

LC6 Chimie analytique quantitative et fiabilité

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

Contents

1	Respect des normes et incertitudes de type B	2
1.1	Rappel sur les dosages par étalonnage	2
1.2	Dosage du fer dans le vin blanc	3
1.3	Incertitudes de type B	3
2	Fiabilité d'une mesure et incertitudes de type A	4
2.1	Rappel sur les titrages	4
2.2	Titration colorimétrique du diiode contenu dans la bétadine	5
2.3	Incertitude de type A	6
3	Conclusion	6
4	Protocoles des manip	9
4.1	Dosage des ions fer III dans le vin blanc	9
4.2	Dosage du diiode contenu dans la bétadine	10

Introduction

Niveau : lycée

Prérequis : Réactions acido/basiques / Mesure de pH / Notions de dosage et de titrage / Absorbance

La chimie analytique est la branche de la chimie qui a pour but l'identification, la caractérisation et la quantification des substances chimiques ainsi que le développement des méthodes nécessaires à cette analyse. Elle joue un rôle essentiel dans le contrôle de la qualité des produits qui est indispensable pour les industries chimiques, pharmaceutiques et alimentaires. On s'intéresse en particulier à l'analyse quantitative qui rassemble l'ensemble des méthodes d'analyse chimique qui permettent de déterminer la concentration de différentes substances recherchées. Primordial lors du contrôle de qualité, notamment vérification des normes, ou de la qualité nutritionnelle d'un produit.

On va s'intéresser dans cette leçon à la quantité de fer dans le vin blanc ainsi qu'à la quantité de diiode dans la bétadine, afin de les comparer à des normes. Le but va être de déterminer quantitativement la concentration de ces substances dans les deux composés, en caractérisant nos mesures par de nouveaux outils qui sont primordiaux lorsque l'on mesure un paramètre :

- Une incertitude sur la valeur mesurée qui permet d'estimer la confiance accordée à la valeur mesurée : fidélité de la mesure
- Une comparaison de la valeur expérimentale à une donnée : norme à respecter, ou encore valeur théorique tabulée : fiabilité de la mesure

1 Respect des normes et incertitudes de type B

1.1 Rappel sur les dosages par étalonnage

Dosage : technique de détermination de la concentration d'une espèce chimique en solution à partir de la mesure une grandeur physique dont la valeur dépend de la concentration de cette espèce en solution. Il peut s'agir d'une absorbance, d'un indice de réfraction... Les étapes sont les suivantes :

- Fabriquer une gamme de solutions étalons de concentrations CONNUES encadrant la concentration à déterminer
- Mesurer pour chacun de ces étalons la grandeur physique X d'intérêt
Ici on s'intéresse à l'absorbance que l'on mesure par spectroscopie UV-visible. Rappel sur la méthode sur slide : Lorsqu'on soumet une molécule à un rayonnement électromagnétique qui a la bonne énergie elle peut absorber ce rayonnement pour passer d'un état d'énergie à un autre.

- Réaliser la courbe d'étalonnage : Tracer la droite donnant la grandeur physique d'intérêt X en fonction de la concentration. En général on cherche toujours à se ramener à une droite.

Pour un dosage par mesure d'absorbance on utilise la loi de Beer Lambert : $A(\lambda) = k(l, \lambda)c$. On trace donc $f(c)$

- Mesure de la grandeur physique d'intérêt de l'échantillon de concentration inconnue dans les mêmes conditions et détermination de sa concentration

1.2 Dosage du fer dans le vin blanc

Au cours de l'élaboration ou du stockage d'un vin un accident peut se produire : il s'agit de la casse ferrique qui correspond à la précipitation de phosphate de fer (III) FePO_4 , qui est visible et gênant notamment sur le plan gustatif. On considère qu'un vin présente un risque de casse pour une teneur en fer de l'ordre de 10 mg/L.

Pour contrôler la teneur en fer on cherche à réaliser un dosage par absorption. Pour cela, on commence par former un complexe coloré en faisant réagir les ions fer qui sont dans le vin avec un excès d'ions thiocyanate qui permet la formation d'une espèce colorée. Les ions thiocyanates ayant été introduits en excès on a donc la quantité de matière

Bon on a un résultat c'est super, mais tout seul il ne veut rien dire. Il faut déterminer la précision de la mesure que l'on vient d'effectuer. Estimation des incertitudes.

1.3 Incertitudes de type B

Lorsqu'on effectue une mesure unique il est nécessaire de répertorier et d'analyser toutes les sources d'erreurs possibles afin de les prendre en compte dans la présentation du résultat. Pour cela une bonne connaissance du protocole de mesure et du matériel utilisé est nécessaire. Le bon sens de l'expérimentateur entre aussi en jeu.

La formule que l'on utilise est la suivante :

$$C = \frac{A}{k}$$

L'incertitude sur la concentration finale s'écrit (formule pas à retenir):

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

On estime les incertitudes :

- Sur l'absorbance A :

L'erreur ici est liée à l'imprécision du spectromètre on a donc une erreur de $\Delta A = 0.001$

- Sur la pente de la droite d'étalonnage

Un peu plus compliqué : il faut d'abord évaluer l'incertitude sur chaque point de la droite d'étalonnage.

- Commençons par calculer l'incertitude sur la concentration des solutions mesurées. Elle est liée à l'imprécision de la verrerie lors des pipetages et des dilutions. On estime : $\Delta C = 0,2 \text{ mg/L}$
- Ensuite pour déterminer l'incertitude sur la pente on effectue le tracé des deux tangentes extrêmes, on obtient $\Delta k =$

Finalement après calcul on obtient $\Delta C = 0,2 \text{ mg/L}$. On présente le résultat comme suit :

$$C = 1,0 \pm 0,2 \text{ mg/L}$$

Cela signifie qu'on a mesuré une teneur en fer dans le vin blanc étudiée de 1 mg et qu'on estime que la véritable valeur a 95 pourcents de chance de se trouver dans l'intervalle qu'on a donné.

Ici pour le vin blanc la concentration en fer peut dépendre d'énormément de facteur notamment de l'aération du vin, des outils utilisés pour sa fabrication etc... Donc chercher une valeur théorique à quoi la comparer serait illusoire mais on peut comparer à la norme européenne qui est de 12 mg/L. Elle est correcte : on peut utiliser ce vin en cuisine.

Transition

L'écart entre la mesure et la valeur attendue c'est la justesse. Pour un instrument de mesure et une méthode donnée, on définit la justesse (écart avec la valeur "vraie" qui caractérise l'erreur systématique) et la fidélité (qui juge l'écart entre les valeurs obtenues et qui caractérise l'erreur aléatoire). Un instrument et la méthode/protocole associée sont fiables, lorsqu'ils sont à la fois justes et fidèle. Pour cela on va étudier les incertitudes de type A.

2 Fiabilité d'une mesure et incertitudes de type A

2.1 Rappel sur les titrages

Titration : Le terme de dosage désigne l'ensemble des méthodes ayant pour objectif de déterminer la concentration d'une espèce chimique. Un titrage permet d'effectuer le dosage d'une espèce en solution en faisant intervenir une ou plusieurs réactions chimiques. L'espèce d'intérêt est alors détruite par ce dosage. Un titrage direct utilise une seule réaction de dosage, appelée réaction support de titrage. Elle doit être :

- Quantitative (réactif limitant entièrement consommé)
- Rapide
- Unique
- On réalise le montage de titrage suivant : espèce titrante dans la burette espèce titrée dans le bécher, attention à l'agitateur pour que la réaction se fasse...
- On verse petit à petit le contenu de la burette dans le bécher.
- On détermine l'équivalence : à l'équivalence les quantités de matières des réactifs (titrants et titrés) sont introduites dans les proportions stoechiométriques. Pour un titrage colorimétrique on détermine l'équivalence par un changement de couleur du milieu réactionnel. Pour un titrage pH-métrique par exemple on détermine l'équivalence au niveau du saut de pH.

2.2 Titration colorimétrique du diiode contenu dans la bétadine

On reprends les étapes précédentes avec le slide. On relève $V_E = 9,1\text{mL}$.

A l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques :

$$n_{S_2O_3^{2-}} = 2n_{I_2}$$

$$C_b V_{q=2C_{I_2} V_0}$$

On en déduit :

$$C_{I_2} = \frac{C_b V_E}{2V_0} = 0,045\text{mol/L}$$

Or $M_{\text{polyvidoneiodée}} = 2363\text{g/mol}$ donc dans $V=100\text{mL}$ de bétadine on a une masse de polyvidone iodée :

$$m = C_{I_2} V M_{\text{polyvidoneiodée}} = 10,6\text{g}$$

A comparer avec la valeur donnée par le fabricant : 10g de polyvidone iodée pour 100 mL de bétadine. Or un résultat sans incertitude ne vaut rien... On va donc tâcher de la déterminer.

2.3 Incertitude de type A

Il s'agit d'une incertitude de type statistique. Utile quand on ne dispose que de peu d'informations sur les sources d'erreurs, puisque celles-ci n'entrent pas en compte dans le calcul. On réalise une série de mesures dans les mêmes conditions. Cela permet d'ignorer l'effet des erreurs aléatoires dont on estime qu'elles se compensent en moyenne, mais pas les erreurs systématiques. On calcule l'écart type de la série, ce qui nous donne directement l'incertitude sur la mesure. Souvent on veut un intervalle de confiance c'est à dire un intervalle sur lequel on a une idée de la fiabilité du résultat.

Incertaince de type A : incertaince de type statistique déterminée à l'aide d'une série de mesure. On détermine la moyenne et l'écart type comme suit :

$$V_{moy} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i$$
$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (V_i - V_{moy})^2}$$

Ici pour estimer l'incertitude : chaque élève va réaliser la même mesure du volume équivalent dans les mêmes conditions et on va réaliser un histogramme des différentes valeurs obtenues. On peut visualiser sur cet histogramme directement la notion de valeur moyenne et d'écart type. La valeur de l'incertitude est directement donnée par l'étalement de ces valeurs. On note le résultat :

$$V_{eq} = V_{moy} \pm \sigma$$

On obtient une certaine valeur de concentration que l'on compare avec celle indiquée sur la bouteille. En regardant l'écart relatif à la valeur théorique on peut dire que : si la mesure associée à sa barre d'erreur coïncide avec la valeur tabulée, alors le protocole, la mesure est fiable. Sinon il existe une erreur systématique due au protocole que l'expérimentateur n'a pas pris en compte.

3 Conclusion

On peut résumer comme suit:

- Si les valeurs sont peu réparties c'est à dire qu'on a un écart type petit devant la valeur mesurée alors on dit que la mesure est fidèle/précise
- Si les valeurs et l'intervalle considéré comprennent bien la valeur théorique, la mesure est juste

- Si les deux conditions sont combinées, c'est à dire si la mesure est à la fois fidèle et juste, on dit qu'elle est fiable.

On peut à partir de cela estimer la fiabilité d'un protocole. Choix de la méthode à utiliser pour déterminer une incertitude : si on a suffisamment d'informations pour évaluer toutes les sources d'incertitudes on utilisera plutôt des incertitudes de type B. Mesure unique. Si on a du mal à les évaluer et si on en a la possibilité, incertitudes de type A à partir d'un traitement statistique.

4 Protocoles des manips

4.1 Dosage des ions fer III dans le vin blanc

Matériel :

- Vin Blanc
- Acide chlorydrique HCl concentré (6 M)
- Spectro
- Acide chlorydrique à 1 pourcent (0,126 M)
- Solution aqueuse de thiocyanate de potassium (2,06 M)
- Eau oxygénée à 20 vol diluée juste avant utilisation à 0,2 M
- Alun de fer ammoniacal (964,39 g/mol)

Protocole :

- Préparation de la solution mère : acide de fer III à 100mg/L à partir de la dissolution de 0,863 g d'alun de fer ammoniacal dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 pourcent puis compléter à 1L.
- Préparation des solutions étalons : On prépare à partir de la solution mère un certain nombre de solutions étalons entre 1 et 10 mg/L
- Préparation de l'échelle de teinte : Dans chaque bécher on introduit : 10 mL de solutions étalons, 0,5 mL d'acide chlorydrique concentré, 1 mL d'eau oxygénée puis après agitation, 1 mL de thiocyanate de potassium. On fait exactement la même chose avec 10 mL de vin blanc.

Explication de cette étape : 1) Dans le vin le fer est essentiellement engagé dans des complexes ce qui risque de masquer sa présence donc on commence par décomplexer en lavant à l'acide chlorydrique 2) Le fer est aussi présent sous ses deux degrés d'oxydation II et III pour n'avoir que le III on lave à l'eau oxygénée pour oxyder le fer II 3) La solution absorbe très peu dans le visible donc on fait réagir tout cela avec des ions thiocyanates en excès pour former un complexe dont la couleur est rouge et absorbe bien dans le visible

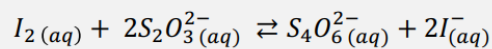
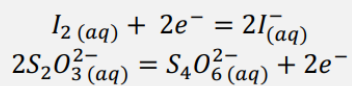
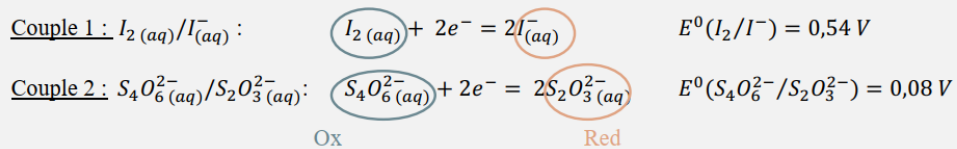
- On réalise un spectre afin de vérifier que le maximum d'absorption de la solution à 10 mg/L de fer III est à 465 nm. Ensuite on fait toutes les mesures à cette longueur d'onde.

Attention pour la mesure de l'échantillon qui contient le vin blanc on fait le blanc avec tout sauf le thiocyanate pour tenir compte de la teinte naturelle du vin blanc.

4.2 Dosage du diiode contenu dans la bétadine

Manipulation : Dosage du diiode contenu dans la bétadine

Principe du dosage :



Matériel :

- flacon de bétadine dermique commerciale à 10 pourcents
- solution de thiosulfate de sodium à 0,1 mol/L
- un peu de thiodène

Protocole : Prélever 10 mL de bétadine et les titrer par la solution de thiosulfate à 0,1 mol/L. Elle est autour de 9 mL avec ces valeurs là de concentrations. Une fois que la solution est jaune pâle l'idée de base était d'ajouter une petite pointe de thiodène car il forme un complexe stable avec une toute petite partie du diiode qui colore la solution en bleu nuit. Donc en fait tant que la solution reste bleu nuit, c'est qu'on est en train de consommer le peu de diiode qui restait dans la solution, jusqu'à juste avant l'équivalence ! Une fois qu'on a consommé tout le diiode libre (ce qui était jaune tout à l'heure) alors en dernier on attaque les restes infimes de diiode qui sont dans le complexe avec le thiodène. Le problème ici c'est que le diiode est déjà enfermé dans un complexe avec la polyvidone donc il y a probablement un genre de compétition selon Laure-Lise... Dans tous les cas surtout ne pas en mettre trop tôt parce que sinon ça ne sert à rien. Par peur de rater l'équivalence on pourrait privilégier l'utilisation d'une feuille blanche sous le bécher.

Remarque importante : pour les dosages la plus grosse sources d'incertitude c'est toujours la concentration de la solution titrante. Donc pour cette manip si vous pouvez, préparez vous même la solution de thiosulfate de sodium à partir du solide en le diluant pour avoir une meilleure précision.