

# Chimie analytique quantitative et fiabilité

Élément imposé : Dosage conductimétrique par étalonnage

Matthieu CORNILLAULT

## **Bibliographie :**

- Terminale enseignement de spécialité physique-chimie, édition Belin éducation, 2020  
(dosage du sérum physiologique)
- Épreuves orales de chimie CAPES/Agrégation, F. PORTEU-DE-BUCHÈRE, Dunod, 2019  
(pour les incertitudes, les idées de manipulations et la comparaison des deux dosages)
- Des expériences de la famille Réd-Ox, 2e édition, De Boeck, 2011 (dosage de la vitamine C)

## Chimie analytique :

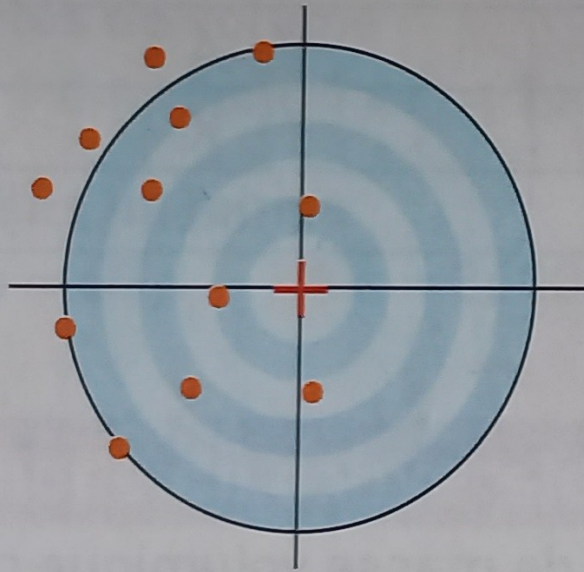
- ***analyse*** des produits d'une réaction
- ***identification*** et ***caractérisation*** d'une espèce  
→ quantité d'une espèce dans un constituant

## Techniques utilisées pour de nombreux objets :

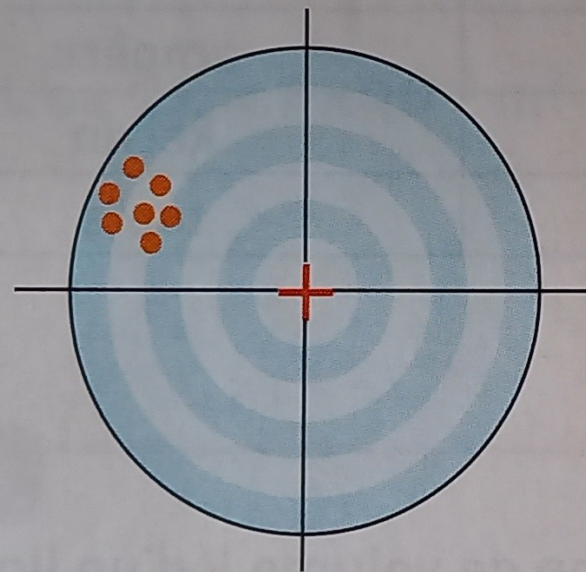
- ***contrôle de la qualité de produits***
- ***problèmes d'environnement***
- ***diagnostic médical***
- ***connaissance d'un produit de base***
- ***expertise légal***
- ***recherche en laboratoire***

Échelle de concentration obtenue à partir d'une solution mère  
de  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  de concentration  $\mathbf{C_{\text{mère}} = 40,0 \text{ mmol/L}}$

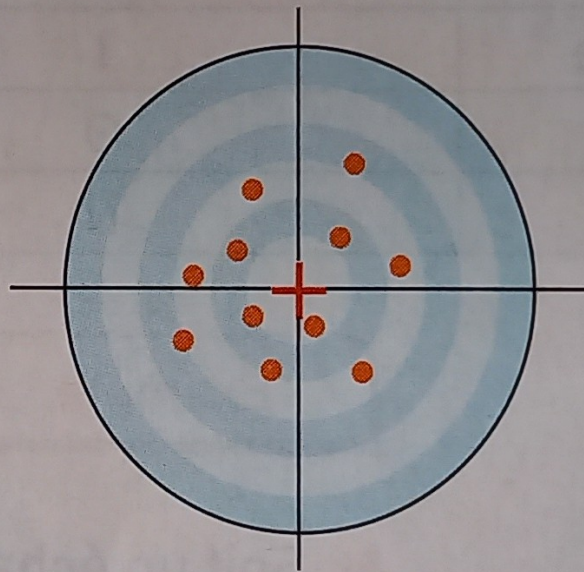
Solutions filles $V_{\text{fille}} = 100\text{mL}$	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>	<b>S4</b>	<b>S5</b>	<b>S6</b>
Volume de la solution mère $V_{\text{mère}} \text{ (mL)}$	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
Concentration de la solution fille $C_{\text{fille}} \text{ (en mmol/L)}$	1,0	2,0	4,00	6,00	8,00	10,0



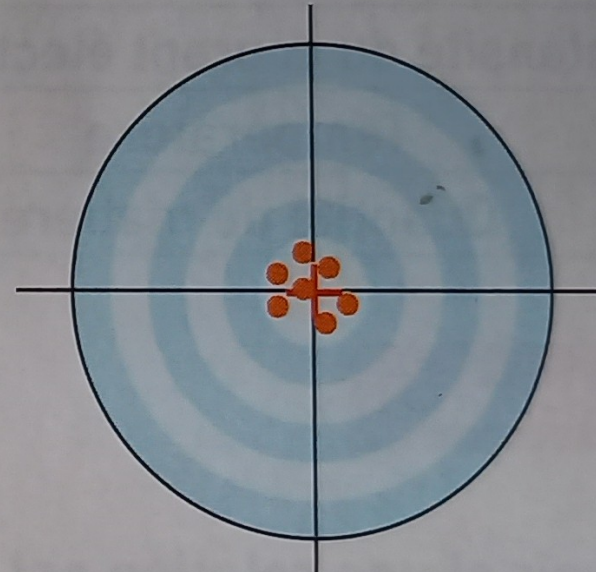
Peu juste, peu fidèle



Peu juste, bien fidèle



Bien juste, peu fidèle



Bien juste, bien fidèle

## Cas d'une mesure unique (incertitude de type B) :

La *valeur estimée de x* est la *valeur mesurée*. Ensuite, on estime l'incertitude-type  $u(x)$  :

- pour une *indication de tolérance ou de précision  $\pm a$*  :

$$u(x) = a / \sqrt{3},$$

- pour une *lecture sur un appareil avec une graduation =  $2a$*  :

$$u(x) = 1 \text{ graduation} / \sqrt{12} = a / \sqrt{3},$$

- pour une *lecture sur un appareil numérique dont la résolution est  $q = 2a$*  :

$$u(x) = q / (2 \cdot \sqrt{3}) = a / \sqrt{3}.$$

L'incertitude de mesure  $U(x)$  est alors

$$U(x) = k u(x)$$

où  $k$  est un facteur d'élargissement associé à un niveau de confiance. Pour un *niveau de confiance à 95%*, on prend généralement  $k = 2$ .

## Propagation des incertitudes :

- si  $A = bB + cC$ , avec b et c des constantes,

$$u(A) = \text{sqrt}(b^2 u(B)^2 + c^2 u(C)^2)$$

- si  $A = bBC/D$ , avec b une constante,

$$u(A) / A = \text{sqrt}( (u(B) / B)^2 + (u(C) / C)^2 + (u(D) / D)^2 )$$

Cas d'une mesure répétée un grand nombre de fois (incertitude de type A) :

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

$$x_{\text{mes}} = 1 / N \sum_{i=1}^N x_i .$$

L'écart type expérimental est

$$\sigma_{N-1} = \text{sqrt} \left( 1/(N-1) \sum_{i=1}^N (x_i - x_{\text{mes}})^2 \right) .$$

L'*incertitude-type* est

$$u(x) = \sigma_{N-1} / \text{sqrt}(N) .$$

<i>Types de dosage</i>	<b>Dosage par étalonnage</b>	<b>Dosage par titrage</b>
<i>Grandeurs physiques utilisées</i>	Potentiel, conductivité ou absorbance	Potentiel (ou pH), conductivité ou couleur
<i>Besoins</i>	<p>Relation simple (linéaire) entre une grandeur physique mesurable et la concentration de l'espèce à doser</p> <p>Substance de référence pour effectuer la courbe d'étalonnage</p> <p>Concentration de la solution inconnue dans la gamme de l'étalon (dilution)</p> <p>Rester dans le domaine de validité de la relation</p>	<p>Réaction de support de titrage quantitative, rapide et unique (pour les 3 types : direct, indirect et en retour)</p> <p>Variation brusque de la grandeur physique utilisée au moment de l'équivalence</p>
<i>Espèce dosée après le dosage</i>	Non détruite	Détruite