

Chimie analytique quantitative et futilité

①

Élément imposé: dosage conductimétrique
par étalonnage

Niveau: Terminale spécialité

Prérequis: Toute la partie du programme "Déterminer la composition d'un système par des méthodes physiques et chimiques" qui comprend notamment:

- conductimétrie - dosage par étalonnage et par titrage

① les incertitudes de $2^{\text{ème}}$, $1^{\text{ère}}$ (type A et B) et de l'ensemble ($\text{type A} + \text{type B}$)

Introduction

La chimie analytique concerne l'analyse des produits d'une réaction ou des composants d'une espèce (identification et ^{caractérisation}). Les techniques utilisées en chimie analytique permettent aussi de déterminer la quantité d'une espèce chimique dans un constituant. Celles-ci sont utilisées pour de nombreux objets: contrôle de la qualité des produits, pollution d'environnement, diagnostic médical, connaissance d'un produit de luxe, l'expertise médicale, la recherche.

Au travers de deux exemples issus de la pharmacologie, nous allons ^{et des études} présenter les deux grandes classes de dosages présentés au lycée: le dosage par étalonnage et le dosage par titrage, pour voir l'aspect quantitatif de la chimie analytique. Ensuite, nous verrons comment on peut évaluer la fiabilité des résultats obtenus.

I. Dosage par étalonnage (méthode physique)

Dans cette partie, nous allons ^{effectuer} ~~présenter la première~~ du dosage par étalonnage à travers le dosage conductimétrique du sérum physiologique.

Objectif: Vérifier la concentration en $(\text{Na}^+_{aq}, \text{Cl}^-_{aq})$ du sérum physiologique donnée par le fabricant: il indique $C_m = 9 \text{ g.L}^{-1}$
(les ions en solution sont Na^+ et Cl^- , ce qui justifie la conductimétrie)

Protocole

Étape 1: Dresser la courbe - modèle d'étalonnage

Nous avons préparé une échelle de concentration de solutions étalons (solutions filles de concentrations connues) par dilution d'une solution mère de Na^+, Cl^-

à une concentration $C_{mère} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Nous avons effectué ces dilutions à l'aide d'une burette de 25 mL contenant la solution mère de Na^+ , Cl^- et de fioles jaugées de 100 mL, selon le tableau suivant.

Solution fille $V_{fille} = 100 \text{ mL}$	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
Volume de la solution mère $V_{mère} \text{ (mL)}$	2,50	5,0	10,0	15,00	20,0	25,0
Concentration de la solution fille $C_{fille} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$

Rq: Toutes les concentrations sont inférieures à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour satisfaire la condition de validité de la loi de Kohlrausch. On aura $\sigma \propto [C]$.

Nous avons ensuite mesuré la conductance G ou la conductivité σ (selon ce qu'affiche l'appareil), que nous avons reporté sur Regress. Voici le courbe modèle que nous obtenons pour $G = f(C_{fille})$ avec une modélisation affine. Nous observons que le modèle est cohérent avec l'expérience.

Étape 2: Détermination de la concentration en Na^+ , Cl^- du sérum physiologique.

Comme la concentration massique indiquée est $C_m = 9,00 \text{ g.L}^{-1}$,
 $\pi(\text{NaCl}) = 58,4 \text{ g.mol}^{-1}$, $C = 1,54 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette concentration est trop forte par rapport à notre gamme d'étalon. Il faut donc diluer le sérum physiologique. On choisit de le diluer 20 fois. On a alors une concentration $C' = 7,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ qui entre dans la gamme des étalons.
 Dilution à faire en direct.

- Rincer la fiole jaugée de 100 mL à l'eau distillée.
- Rincer une pipette jaugée de 5 mL au sérum physiologique puis ^{en} verser 5 mL à l'aide d'une pipette.
- Verser dans la fiole jaugée le b.g de la para.
- Compléter au 2/3 avec de l'eau distillée. Homogénéiser.
- Compléter jusqu'au trait de jauge. Retirer les gouttes en trop à l'aide du pipette.

- Homogénéiser avec la bulle d'air après avoir fermé avec un bouchon rincé puis séché.
- En verser un peu dans un bécher propre de 100 mL pour le rincer.
- En verser environ 50 mL pour ensuite faire la mesure de conductivité / conductance (on rince à l'eau distillée la sonde avant).

À l'aide de la courbe - modèle, on déduit $C'_{\text{exp}} = \dots \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 puis $C_{\text{exp}} = 20 C'_{\text{exp}} = \dots \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. D'où

$$m_{\text{exp}} = C_{\text{exp}} \times V(\text{NaCl}) = \dots \times 58,4 = \dots \text{ g.L}^{-1}$$

- Effectuer une comparaison qualitative avec la valeur de référence.

II. Dosage par titrage (méthode chimique)

Dans cette partie, nous allons présenter le principe du dosage par titrage à travers le dosage colorimétrique par titrage en retour (ou par excès ou par différence) de la vitamine C par iodométrie dans un comprimé.

Objectif: Vérifier la masse en vitamine C, ou acide L-ascorbique, d'un comprimé donnée par le fabricant: il indique $m = 500 \text{ mg}$.

Protocole:

Étape 1: Préparer une solution de ^{500 mL} ~~100~~ mL de vitamine C.

Après avoir eu ² le comprimé à l'aide d'un mortier, nous l'avons versé dans une fiole jaugée de ⁵⁰⁰ ~~100~~ mL. Puis on a complété jusqu'au trait de jauge. On homogénéise bien.

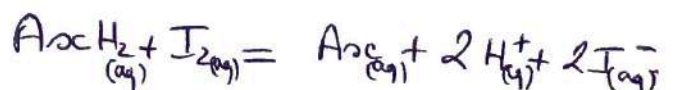
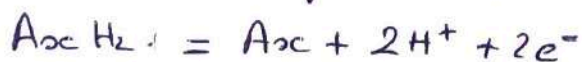
en TP, on a dosé une solution contenant 500 mg d'acide ascorbique

~~Δ Solubilité de l'acide ascorbique dans l'eau: 300 g.L⁻¹~~

Étape 2: Préparer la solution à titrer.

On a pris 10,0 mL de la solution d'acide ascorbique puis 100 mL de solution de diiode à une concentration de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans un erlenmeyer de 100 mL. On a rajouté un bouchon aimant rincé à l'eau distillée.

À ce stade, l'acide ascorbique, noté AscH_2 , est oxydé par I_2 , pour former Asc (l'acide déshydroascorbique) et des ions I^- :



On a ici ajouté le diiode en excès. En effet,

$$n(\text{As}_2\text{S}_3) = C(\text{As}_2\text{S}_3) \times V_{10\text{ mL}} = \frac{C_0(\text{As}_2\text{S}_3)}{\Gamma(\text{As}_2\text{S}_3)} \times V_{10\text{ mL}}$$

AN: $n(\text{As}_2\text{S}_3) = \frac{0,500}{0,100} \times \frac{1}{176,0} \times 0,010$
 $= 2,84 \times 10^{-4} \text{ mol}$
 1,36

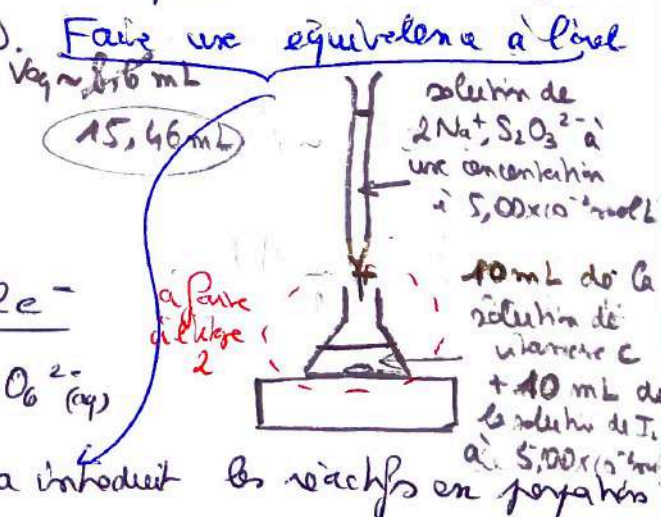
attention aux chiffres significatifs

et $n(\text{I}_2) = C_{\text{I}_2} \times V_{10\text{ mL}} = 5,00 \times 10^{-2} \times 10,0 \times 10^{-3} = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

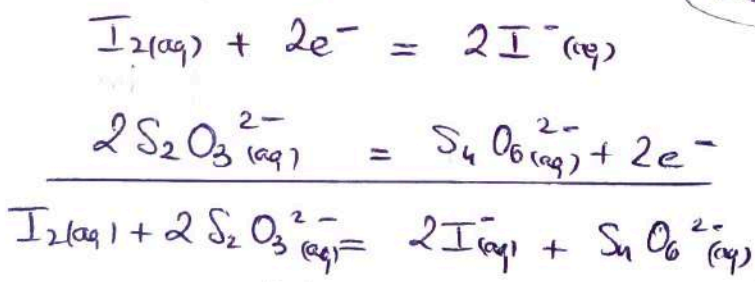
Et la réaction entre As_2S_3 et I_2 est totale ($E^\circ(\text{As}_2/\text{As}_2\text{S}_3) = 0,13 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 - 0,62 \text{ V}$ selon le milieu). Donc le milieu contient encore du I_2 .

Étape 3: Titrage du I_2 restant par du thiosulfate

On remplit la burette de 25 mL par une solution de thiosulfate de sodium à une concentration de $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on verse le thiosulfate dans la solution à titrer jusqu'à voir disparaître la couleur du diiode. On peut ajouter un peu d'empois d'arriodon juste avant l'équivalence pour bien voir la disparition du diiode (il forme un complexe bleu avec lui).



la réaction mise en jeu est



Étape 4: Exploitation. À l'équivalence, on a introduit les réactifs en proportions stoechiométriques donc

$$n_{\text{I}_2, \text{ restant}} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{ ajoutée}}}{2} = C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot \frac{V_{\text{eq}}}{2}$$

AN: $n_{\text{I}_2, \text{ restant}} = 5,00 \times 10^{-2} \times \frac{15,46 \times 10^{-3}}{2} = \dots \times 10^{-4} \text{ mol}$

Et $n_{\text{As}_2\text{S}_3}^{10\text{ mL}} = n_{\text{I}_2, \text{ consommée}} = n_{\text{I}_2} - n_{\text{I}_2, \text{ restant}}$

AN: $n_{\text{As}_2\text{S}_3}^{10\text{ mL}} = \dots \times 10^{-4} \text{ mol}$
 pour 10 mL.

D'où $n_{\text{As}_2\text{S}_3} = n_{\text{As}_2\text{S}_3}^{10\text{ mL}} \times \frac{500}{100} = \dots \times 10^{-4} \text{ mol}$
 et $m_{\text{As}_2\text{S}_3} = n_{\text{As}_2\text{S}_3} \times \Gamma(\text{As}_2\text{S}_3) = \dots \text{ mg}$.

Effectuer une comparaison quelconque avec la valeur de référence.

III. Fidélité et comparaison

Avec les deux expériences précédentes, nous avons effectué des contrôles qualitatifs de deux produits : le sérum physiologique et le comprimé de Vitamine C. Mais est-ce que ces deux mesures sont fiables ?

1) Variabilité d'une mesure (rapel)

Regardons d'où peuvent provenir les erreurs de mesure. Elles proviennent essentiellement de 3 facteurs :

- les instruments de mesures : précision, étalonnage (le conductimètre, la balance)
- l'expérimentateur et son jugement (gouttes en trop, tas du minisque)
- la méthode expérimentale employée (incertitudes sur les petits volumes supérieures à celles sur les grands volumes).

NON FAIT (à voir en fin)

Globalement, l'erreur résulte de deux composants :

- les erreurs systématiques, qui restent constantes ou peinent lors de mesures répétées (lié à un mauvais étalonnage par exemple). Ces erreurs vont jouer sur la justesse et la fabilité du résultat, c'est-à-dire sur la proximité de la mesure par rapport à la valeur "vraie".
- les erreurs aléatoires, incontrôlables, dont résulte la dispersion des résultats autour d'une valeur moyenne (erreur de lecture par ex.). Ces erreurs vont jouer sur la précision ou la reproductibilité du résultat c'est-à-dire sur la concordance d'un ensemble de mesures entre elles dans une série de mesures.

Faire le lien avec les schémas

2) Retour au dosage par étalonnage

Dans le cas du dosage conductimétrique par étalonnage du sérum physiologique, nous avons uniquement fait des mesures uniques. On a donc utilisé des incertitudes de type B ^{indiquées sur le diag}. Dans ce cas, la valeur estimée est la valeur mesurée et pour estimer l'incertitude type, on admet :

- pour une indication de tolérance ou de précision $\pm a$: $u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$
- pour une lecture sur un appareil avec une graduation $= la$: $u(x) = \frac{1 \text{ graduation}}{\sqrt{12}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$

fait sur le diag, pas de lecture de celui-ci

- pour une lecture sur un appareil numérique dont la résolution est

$$q = 2a : u(x) = \frac{q}{2\sqrt{3}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

On peut aussi regarder la notice des appareils numériques.

Pour les mesures de G/σ , on regarde l'appareil "celui-ci indique" ---

--- " donc $\frac{u(G)}{u(\sigma)} = \dots$. On écrit ceci dans Regressi. Cette incertitude est aussi valable pour la solution inconnue

Pour les concentrations des solutions étalons, on utilise la formule des incertitudes-types composées. Par conservation de la grandeur molaire, mettez la formule au dico

$$C_{\text{étale}} \cdot V_{\text{étale}} = C_{\text{mole}} \cdot V_{\text{mole}} \quad \text{donc} \quad C_{\text{étale}} = C_{\text{mole}} \frac{V_{\text{mole}}}{V_{\text{étale}}}$$

$$\text{donc } u(C_{\text{étale}}) = C_{\text{étale}} \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{mole}})}{C_{\text{mole}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{mole}})}{V_{\text{mole}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{étale}})}{V_{\text{étale}}}\right)^2} \quad \text{à écrire}$$

On rentre cette formule dans Regressi et on en déduit les incertitudes sur la courbe-modèle:

$$\sigma/G = a C_{\text{étale}} + b \quad a = \dots \pm \dots \quad b = \dots \pm \dots$$

Avec la valeur de C'_{exp} de la solution inconnue, $C'_{\text{exp}} = \frac{G/\sigma - b}{a}$

$$\text{donc } u(C'_{\text{exp}}) = C'_{\text{exp}} \sqrt{\left(\frac{u(a)}{a}\right)^2 + \frac{u(G/\sigma)^2 + u(b)^2}{(G/\sigma - b)^2}} \quad \text{même calcul pour } u(x) \text{ et } u(x) \text{ on jette la constante } k \text{ en plus.}$$

D'où $C'_{\text{exp}} = \dots \pm \dots \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Et $C'_{\text{exp}} = 20 C_{\text{exp}}$ donc $u(C_{\text{exp}}) = 20 u(C'_{\text{exp}})$

D'où $C_{\text{exp}} = \dots \pm \dots \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $C_{m, \text{exp}} = \dots \pm \dots g \cdot L^{-1}$

Pour terminer, on peut quantitativement comparer cette valeur à celle de référence donnée par le fabricant. On utilise pour cela le z-score: insister sur la machine

$$z\text{-score} = \frac{|C_{m, \text{exp}} - C_{m, \text{ref}}|}{u(C_{m, \text{exp}})} \quad \text{à écrire} \quad \text{AN: } z\text{-score} = \dots$$

Conclusion sur cette valeur: si $|z| \leq 2$, mesure fiable. Sinon, tentative d'explication.

3) Retour sur le dosage par titrage

Dans le cas du dosage par titrage de la vitamine C, en préparation, nous avons effectué plusieurs mesures de V_{eq} . Nous pouvons alors utiliser des incertitudes de type A (formules indiquées au diapo), qui ont une évaluation statistique.

Soit une grandeur x dont on fait N mesures, x_i , dans des conditions de répétibilité. La valeur estimée de x est la moyenne arithmétique des mesures :

$$x_{mes} = \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

diapo

L'incertitude - type est $u(x) = \frac{\sigma_{N-1}}{\sqrt{N}}$ avec $\sigma_{N-1} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$

l'écart-type expérimental.

Et l'incertitude de mesure est $U(x) = k u(x)$ mettez avec l'incertitude de type B
Il est choisi par la table de Student. Pour un niveau de confiance à 95%, on prend souvent $k \approx 2$.

On a fait $N = \dots$ mesures de V_{eq} . On obtient, par calcul sur Excel, $V_{eq} = \dots \pm \dots$ mL. Par la formule des incertitudes - composés, on en déduit l'incertitude étendue sur $n_{I_2, restant}$:

mettez ceci sur le fichier Excel

$$U(n_{I_2, restant}) = \sqrt{\left(\frac{U(C_{S_2O_8^{2-}})}{C_{S_2O_8^{2-}}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2} \times n_{I_2, restant}$$

par élève de la semaine.

Donc $n_{I_2, restant} = \dots \pm \dots$ mol. On introduit cela sur l'acide ascorbique

$$U(n_{AscH_2}^{10mL}) = \sqrt{U(n_{I_2})^2 + U(n_{I_2, restant})^2}$$

$$\text{avec } U(n_{I_2}) = n_{I_2} \cdot \sqrt{\left(\frac{U(C_{I_2})}{C_{I_2}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{10mL})}{V_{10mL}}\right)^2}$$

avec la version

$$\text{AN : } U(n_{I_2}) = \dots \text{ et } U(n_{AscH_2}^{10mL}) = \dots$$

$$\text{Et } U(n_{AscH_2}) = n_{AscH_2} \times \sqrt{\left(\frac{U(n_{AscH_2}^{10mL})}{n_{AscH_2}^{10mL}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{100mL})}{V_{100mL}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{10mL})}{V_{10mL}}\right)^2}$$

Donc $n_{A_{ox}H_2} = \dots \pm \dots \times 10^{-4} \text{ mol.}$ et en multipliant par $M(A_{ox}H_2) = 176, \text{ g mol}^{-1}$

$$m_{A_{ox}H_2, \text{exp}} = \dots \pm \dots \text{ mg.}$$

La encore, en compare à la valeur donnée par le fabricant à l'aide du γ -score

$$\gamma\text{-score} = \frac{|m_{A_{ox}H_2, \text{exp}} - m_{A_{ox}H_2, \text{ref}}|}{u(m_{A_{ox}H_2, \text{exp}})} = \dots \quad \text{Même genre de conclusion}$$

4). Comparaison des deux techniques utilisées Si perdu en temps, à résumer.

On met ici en vis-à-vis le dosage par étalonnage et le dosage par titrage à l'aide du tableau suivant. Cela nous permet de voir quand est-ce qu'on peut utiliser et les avantages et inconvénients de l'une ou l'autre méthodes.

	Dosage par étalonnage	Dosage par titrage
Méthodes physiques	potentiel, conductivité, absorbance	potentiel au pH, conductivité, couleur
Besoin	<ul style="list-style-type: none"> - relation simple (linéaire) entre une grandeur physique mesurable et la concentration d'une espèce à doser - substance de référence pour l'établissement de la courbe d'étalonnage - connaissance de la solution inconnue dans la gamme de l'étalon - rester dans le domaine de validité de la relation linéaire 	<ul style="list-style-type: none"> - réaction directe support de titrage (quantitative, rapide, unique) par le direct, indirect et auto - variation brusque de la grandeur physique appropriée au moment de l'équivalence
Nombre d'analyse	Autant qu'on veut (milieu, courbe d'étalonnage)	1 fois
Essai de dosage après le dosage	Non de suite, parfois	De suite

Conclusion:

Avec cette séance, nous avons pu réviser les techniques qui nous permettent de déterminer des quantités dans des mélanges et voir la fiabilité de nos mesures avec des calculs d'incertitudes.

En x-ane de TP info, nous ~~serons~~ ^{avons} fait un programme Python pour déterminer les incertitudes types des valeurs finales à l'aide de la méthode de Monte-Carlo.

Bibliographie:

- 1^{er} enseignement de spécialité physique-chimie, Edition Belin Education 2020 (pour le protocole du dosage par étalonnage)
- Épreuves orales de chimie CAPES / Agrégation, F. PORTEU-DE-BUCHÈRE Dunod, 2019 (pour les incertitudes, - idées de manip. et comparaison des dosages)
- Des expériences de la famille Redox, 2^e édition, de Boeck (dosage de la vitamine C)

Non dosage / peu comparatif / mélange étalonnage et titrage
gravimétrique (précipité peu soluble: AgCl , BaSO_4)

Dosage étalonnage par rayons UV-Visible. (spectrophotométrie peut être utilisée)
Incertitude: ne pas mélanger les deux types (A et B).