

LC06 – CHIMIE ANALYTIQUE QUANTITATIVE ET FIABILITÉ

9 octobre 2020

Nicolas Barros & Abel Feuvrier

Correctrice
AMANDINE THAÏS

Niveau : lycée (T^{le} STL)

Commentaires du jury

Le gros problème de cette leçon a été le timing : le titrage a été trop long, et on n'a pu passer que 10 minutes sur la seconde partie. Le timing **doit** être plus équilibré.

L'échafaudage de la leçon autour d'un fil conducteur a été apprécié, mais il manquait une conclusion quantitative : alors, notre solution, elle est trop concentrée ou pas ? (C'est pas facile à dire, parce que les normes sont données en kg/hectare d'épandage.)

Notions importantes non mentionnées (soulevées lors des questions) : limites de quantification et de détection d'un appareil, incertitudes de Monte-Carlo (très à la mode en prépa).

Ajout du Nicolas Barros du futur (20/05)

Bibliographie

✦ *Mesure, erreur, incertitude*, **Martin Vérot**¹

✦ *Programmes de physique de STL*

✦ *Vocabulaire international de métrologie*, **JCGM**

✦ *Manuel physique chimie enseignement spé*, **Nathan**

→ Complet, voir les exemples

→ À vérifier, assez différent avec ceux de générale

→ Pour se blinder pour les questions

→ Pour les calculs d'incertitudes

Prérequis

- Loi de Beer-Lambert (2^{nde} générale)
- Notion de dosage par étalonnage (1^{ère} STL)
- Notion de conductivité/conductance (T^{le} STL)
- Précipitation (T^{le} STL)

Expériences

- ☛ Dosage colorimétrique de Cu^{2+} par étalonnage
- ☛ Titrage conductimétrique de SO_4^{2-} **non ça stabilise pas**
- ☛ **Dosage de Cu^{2+} par titrage iodométrique**

Table des matières

1	Méthodes expérimentales quantitatives	2
1.1	Dosage par étalonnage	2
1.2	Dosage par titrage	3
2	Fiabilité	3
2.1	Incertitude de type A	4
2.2	Incertitude de type B	4
2.3	Incertitude composée	4

Introduction

On présente l'importance de la chimie quantitative avec la figure 1 qui parle d'elle-même (© M. Vérot).

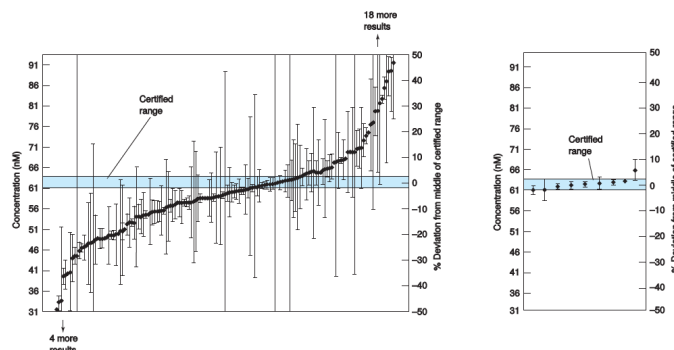


Figure 1 – Résultats du dosage du plomb dans de l'eau de rivière. La zone bleutée correspond à la valeur certifiée par une autorité de référence. À gauche, les résultats de 181 laboratoires privés munis de procédures de gestion de la qualité (dont des certifications ISO pour certains d'entre eux). À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

On enchaîne avec un autre exemple, qui sera la fil conducteur de la leçon : la bouillie bordelaise, un fongicide "bio" à base de cuivre qui a tendance à flinguer la biodiversité (en tuant les vers de terre en particulier). On illustre avec des photos de bouillie bordelaise commerciale et de bouillie bordelaise sur une vigne.

Enfin, on présente un erlen de solution de CuSO_4 , qu'on aurait hypothétiquement pu récolter dans un cours d'eau à proximité d'une zone d'épandage de bouillie bordelaise. La question qui se pose alors, et qui sert de "problématique" à la leçon, est : **comment déterminer la concentration de CuSO_4 dans la solution et comment évaluer la fiabilité de nos résultats ?** (La solution a une concentration d'environ 0.03 mol/L, mais chut !)

à la réflexion, il est peut-être sage d'inverser les deux parties : donner les outils d'abord (distinction erreur systématique / erreur aléatoire, puis incertitude de type A et B, puis propagation d'incertitudes et affichage du résultat-avec la notion d'intervalle de confiance, et puis après paf on sort les jolis trucs coloré

1 Méthodes expérimentales quantitatives

1.1 Dosage par étalonnage

On rappelle la définition d'un dosage par étalonnage. On annonce qu'on va faire un dosage spectrophotométrique par étalonnage de notre solution. On rappelle l'énoncé et les conditions d'application de la loi de Beer-Lambert, on explique comment on s'en sert pour déduire une concentration d'une courbe d'étalonnage. On illustre en promenant une éprouvette de solution devant une échelle de teinte contenant des solutions étalons (détaillées plus bas) (attention, l'épaisseur des tubes à essai doit être exactement la même partout). On projette le spectre d'absorbance de la solution, réalisé au préalable (l'espèce lui donnant sa délicate teinte bleutée est l'ion Cu^{2+} , max d'absorbance vers 810-820 nm) pour justifier le choix de longueur d'onde. Pour mettre en évidence les limites de la loi de Beer-Lambert, on ajoute un point trop concentré à la courbe d'étalonnage réalisée au préalable (on a essayé avec 0.12 mol/L et ce n'était pas vraiment suffisant pour sortir du régime linéaire). Penser à rincer la cuve, parce qu'on y mettra des solutions moins concentrées dans pas longtemps.



Dosage spectrophotométrique par étalonnage de la solution

⚠ pas de ref mais pas dur à mettre en place

⌚ 1 minute 30

Tout est dans le titre. On a réalisé la courbe d'étalonnage au préalable, avec 6 solutions de CuSO_4 , de concentrations s'échelonnant de 0.01 mol/L à 0.1 mol/L. On n'est pas tout à fait sûr, donc dans le doute : éviter de débrancher le spectro entre la prise de la courbe d'étalonnage et la mesure de l'absorbance de la solution.

- On mesure l'absorbance de la solution, on en déduit sa concentration en Cu^{2+} .

- On ne donne pas d'incertitude pour l'instant, mais on précise bien qu'on y reviendra plus tard. On a quand même une estimation de l'incertitude sur les concentrations étalons et sur les absorbances grâce à la courbe d'étalonnage.

On fait remarquer l'analogie entre Beer-Lambert et Kohlrausch : on pourrait doser CuSO_4 par étalonnage par conductimétrie.

↓
Mais comment faire pour des solutions non colorées et/ou de composition plus complexe ?

1.2 Dosage par titrage

On présente le principe du titrage avec les conditions sur la réaction-support. On annonce qu'on va titrer SO_4^{2-} par conductimétrie et on projette un schéma du montage expérimental en expliquant ce qu'on fait.

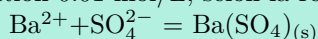


Titrage conductimétrique de la solution par Ba^{2+}

⚡ pas de ref mais pas dur à mettre en place

⊖ 15 minutes, on va y revenir

Cette manip est le gros morceau de la leçon. On titre 5 mL de notre solution par une solution de BaCl_2 de concentration 0.01 mol/L, selon la réaction :



- Lors de la présentation, la manip a été trop longue, car la formation de précipité donne une inertie certaine à la réaction avant l'équivalence (après ça va beaucoup mieux). On recommande de mettre ça sous le tapis en faisant avant le début de la leçon la plupart des points avant l'équivalence (attendue vers 15 mL).
- Corriger le facteur de dilution ou pas ? Comme on est au lycée et que c'est pas explicite dans les programmes, la question se pose. Si on choisit de ne pas en parler, noyer abondamment la solution sous la flotte sous prétexte de bonne trempette pour la cellule (c'est super efficace!).
- Comme on a déjà une valeur pour la concentration de la solution titrée, on peut faire une estimation du volume équivalent en live.
- On peut interpréter l'évolution de la conductivité : si on a dilué à fond ou qu'on considère la conductivité corrigée, la conductivité augmente un peu avant l'équivalence et beaucoup après. Pourtant, la conductivité de SO_4^{2-} est plus petite que celle de Cl^- , donc la conductivité devrait baisser au début. La seule interprétation qu'on a trouvée est que SO_4^{2-} est en équilibre A/B avec HSO_4^- , qui a une conductivité beaucoup moindre. Nous avons choisi de ne pas mentionner ce point sans y être invités.

On finit par trouver V_{eq} .

NOOOOOn! On va plutôt faire de la iodométrie. Protocole en annexe.

Ce titrage a déjà été effectué plusieurs fois au préalable (4 fois pour nous). On ajoute donc notre V_{eq} à une série de V_{eq} .

↓
Comment estimer la précision de nos mesures de la concentration de la solution ?

2 Fiabilité

On présente l'objectif : un intervalle de confiance (à 95% pour nous). On en profite pour présenter les différents types d'erreurs (mesures fidèles, précises, etc).

2.1 Incertitude de type A

Définition, notions de moyenne, d'écart-type, de variance. Application à la série de mesures de V_{eq} .

2.2 Incertitude de type B

Définition, présentation des sources d'incertitude en présence (verrerie, lecture).

2.3 Incertitude composée

Formule de propagation des incertitudes, calcul en live de l'incertitude finale sur la concentration de la solution avec GUM_MC.

Conclusion

On aboutit finalement à une mesure de la concentration de la solution avec un intervalle de confiance. On projette le schéma récapitulatif de la figure 1 pour récapituler.

Comparer par la valeur correspondante aux instructions du paquet de bouillie bordelaise -cf pièce jointe

Liste exhaustive des questions posées

Quand est-ce que les élèves voient la loi de Beer-Lambert ? La notion d'ion ? Par quel processus la bouillie bordelaise détériore-t-elle les sols ? Pourquoi rappeler les définition de dosage et titrage ? Sur une droite d'étalonnage, où est la limite du régime linéaire ? Pourquoi faire tracer des régressions affines et pas linéaires à Regressi ? Pour faire la droite d'étalonnage, dans quel sens on passe l'échelle de teintes au spectro ? Quelle est l'unité du coef reliant l'absorbance à la concentration ? Est-ce que la précipitation peut avoir des conséquences sur le matériel ? Quel est l'intérêt de corriger la dilution dans la loi de Kohlrausch ? Est-ce que cette correction est bien au programme ? Comment augmenter la précision du titrage ? Comment prévoir l'évolution de la conductivité avant l'équivalence ? Quelle est l'incertitude-type du spectrophotomètre ? De manière générale, que faut-il vérifier avant d'utiliser un appareil ? Comment passer d'un intervalle de confiance petit à un plus grand (c'est ma retranscrit, mais la notion d'incertitude élargie était attendue ici) ? Comment faire comprendre à un élève la notion de point aberrant ?

Question valeurs de la République : dans le modèle de l'école inclusive, comment gérer un élève en situation de handicap visuel (notamment lorsqu'on utilise des compétences hors de ses capacités en TP ? L'examinatrice parlait d'expérience, ayant un élève aveugle. Éléments de réponse : travailler avec le référent de l'élève, qui l'accompagne systématiquement en classe. Recourir au toucher. L'examinatrice devait envoyer ses cours à un référent en avance, pour qu'il les lui renvoie en braille pour l'élève. Tout ça demande beaucoup d'anticipation.

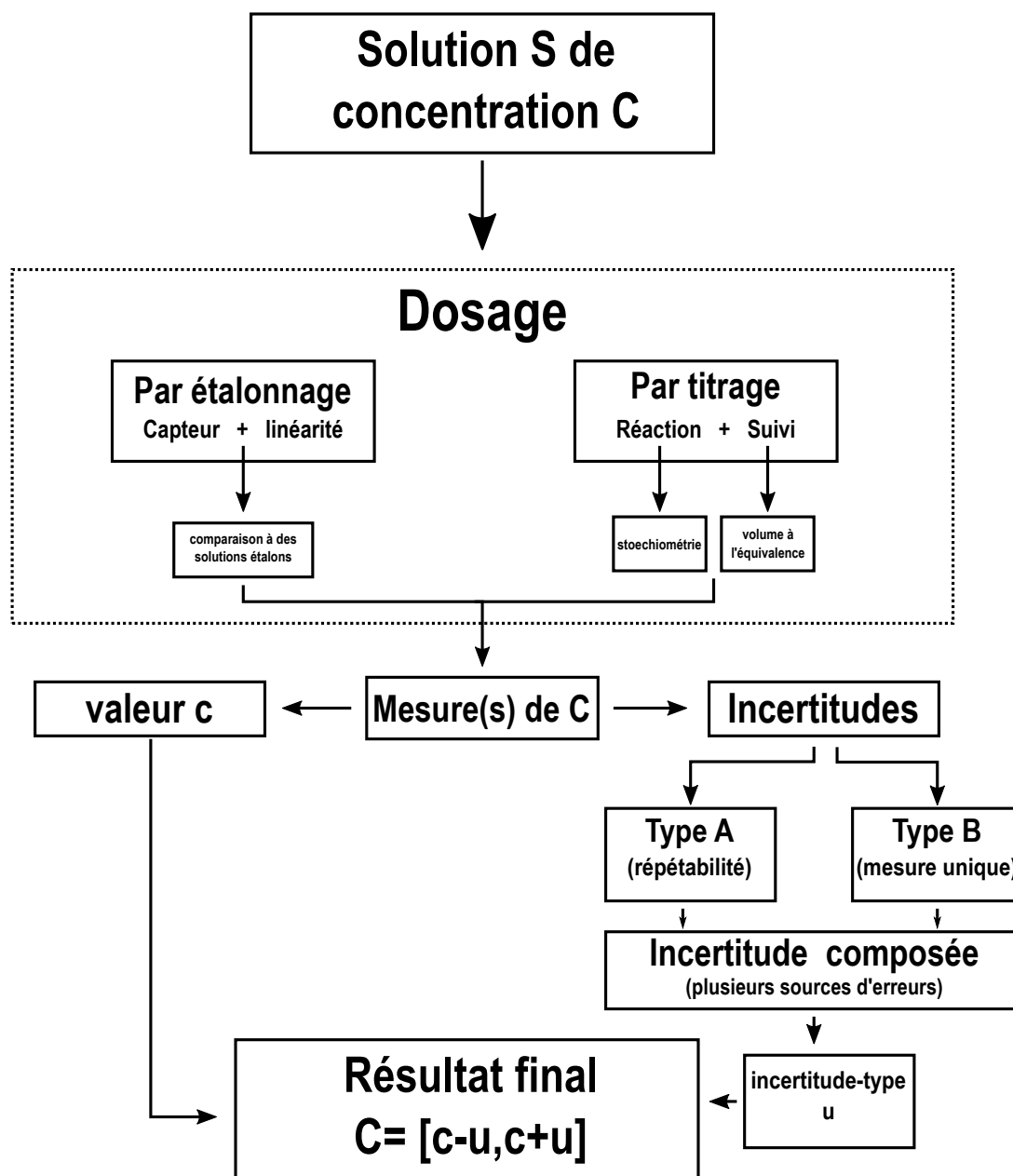


FIGURE 1 – Schéma récapitulatif de la démarche expérimentale suivie lors de la leçon