

Chimie analytique quantitative et fiabilité

Niveau : Lycée

Prérequis : avancement d'une réaction, absorbance, réactions acides-bases, dosages, notions de statistiques

Introduction

La chimie analytique concerne l'analyse, la caractérisation des produits d'une réaction. Elle est notamment utilisée pour le suivi de production à la chaîne ou les enquêtes policières. Le dosage d'une solution est une première approche de la chimie analytique. Dans ce cours nous allons approfondir en introduisant les termes « quantitatif » et « fiabilité ». Un résultat de dosage doit être accompagné de deux informations cruciales : une incertitude, qui permet d'estimer la confiance accordée à un résultat, et une comparaison de la valeur expérimentale avec une valeur donnée (comme une norme à respecter par exemple).

I Fidélité et incertitudes de type B

1) Dosages par étalonnage

Pour rappel, le dosage par étalonnage consiste à mesurer une grandeur dépendant de la concentration et réaliser une gamme d'étalons pour en déduire la concentration d'un échantillon donné.

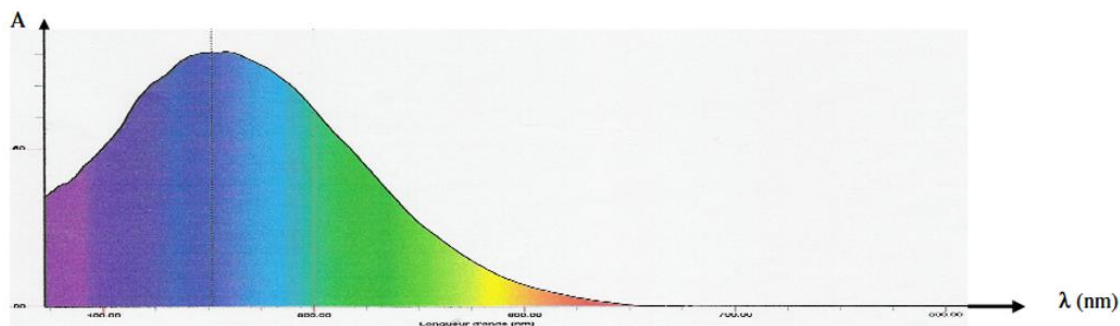
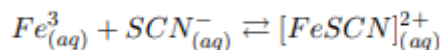
On peut par exemple réaliser une mesure d'absorbance. Pour rappel, l'absorbance d'une solution est donnée par la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon l C$, avec ϵ le coefficient d'extinction molaire, l la longueur de la cuve et C la concentration de la solution.

La méthode consiste à réaliser des solutions étalons et à mesurer leur absorbance. Ensuite, en mesurant l'absorbance d'un échantillon, on peut en déduire sa concentration.

On réalise le dosage du fer dans le vin blanc. Préparation des solutions étalons :

On réalise une solution acide de Fer (III) à 100 mg.L^{-1} ($1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) en dissolvant 0,0863 g de sulfate d'ammonium et de fer (alun de fer) dans une solution d'acide chlorhydrique à 1% et on complète à 100 mL par cette dernière. On prépare à partir de la solution mère, des solutions filles de titre en fer entre 1 mg.L^{-1} et 10 mg.L^{-1} . Dans chaque tube à essai, on introduit 10 mL de solution étalon, 0,5 mL d'acide chlorhydrique concentré (pour acidifier le milieu) et 1 mL d'eau oxygénée à 0,2 volume. On agite puis on ajoute 1 mL de solution de thiocyanate de potassium (pour former un complexe, qui absorbe). Le maximum d'absorption d'une solution contenant 10 mg.L^{-1} de Fer (III) se situe à 465 nm, on mesure l'absorbance à cette longueur d'onde. Le vin blanc contient des ions Fer (II), l'eau oxygénée permet de l'oxyder en Fe (III) (pour les étalons on ajoute l'eau oxygénée pour être dans les « mêmes conditions »).

L'équation est :



On mesure l'absorbance de l'échantillon de vin blanc et on en déduit sa concentration en Fer (III).

2) Incertitudes de type B

Évaluer les incertitudes de type B consiste à rechercher toutes les sources d'erreurs. Elles entrent en jeu lorsqu'il est difficile de réaliser un grand nombre de mesures, notamment si les conditions sont difficilement reproductibles.

Dans le cas d'une somme ou d'une différence, l'incertitude globale est la somme des incertitudes

$$\text{Ex : } A = B + C - D \rightarrow \Delta A = \sqrt{(\Delta B)^2 + (\Delta C)^2 + (\Delta C)^2}$$

Dans le cas d'un produit ou d'un quotient, par exemple si $A = \frac{BC}{D}$, l'incertitude est donnée par :

$$\frac{\Delta A}{A} = \sqrt{\left(\frac{\Delta B}{B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D}{D}\right)^2}$$

Dans l'exemple précédent, on cherche la concentration d'un échantillon, donné par : $C = \frac{A}{k}$ avec k la pente de la droite. L'erreur sur C provient d'une erreur sur A et d'une erreur sur k.

$$\text{L'incertitude sur C est donnée par : } \frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2}$$

Liste des incertitudes : masse pesée d'alun de fer, dilution, verrerie

Il existe une norme européenne sur la concentration maximale en Fer (III) autorisée : 12 mg.L^{-1}

Une mesure est dite fidèle si les valeurs mesurées sont en accord entre elles. Il est nécessaire de considérer la fidélité car les mesures répétées dans des conditions similaires ne donnent pas des résultats identiques. Ceci est attribué aux erreurs aléatoires, qui sont inévitables. Pour un très grand nombre de mesures, on s'affranchit de ces erreurs. Cependant, il existe un autre type d'erreurs : les erreurs systématiques.

II Justesse et incertitudes de type A

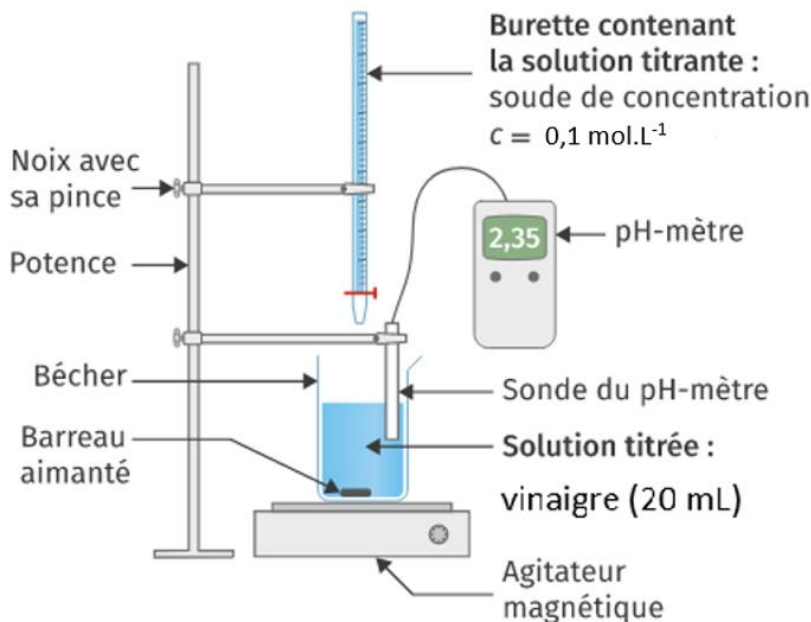
1) Titrage de l'acide phosphorique

On cherche à déterminer la concentration d'acide acétique dans le vinaigre. L'équation du titrage est :
 $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Pour rappel, le dosage par titrage permet de retrouver la concentration d'une espèce, dite titrée. On verse l'espèce titrante, de concentration connue, grâce à une burette graduée jusqu'à atteindre l'équivalence, correspondant aux moments où les réactifs sont introduits en quantités stœchiométriques. Le volume de l'espèce titrante versée est appelé volume équivalent.

On titre une solution de 20 mL d'acide acétique par de la soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

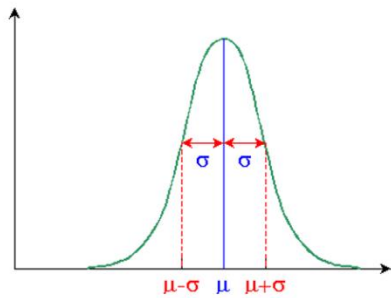
Expérience : titrage par colorimétrie (utiliser phénolphtaléine)



- ➔ Volume équivalent
- ➔ Concentration en acide acétique

Pour savoir si le résultat est juste, il faut le comparer à une valeur tabulée en prenant en compte les incertitudes (faire plusieurs titrages par colorimétrie en préparation).

2) Incertitudes de type A



$$\sigma^2 = \frac{1}{N-1} \sum (moy(x) - x_k)^2$$

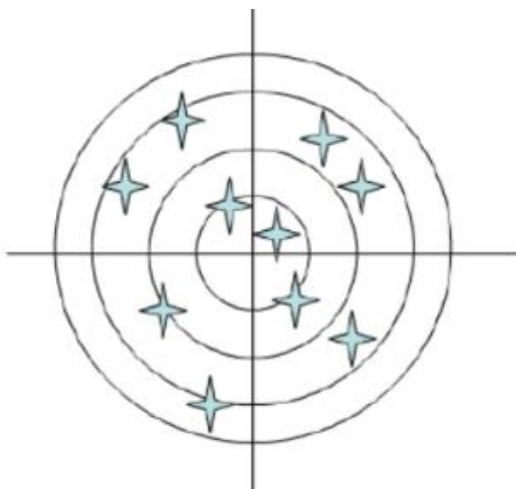
Ces incertitudes sont de type statistique, il s'agit de réaliser une série de mesures et de regarder sa moyenne et son écart-type (en cours on prend la valeur de concentration trouvée par chaque binôme, on peut alors construire un histogramme, la distribution tend vers une gaussienne s'il y a un très grand nombre de binômes). L'incertitude est : $\frac{k\sigma}{\sqrt{N}}$ avec σ l'écart-type, k le coefficient de Student, que l'on prendra égal à 2.

Si la mesure associée à sa barre d'erreur coïncide avec la valeur tabulée alors le protocole/ la mesure est juste. Sinon, il existe une erreur systématique dû au protocole (l'utilisation du matériel de mesure notamment) que l'expérimentateur n'a pas pris en compte (le protocole tel qu'appliqué ne permet pas de mesurer la valeur attendue).

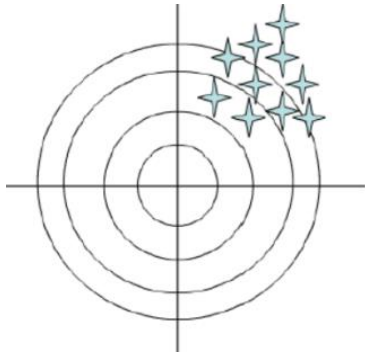
Conclusion

Dans cette leçon nous avons vu deux types d'incertitudes, qui caractérisent les erreurs aléatoires et les erreurs systématiques. Selon les mesures que l'on fait, il faut bien choisir la méthode (l'incertitude à utiliser). Un instrument et le protocole sont fiables s'ils sont fidèles (l'erreur aléatoire est faible) et justes (l'écart avec la valeur « vraie » est faible).

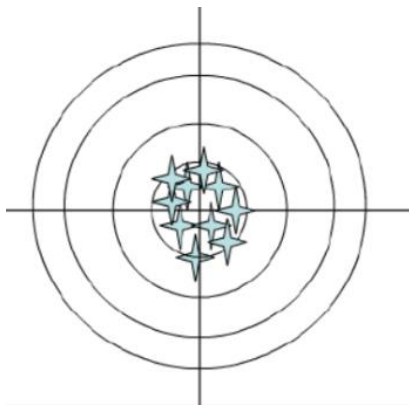
Justesse :



Fidélité :



Fiabilité :



Bibliographie

- Bulletin des Physiciens n°775, page 1159
- Atelier « Métrologie et fiabilité des résultats »
- Terminale Spé, Hatier
- Des expériences de la famille Acide-Base, Cachau-Herreillat

Questions

- Limites de la loi de Beer-Lambert ?
 - ➔ Monochromatique, densité optique assez faible, pas d'agrégats, faibles concentrations
- Méthodes de minimisation des moindres carrés ?
 - ➔ Somme des différences au carré entre expérience et valeur ajustée, divisée par la barre d'incertitude au carré
- De quoi s'affranchit-on lorsque l'on fait une série statistique ?
 - ➔ On s'affranchit des erreurs aléatoires
- Comment choisir entre une incertitude de type A et de type B ?
 - ➔ Cela dépend de l'expérience. Les expériences qui se prêtent aux incertitudes statistiques sont celles où la mesure en elle-même dépend de l'action de l'utilisateur lors de la mesure (c'est-à-dire, recommencer la mesure va effectivement changer le résultat).
- Constante d'équilibre titrage acide acétique ?
 - ➔ $10^{9,2}$