

Chimie analytique quantitative et fiabilité

3 juin 2021

Afin de déterminer la qualité d'une eau, la concentration en principe actif d'un médicament, et bien d'autres choses encore, il peut devenir nécessaire de connaître avec précision la quantité de matière d'une espèce chimique contenue dans un mélange ou une solution quelconque. On peut aussi chercher à déterminer d'autres grandeurs associées à une ou plusieurs espèces, comme des constantes d'équilibre. On se propose dans cette leçon, de présenter certaines méthodes permettant une évaluation quantitative de concentrations et de discuter de leur fiabilité.

Préambule

Leçon de niveau lycée, on choisira la terminale STL. Requiert acides et bases, loi de Kolrausch, loi de Beer-Lambert

Manips-support. Titration de la glycine acidifiée (pH-métrie et potentiométrie) ; dosage par étalonnage d'une solution de permanganate de potassium.

1 Titrages.

Manip support : titration de la glycine, voir *Florilège de Chimie pratique : 59 expériences commentées*, de F. Daumarie *et al.*

Voir aussi, à la même référence, détermination du pKa du bleu de bromophénol.

Une manière couramment employée pour doser une espèce chimique en solution est le titrage. Le principe consiste à introduire un réactif dans

le mélange, de sorte qu'une transformation, de préférence quantitative et rapide, s'y produise. Ceci a pour effet de changer la valeur d'une grandeur physique de la solution (par exemple le pH, la conductivité...) que l'on évalue au moyen d'une électrode ou d'un indicateur coloré par exemple. On repère ainsi des sauts de pH, de potentiel, de conductivité, qui permettent de repérer l'équivalence, c'est-à-dire le moment où le réactif qu'on a introduit a consommé la totalité de l'espèce en solution présente au départ.

Il s'agit de méthodes *destructives* : en effet l'échantillon analysé, une fois le titrage réalisé, n'a plus la même nature (il ne contient plus les mêmes molécules) qu'au départ ; par exemple si on dose un vinaigre avec de la soude, une fois le titrage réalisé le vinaigre ne peut plus être utilisé.

Nous allons ici titrer une espèce en solution par deux méthodes : un titrage conductimétrique et un titrage pH-métrique. On discutera de leurs efficacités relatives pour déterminer l'équivalence.

Présenter le choix de la solution titrante (concentration approximative attendue, choix d'une équivalence vers les 10mL) le but étant de pouvoir lire une valeur comprise entre les graduations minimale et maximale de la burette, mais d'avoir une incertitude relative faible sur le volume équivalent et de bien pouvoir repérer un saut de pH et des plateaux si possible.

Présenter les courbes de titrage.

Réaction support du titrage. $H_3^+N - CH_2 - COOH$; $H_3^+N - CH_2 - COO^-$; $H_2N - CH_2 - COO^-$ Tableaux d'avancement, deux acidités. Axe des pKa (2,4 et 9,7). Tout va bien, les deux réactions peuvent bien être considérées comme quantitatives (première acidité sur HO^- : $K = \frac{10^{-pKa}}{K_e} = 10^{11,6}$; seconde acidité : idem, $K = 10^{4,3}$). Les deux acidités sont dosées séparément car les deux pKa sont très éloignés.

On n'est pas obligés d'acidifier la glycine, on peut se contenter d'utiliser la seconde équivalence (mais je préfère quand-même avoir la première pour être sûr et présenter un vrai saut de pH pour faire d'une pierre deux coups).

Pour la seconde équivalence on n'observe pas un saut de pH très marqué. On discutera de la pertinence de la méthode des tangentes et de la dérivée.

Conductimétrie : rappel de la loi de Kohlrausch. $\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$ avec λ la conductivité molaire ionique de la solution en $S.m^2.mol^{-1}$ (exprimer alors les concentrations en $mol.m^{-3}$) (les siemens sont l'inverse des ohms) ; les segments ne sont pas des droites. On peut faire appel à la conductivité corrigée :

$$\sigma(S \cdot m^{-1}) = \sum_i \lambda_i c_i ; \sigma_{corr} = \sigma \times \frac{V_0 + V}{V_0}$$

L'autre solution consiste à diluer grandement la solution afin d'écraser le volume versé V sous V_0 très élevé.

Si on ne cherche qu'à observer un saut, l'étalonnage de la cellule du conductimètre n'est pas nécessaire. Cependant pour une mesure directe de conductivité pour déterminer par exemple une concentration, il faudra étalonner le conductimètre correctement.

La loi de Kohlrausch suppose de plus que les ions n'interagissent pas entre eux en solution, ce qui implique qu'ils ne doivent pas être en concentration trop élevée (inférieur à 1mol/L).

2 Calcul d'incertitude

Présenter une incertitude de type B. On utilisera les incertitudes de type A si on a pu effectuer un grand nombre de mesures, ce n'est pas le cas ici.

L'incertitude sur un volume équivalent pour un titrage a deux origines : l'incertitude associée à la burette, et l'incertitude inhérente à la méthode utilisée pour le dosage.

On illustrera l'incertitude liée au dosage pH-métrique par la méthode de la dérivée. La largeur à mi-hauteur quantifie l'incertitude associée au dosage. Pour un dosage conductimétrique, on considère que 10 points alignés de part-et-d'autre de l'équivalence permettent de considérer l'incertitude nulle.

calcul d'incertitude pour le premier saut de pH.

$$\Delta V_{eq} = \sqrt{(\Delta V_{burette})^2 + (\Delta V_{methode})^2}$$

Avec $\Delta V_{methode} = \sqrt{(\Delta V_{lecture})^2 + (\Delta V_{goutte})^2 + (\Delta V_{titrage})^2}$ Pour un titrage pH-métrique ou conductimétrique, on utilise un graphique pour trouver le volume équivalent et il n'y a donc pas d'incertitude de lecture (contrairement au dosage colorimétrique) et on n'a pas d'incertitude sur la goutte non plus (le cas échéant 0,05mL pour la goutte, et demi-graduation sur racine de 3 pour la lecture). Il reste $\Delta V_{methode} = \Delta V_{titrage}$ qu'on peut évaluer grâce à la largeur à mi-hauteur du pic.

L'incertitude sur le matériel (ici $\Delta V_{burette}$) est liée à la précision intrinsèque de la burette : on la prendra égale à $\frac{p}{\sqrt{3}}$.

On donnera le calcul de la concentration initiale en glycine, et on donnera l'incertitude ; $u(C_0) = C_0 \sqrt{\left(\frac{U(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{U(C_{titrante})}{C_{titrante}}\right)^2}$

3 Le pKa du bleu de bromophénol (pas retenu ici)

Cette technique permettra de déterminer une grandeur thermodynamique caractérisant une espèce chimique. L'existence de formes colorées permet l'utilisation de la spectrophotométrie, qui pourra s'avérer plus puissante qu'un dosage classique.

4 Dosage par étalonnage

On pourra peut-être utiliser des solutions de glycine, et un conductimètre étalonné. Sinon on pourra créer une échelle de teintes avec quelques fioles jaugées et du permanganate de potassium, utiliser la loi de Beer-Lambert. Préparer une solution de permanganate de potassium de concentration inconnue, et utiliser la courbe d'étalonnage pour en déterminer la concentration.

En première approche, une version simplifiée à l'extrême mais peu précise consiste à utiliser une échelle de teintes. On peut ainsi encadrer au visu la concentration de la solution étudiée.

Il s'agit d'une méthode qui a l'avantage d'être non-destructive : en effet après détermination de la concentration, l'échantillon peut toujours être utilisé aux fins pour lesquelles il a été conçu. Le principe du dosage par étalonnage consiste à mesurer une grandeur physique caractérisant une solution, pour des solutions de concentrations connues, afin de tracer une droite d'étalonnage. On peut ensuite utiliser cette droite d'étalonnage pour, à partir d'une mesure de la grandeur physique à laquelle on s'intéresse, déduire la concentration de l'espèce qui nous intéresse dans cette solution.

Par exemple, on peut utiliser l'absorbance d'une solution, mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre. On emploie plusieurs solutions de concentrations connues, et on mesure leurs absorbances à une longueur d'onde donnée. Il est important d'étalonner correctement le spectromètre (faire le blanc).

On trace alors la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration (on a une incertitude sur le coefficient de régression linéaire). Si on prend maintenant une solution de la même espèce de concentration inconnue, on mesure son absorbance, et en la reportant sur le graphique, on peut revenir à sa concentration.

Une des limites de la méthode est qu'à des concentrations trop élevées, le spectromètre ne permet plus de mesurer correctement l'absorbance (limite instrumentale) et les ions en solutions risquent d'interagir, de former des agrégats, et on sort de la validité de la loi de Beer-Lambert (limite de validité de la loi physique employée).

5 Conclusion

Des différentes méthodes permettant d'accéder à une grandeur à mesurer, il faut savoir distinguer la plus simple à utiliser ou la plus adaptée selon le contexte. Il faut également savoir évaluer l'incertitude de mesure associée : elle peut être une conséquence d'une limite instrumentale, ou d'une limite de validité d'une loi physique.

Nous n'avons de plus pas abordé en profondeur les incertitudes statistiques (de type A), pour des raisons pratiques (je suis seul derrière ma paillasse) ; cependant il faut savoir qu'elles sont très utilisées dans l'industrie.

Autres pistes

Utilisation d'un mauvais indicateur coloré pour les titrages : présenter des exemples. Voir Le Maréchal. Discuter des types de titrage : direct, indirect. L'intérêt du titrage indirect est qu'il est parfois plus simple de repérer nettement l'équivalence : on met un excès de réactif qui consomme totalement l'espèce à doser, puis on dose ce qu'il reste.

Il pourrait être intéressant de calculer les incertitudes relatives des méthodes de mesure employées pour la glycine.

Discuter d'incertitude type et d'incertitude élargie ! Comparer à une valeur de référence.

Bibliographie

https://uhincelin.pagesperso-orange.fr/lecon_chimie/LC07_dosages/LC7_Dosages.pdf

Daumarie, F. *et al.*(1998). *Florilège de Chimie pratique*. Hermann.

Bernard, A.-S. *et at.*(2018). *Techniques expérimentales en Chimie*. 3^{ème} édition. Dunod.