

LC 06 – Chimie analytique quantitative et fiabilité

23 mai 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : Lycée

Bibliographie

➤ *LC 06 2020*, Lulu et Sysy

→ Les bg

Prérequis

- Loi de Beer-Lambert
- Réaction de précipitation
- Tableau d'avancement
- Titrage

Expériences

- ☞ dosage du bleu de patenté
- ☞ Titrage des ions chlorures

Table des matières

1	La mesure expérimentale	2
1.1	Caractériser une mesure	2
1.2	Sources d'incertitude	3
1.2.1	Incertitude de type A	3
1.2.2	Incertitude de type B	3
1.3	Présenter un résultat	4
2	Dosage par étalonnage	4
2.1	Principe	4
2.2	Incertitude de type A	4
3	Titrage	5
3.1	Principe	5
3.2	Incertitude de type B	6
4	Questions et commentaires	6
4.1	Questions	6
4.2	Commentaires	6

Introduction

En sciences expérimentales, obtenir une mesure précise d'une grandeur est primordial pour la recherche mais également au quotidien pour les contrôles qualités. Une mesure permet de savoir si un aliment contient une quantité nocive d'une molécule particulière, si un air est pollué, si une eau est potable. En chimie mesurer précisément les concentrations d'espèces chimiques est donc une problématique importante. C'est pour ça que dans cette leçon on va détailler la chimie *analytique*, qui se consacre à l'analyse des produits : identification et caractérisation de substances chimiques connues ou non. Une question fondamentale pour toute mesure est : À quelle point ma mesure est-elle fiable ?

1 La mesure expérimentale

1.1 Caractériser une mesure

Qu'est ce qu'une bonne mesure en science expérimentale ? Comment caractériser une mesure ? Si je décide de peser une masse de produit chimique, par exemple 0.82 g de paracétamol. Cette mesure ne peut correspondre à une valeur rigoureusement exacte, mais seulement à une valeur approchée, car la balance a une précision limitée mais la température de la pièce ou le positionnement de l'échantillon sur la balance pourraient également affecter la mesure. On parle de dispersion ou de variabilité des mesures.

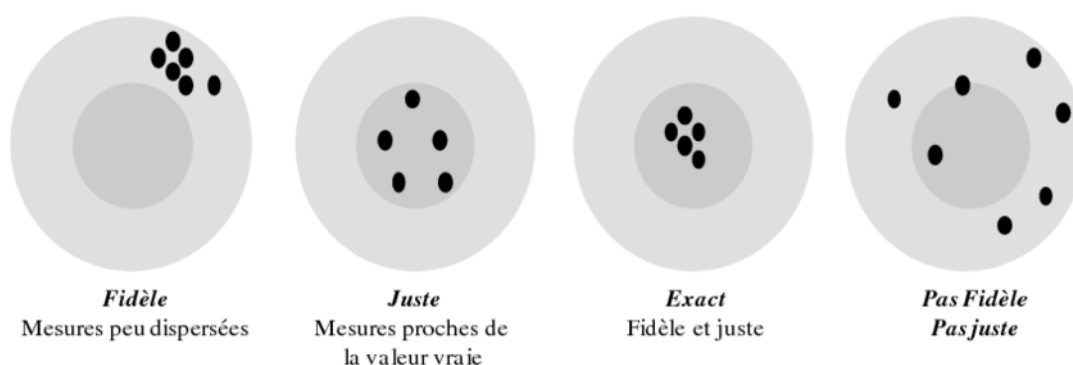


Fig. 1 : Fidélité, justesse d'une mesure

En répétant plusieurs fois une mesure on peut dégager des critères la caractérisant :

Fidélité Une mesure est fidèle si elle est peu dispersée, si toutes les mesures donnent des valeurs proches. Cependant elles peuvent être loin de la valeur vraie.

Justesse Une mesure est juste si en moyenne elle est proche de la valeur vraie. Elle peut néanmoins avoir une grande dispersion autour de cette valeur.

Précision ou exactitude Une mesure est précise/exacte si elle est fidèle et juste, c'est ce qu'on souhaite !

Il faut s'intéresser aux appareils de mesures pour caractériser les mesures que l'on fait. Si l'on reprends l'exemple de la balance, le constructeur m'indique une précision à 0.0002 g. Dans les conditions prévues d'utilisation la valeur vraie se trouve donc dans un intervalle assez restreint autour de ma valeur mesurée. Pour une mesure de 0.82 g, l'écart relatif sera de l'ordre de 0.2 % ce qui est très faible. Ma mesure est donc a priori fidèle ! Par contre si ma balance n'est pas horizontale, il se peut que ma mesure ne soit pas juste.

Dans cette leçon nous identifierons des caractéristiques de l'eau que l'on boit, tout d'abord en mesurant la concentration en colorant dans un sirop de menthe, puis en mesurant la concentration d'ions chlorures dans l'eau du robinet. Faire ces mesures demande plus d'étapes qu'une simple pesée. En effet, nous réaliserons des dosages. Un dosage est une méthode permettant de remonter à une quantité de matière d'un produit présent en solution. Il existe plusieurs types de dosages comme par exemple :

- Dosage par étalonnage : méthode non destructive, on réalise une gamme étalon et l'on compare notre mesure à cette gamme.
- Dosage par titrage : méthode destructive, à l'aide d'une réaction chimique on remonte à la quantité de matière.

Dans chaque cas la mesure peut être diverse (pHmétrie, conductimétrie, mesure d'absorbance...).

↓ Nous allons commencer par discuter des différentes sources d'incertitudes qui entrent en jeu lors de n'importe quelle mesure, ici spécifiquement appliqué à la chimie.

1.2 Sources d'incertitude

Quand on fait une mesure, il y a souvent plusieurs sources d'incertitudes à prendre en compte. On a déjà évoqué le cas d'une pesée, en chimie ce que l'on mesure le plus souvent c'est un volume. Pour mesurer un volume on a le choix de la verrerie, et selon la verrerie utilisée l'incertitude sur le volume prélevé sera différente.

- Le bécher : ce n'est *pas* un outil de mesure ! Les volumes indiqués sont purement indicatifs.
- L'éprouvette graduée : C'est un instrument de mesure assez imprécis. On l'utilise généralement lorsque le volume à prélever ne doit pas être connu précisément (pour un réactif en excès par exemple).
- La fiole jaugée : La fiole jaugée indique le volume qu'elle mesure jusqu'au trait de jauge. Cette valeur est complétée par une incertitude constructeur. C'est une verrerie de précision.
- La pipette jaugée : de même que pour la fiole jaugée. Elle est plus précise qu'une pipette graduée.

Prenons un cas concret : je mesure 10 mL à l'éprouvette graduée. Quelle est l'incertitude associée à cette lecture ? Est-elle définie par les données du constructeur ou sur ma lecture de la graduation (i.e. suis-je bien sûr que le bas du ménisque correspond à la graduation ?) Ce que l'on vient d'évoquer s'appelle l'incertitude de lecture. Il faut estimer au cas par cas ces incertitudes et voir laquelle prédomine.

Remarque : Un ordre de grandeur intéressant est le volume d'une goutte $V = 0.05$ mL. On peut souvent estimer si la mesure que l'on fait est à la goutte près.

Globalement, il faut savoir adapter la verrerie utilisée en fonction des situations.

1.2.1 Incertitude de type A

Si on fait N fois la même mesure on va pouvoir évaluer statistiquement l'incertitude de cette mesure grâce à la dispersion des valeurs trouvées. On prends pour valeur mesurée la moyenne des mesures, et en notant σ l'écart type sur ces valeurs, l'incertitude-type associée est $\sigma/\sqrt{N}$. C'est l'incertitude de type A.

1.2.2 Incertitude de type B

On fait une mesure, on détermine toutes les sources d'incertitude possibles puis on applique la formule de propagation des incertitude (donnée par le professeur). Si une incertitude est bien plus grande que les autres, on peut ne garder que celle là. C'est comme cela que l'on détermine une incertitude de type B.

Exemple :

Je veux préparer une solution de $V = 100$ mL de bleu de patenté à $C = 1 \times 10^{-4}$ mol/L. Pour cela je pèse une masse m de bleu de patenté de masse molaire M . On a : $C = \frac{m}{MV}$. Je pèse 11.6 mg de bleu de patenté, la balance est précise à ± 0.2 mg. Si je mesure mon volume à l'éprouvette graduée, l'incertitude associée sera de 1 mL, si je le mesure à la fiole jaugée elle sera de 0.01 mL. Comparons les incertitudes relatives :

$$\frac{\Delta m}{m} \simeq 1.7 \times 10^{-4}; \frac{\Delta V_1}{V} \simeq 1 \times 10^{-2}; \frac{\Delta V_2}{V} \simeq 1 \times 10^{-4} \quad (1.1)$$

Dans le cas où le volume est prélevé à l'éprouvette, c'est clairement l'incertitude prédominante, dans le cas où il est mesuré avec une fiole jaugée (ce qu'il faut faire !), les incertitudes sont du même ordre de grandeur donc on n'en néglige aucune.

On reviendra dans la seconde partie sur l'évaluation en pratique de telles incertitudes.

Maintenant que l'on a décrit comment déterminer l'incertitude sur le résultat d'une mesure, voyons comment présenter notre résultat.

1.3 Présenter un résultat

Quand on a notre valeur de mesure et l'incertitude associée, on garde le chiffre significatif correspondant à l'incertitude et on arrondit :

$$C = (5.3 \pm 0.1) \text{ mol L}^{-1} \quad (1.2)$$

est un résultat correctement présenté, par contre :

$$C = (5.351 \pm 0.100) \text{ mol L}^{-1} \quad (1.3)$$

n'est pas bien présenté ! Cela n'a aucun sens de mettre les derniers chiffres significatifs qui relèvent d'une précision que notre mesure n'a pas.

Afin d'illustrer notre propos par des exemples concrets nous allons réaliser deux méthodes de mesure différentes en utilisant les deux approches d'incertitudes que l'on vient de présenter.

2 Dosage par étalonnage

2.1 Principe

Un dosage par étalonnage repose sur la comparaison d'une valeur mesurée à une gamme de valeurs connues. Dans notre cas, on cherche à mesurer la concentration d'un sirop de menthe en bleu de patenté, colorant alimentaire E131. On possède au laboratoire du bleu de patenté pur. À partir de cet échantillon on va pouvoir préparer des solutions de concentration connues en bleu de patenté. On utilisera une méthode d'analyse spectrométrique à l'aide d'une mesure d'absorbance et de la loi de Beer Lambert que vous connaissez déjà.

Pour différentes concentrations en bleu de patenté on mesurera l'absorbance de la solution. Cela nous permet dans un premier temps de vérifier la loi de Beer Lambert mais surtout on pourra grâce à ça comparer la valeur de l'absorption du sirop de menthe à nos données et en déduire la concentration du sirop en bleu de patenté.

Titrage du bleu de patenté dans le sirop de menthe par étalonnage

La masse molaire dépend du sel et de la forme, prendre celle qui est sur la boîte et adapter la pesée en conséquence. On cherche à faire une solution mère à environ *exactement* 10^{-5} M pour réaliser la courbe d'étalonnage.

Pour mesurer l'absorbance du sirop, le diluer 50 fois. On s'attend à une concentration en bleu de patenté de l'ordre de 10^{-4} M. Ne pas oublier de faire et de présenter le spectre du bleu de patenté *et* du sirop pour bien montrer que le sirop en contient (l'autre pic correspond à du jaune de tartrazine).

La courbe étalon est obtenue en faisant des mesures précises à la pipette graduée.

2.2 Incertitude de type A

Afin d'obtenir un résultat accompagné d'une incertitude on réitère plusieurs fois la mesure d'absorbance pour le bleu de patenté (comme si chaque élève faisait la mesure en TP). Afin d'avoir une certaine dispersion dans les mesures je fais la dilution du sirop de manière peu précise à l'éprouvette. *Faire un point devant le jury à l'éprouvette.*

On observe des résultats assez dispersés, à l'aide de l'écart type on détermine l'incertitude sur la concentration de la solution diluée.

Si l'on veut remonter à la concentration du bleu de patenté dans le sirop il faut faire le calcul de la dilution à l'envers et considérer les incertitudes sur le volume mesuré lors de la dilution. Cela relève plutôt de la prochaine partie donc on ne le fait que si on a le temps.

Conclusion : on a vu qu'on pouvait estimer les incertitudes avec une méthode statistique, c'est à dire en faisant un grand nombre de mesures. L'idéal est d'en avoir le maximum pour avoir l'incertitude la plus faible. On a aussi vu par l'expérience que la dilution à la burette c'est pas incroyable, ça permet d'en remettre une couche sur la verrerie.

3 Titration

La méthode précédente était comparative. Cela nécessite d'avoir soit des valeurs tabulées, soit un échantillon pur du produit à détecter. L'autre méthode que l'on va détailler, le titrage, s'affranchit de ces contraintes.

3.1 Principe

On cherche à mesurer la concentration en ions chlorures Cl^- dans l'eau du robinet. L'OMS recommande que leur concentration ne dépasse pas 5 g/L. On réalise un titrage à l'aide des ions argents qui réagissent avec les ions chlorures selon la réaction suivante :



Cette réaction est quantitative, le chlorure d'argent étant très peu soluble dans l'eau ($\text{p}K_s = 9.7$). On va effectuer un suivi conductimétrique de ce titrage.

Conductimétrie : Une solution contenant des ions conduit l'électricité. Plus la solution contient d'ions, plus elle sera conductrice. De plus les ions ne conduisent pas tous aussi bien le courant. La *conductivité* définit à quel point une solution conduit bien le courant. Elle s'exprime en siemens par mètre et se déduit des conductivités molaires ioniques des espèces présentes en solution selon la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ C_i \quad (3.2)$$

C_i est la concentration en un type d'ions et λ_i° est la conductivité molaire ionique, elle dépend de l'ion (notamment de sa charge, sa masse...) et de la température. On se réfère aux tables pour connaître les conductivités molaires ioniques.

Évolution de la conductivité au cours du titrage : Faire un diapo avec les notations : concentration C_0 en Cl^- , volume initial V_0 , concentration C de la solution titrante, volume versé V .

Pour mieux comprendre ce qu'il se passe, faisons un tableau d'avancement : (pourquoi pas le projeter étape par étape pour gagner du temps)

État	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	=	$\text{AgCl}(\text{s})$
Initial	0	$C_0 V_0$		0
$V < V_{\text{eq}}$	0	$C_0 V_0 - CV$		Présent
$V = V_{\text{eq}}$	0	0		Présent
$V > V_{\text{eq}}$	$CV - C_0 V_0$	0		Présent

Tab. 1 : Tableau d'avancement de la réaction de titrage.

On regarde comment évolue la conductivité au cours du titrage :

	Ag^+	Cl^-	σ
$V < V_{\text{eq}}$	$\rightarrow$	$\searrow$	$\searrow$
$V > V_{\text{eq}}$	$\nearrow$	$\rightarrow$	$\nearrow$

Tab. 2 : Évolution de la conductivité au cours du titrage.

Les conductivités évoluent linéairement avec le volume versé (on néglige aisément la dilution). Lors de la mesure de conductivité, on s'attend à observer une rupture de pente. Cette rupture a lieu au volume équivalent.

Pour trouver la quantité d'ions chlorure, on écrit la relation à l'équivalence : la quantité d'ions argent versé est égale à la quantité d'ions chlorure consommés, soit : $C_0 V_0 = CV_{\text{eq}}$, d'où la concentration massique

$$w = MC \frac{V_{\text{eq}}}{V_0}, \quad (3.3)$$

qui s'exprime en g/L., avec $M = 35.45 \text{ g mol}^{-1}$.

** Dosage des ions chlorure de l'eau du robinet**

On effectue un dosage conductimétrique. On prélève 100 mL d'eau du robinet et une solution d'ions argent à 5×10^{-3} M. À Lyon, Lulu a trouvé $V_{\text{eq}} = 7$ mL. La valeur maximale recommandée par l'OMS est de 250 mg L^{-1} , sachant que $M_{\text{Cl}} = 35.45 \text{ g mol}^{-1}$.

Penser à rappeler que la précipitation est caractéristique des ions chlorures.

3.2 Incertitude de type B

Lors de la réalisation du titrage, on observe la formation d'un précipité, cela atteste de la présence d'ions chlorures dans l'eau du robinet. Faisons la liste des sources d'incertitudes :

- Volume d'eau prélevé : pipette jaugée
- Préparation de la solution de sulfate d'argent
- Volume versé à l'équivalence : burette graduée
- Ajustement des droites ?

On rentre les sources d'incertitudes dans GUM et on sort le résultat (parce que c'est relou à la main nous assure Lulu). On peut éventuellement écrire la formule de propagation sur diapo.

Conclusion

On a détaillé dans cette leçon en profondeur deux façons de mesurer et d'aborder les incertitudes. Ces dernières sont primordiales dans l'analyse d'une valeur numérique et font partie intégrante de la mesure. Il est important de choisir une verrerie adaptée.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

-

4.2 Commentaires

-