacité d'**estimation** des incertitudes dont les élèves doivent savoir faire preuve.

Transition

Ceci met en exergue le problème qui est soulevé par la détermination d'un volume équivalent : il faut préciser les incertitudes pour pouvoir comparer la précision et le résultat donné par deux méthodes différentes.

4 Validité des résultats

But

- Identifier les sources d'erreur ;
- Estimer quantitativement les erreurs commises à l'aide des expressions données ;
- Présenter un résultat avec des incertitudes ;
- Distinguer incertitudes de type A et incertitude de type B ;
- Différencier les notions de justesse et de fidélité.

4.1 Sources d'incertitude

Il y a trois catégories en matière de sources d'incertitude :

- Le milieu : Pression, température
- L'expérimentateur : erreurs de lecture, méthodes proposées
- Les instruments : verrerie, pH-mètre ici.

Il faut savoir faire la distinction entre justesse et fidélité :

- **Fidélité** : mesures avec une faible dispersion statistique (écart-type faible) mais la distribution n'est pas nécessairement centrée sur la "valeur vraie" ;
- **Justesse** : valeur moyenne des résultats qui est égale à la "vraie" valeur (à laquelle on n'a pas accès par ailleurs) mais la distribution est très dispersée.

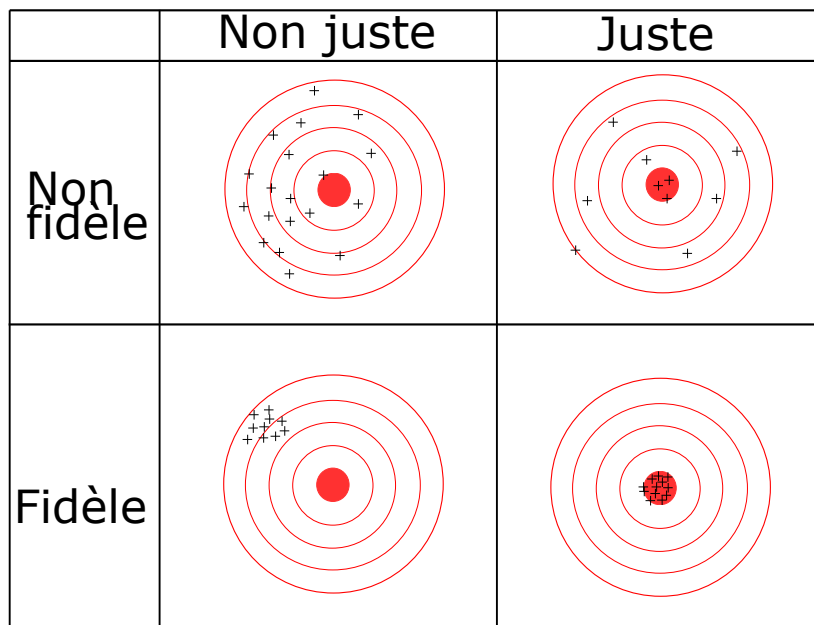


FIGURE 3 – Différence entre fidélité et justesse.

4.2 Incertitude de type B

But

On évalue ici la valeur de l'incertitude de détermination du volume équivalent. Il s'agit de la seule valeur qui change en fonction de la méthode utilisée.

Pour déterminer l'incertitude sur le volume équivalent pour la méthode de la dérivée on peut prendre comme convention la largeur à mi-hauteur de la dérivée du pH, très piquée autour de V_{eq} . Pour déterminer les incertitudes, on a la formule de propagation qui s'écrit ici :

$$U(C_{dosé}) = C_{dosé} \sqrt{\left(\frac{U(V_{ini})}{V_{ini}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{U(C)}{C}\right)^2} \quad (6)$$

Remarque

Il peut s'avérer que l'incertitude sur le volume équivalent déterminé par la largeur à mi-hauteur s'avère être surestimé dans le cas où le pic est trop large. Dans ce cas, il faut estimer cette incertitude par observation de l'allure de la courbe et de sa dérivée.

On peut aussi réaliser une deuxième formule de propagation des incertitudes pour prendre en compte la dilution qui donne :

$$C_{inc} = \frac{V_f}{V_{pr}} C_{dosé} \quad (7)$$

avec V_f le volume de la fiole jaugée utilisée pour la dilution et V_{pr} le volume prélevé de la solution non diluée. Ceci donne deux résultats pour la méthode colorimétrique et pH-métrique :

- $C_{inc}^{pH} = 1.8 \pm 0.1 \text{ M}$

- $C_{\text{inc}}^C = 1.84 \pm 0.02 \text{ M}$

Transition

On a établi les incertitudes pour deux méthodes différentes dans le cas où l'on réalise une unique fois l'expérience. On peut se demander maintenant comment on pourrait réduire les incertitudes si l'on réalisait la même expérience plusieurs fois dans les mêmes conditions.

4.3 Incertitude de type A

Les incertitudes de type A reposent sur une approche statistique des expériences. Le but de cette approche est de réduire l'impact des erreurs aléatoires commises lors de la manipulation (erreur dans la dilution, erreur sur la lecture de la burette, etc). Pour cela, on répète dans les mêmes conditions (même verrerie, même conditions pression/température, etc) le dosage de la solution de Destop. On répète une dizaine de fois le titrage colorimétrique de la solution diluée de Destop.

De ces expériences, on est en mesure de déterminer le volume équivalent du titrage en calculant la moyenne des volumes obtenus. On trouve alors $V_{eq} = 9,39 \text{ mL}$. Il ne reste plus qu'à déterminer les incertitudes liées à cette mesure. L'incertitude type de cette mesure est donnée à l'aide de l'écart-type de la série statistique *i.e.* $U(V_{eq}) = \sigma/\sqrt{N}$, où N est le nombre d'expériences. On rappelle l'expression de l'écart-type :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (8)$$

Une fois l'incertitude sur le volume équivalent calculée, on procède au même raisonnement que pour les incertitudes de type B en utilisant la formule de propagation des incertitudes. Dans notre cas, on obtient $U(V_{eq}) = 0,02 \text{ mL}$ qui nous permet d'en déduire la concentration de la solution de Destop $C_{in}^A = 1,878 \pm 0,007 \text{ mol/L}$.

Conclusion

Ce qui est important dans cette leçon est d'insister sur l'identification des sources d'erreur prépondérantes dans le but de réduire leurs impacts dans la manipulation, si possible. Dans notre cas, les incertitudes sont majoritairement dirigées par l'incertitude sur le volume équivalent.

5 Questions

- Une source d'erreur systématique ? exemples ? *Mauvais étalonnage du pH-mètre*
- Est-ce que ça aurait une influence sur la mesure du volume équivalent ? *si l'erreur est uniforme pour tous les pH, ça ne pose pas de problèmes directs pour V_{eq} , par contre on ne pourra pas déterminer de pK_a , à la demi-équivalence par exemple*
- Dans quelle gamme de pH le pH-mètre est-il viable ?
- Niveau prépa ? que dire ? *Plus de contenu à connaître par coeur*
- Dilution des solutions ? Utiliser une solution ménagère ? *C'est différent chez soi car il n'y a pas l'école et c'est sa propre responsabilité qui est mise en jeu.*
- Comment trouve-t-on 9.39 mL ? Et comment justifie-t-on ceci ?
- Un étudiant vous dit que tout ce qu'on fait en sciences est fait d'erreurs donc on ne peut y faire confiance, comment réagir ? *Lui parler des objets de la vie courante ? Genre les avions qui volent sans accident.*
- Pour un nouveau type de mesure, comment prédire si notre appareil va donner quelque chose de juste ou fiable ? *Fiabilité - on regarde la dispersion des incertitudes. Justesse - il faut comparer ces mesures avec des mesures d'autres grandeurs pour voir si tout est cohérent ou s'il n'y a pas un biais commun à toutes les mesures.*
- Titrage pH-métrique avec les ions HO^- . Utilisation du pH-mètre pour directement déterminer la concentration en HO^- ? *Le pH-mètre mesure le pH à ± 0.05 ce qui donne en réalité une incertitude de 11% sur la mesure de concentration. C'est ce qui explique pourquoi on réalise un titrage pour déterminer la concentration des solutions et pas seulement une mesure de pH.*

- Pourquoi diviser par $n-1$ et pas n quand on calcule l'écart type? *c'est une histoire d'estimateur de l'écart-type quand on considère les x_i comme des réalisations d'une variable aléatoire.*
- Pourquoi montrer cette formule de moyenne et d'écart-type qui fait "peur"? *Par soucis de compacité de l'expression.*
- Les élèves sont-ils attendus d'utiliser ces expressions de moyenne et d'écart-type? *Il y a des fonctions sur calculatrice pour les appliquer.*
- Pourquoi ne pas définir les incertitudes au début? *le but était d'orienter la leçon sur les méthodes **quantitatives** de mesure de grandeurs en chimie plutôt que de ne parler que d'incertitudes qui sont assez rébarbatives. L'idée était de motiver.*
- Un code python est-il au programme pour les élèves? *Les élèves sont supposés savoir utiliser des ressources informatiques, notamment des programmes donc il serait intéressant de parler de ça en amont. En fait, en STL, on ne demande pas ça... On va demander aux élèves de se servir plutôt d'un tableur. Ce qui n'est pas le cas par contre pour les filières générales : python OK.*
- Quand sait-on que le résultat est juste ou fidèle? *Pour une erreur systématique dont on n'a pas connaissance, on répète les mêmes mesures - comparer avec des références, grandeurs tabulées, peut-être (pH mètre, solutions tampon...). Pour ce qui est de la fidélité, en répétant la mesure plusieurs fois et en déterminant les incertitudes élargies à l'aide des coefficients de Student.*
- **Valeurs de la république** : L'article 3 de la charte de la laïcité stipule que l'on est libre de croire ou ne pas croire? Que faire si un élève dit qu'il ne croit pas à vos cours? *Lui demander ce qui le bloque vis-à-vis de la science? Concepts théoriques, sous-tend peut être des problèmes connexes vis-à-vis de l'école et des cours de manière plus générale. Lui demander ce à quoi il croît. Mais aussi pourquoi il ne croît pas.*
- A t-on toujours $\text{pH} = \text{pKa}$ à la demi équivalence? *Pour un acide faible "sympathique" pKa entre 4 et 10. De plus, cela ne marche que pour un unique couple acide/base titré.*

6 Commentaires

- Format de l'agreg : on s'adresse aux professionnels de l'éducation pendant 3 minutes pendant lesquelles on argumente les choix. Ici, compte-tenu du programme, à quel moment de l'année cette leçon s'inscrit-elle? Comment articuler le cours et tous les pré-requis qui sont donnés? À la lecture du programme, comment aurait-on fait un cours qui est cohérent? Ici, on balaie beaucoup trop de choses : il faut faire des choix. Au vu du programme, cette leçon ne paraît pas la plus optimale, si l'on a déjà parlé de la loi de Beer Lambert par exemple pourquoi en reparler ici? *L'objectif de cette leçon est d'introduire la notion d'incertitude auprès des élèves. On pourrait faire une leçon dans laquelle on parle d'absorbance principalement. On aurait plus manipuler (effectuer une dilution d'une solution fille pour tracer la droite d'étalonnage), le jury aime bien que l'on manipule beaucoup devant eux.*
- Cas d'une manip imposée : il faut construire et expliquer : on doit montrer un peu plus de gestes. Ici faire un point sur la courbe d'étalonnage, une dilution, reporter un point et l'exploiter. **On veut des gestes!**
- Détailler chacun des termes d'incertitude ici pour que ce soit plus clair, en rentrant plus dans le détail.