

LC 06 : Chimie analytique quantitative, fiabilité

Armel JOUAN, Géraud DUPUY

Niveau : Lycée

Prérequis :

- Spectroscopie UV-Visible
- Loi de Beer-Lambert
- Résolution EDL ordre 1

Introduction

Posologie, toxicologie, nécessité de pouvoir juger de la précision et de la fiabilité d'une mesure.

1 Analyse quantitative

1.1 Rappels sur les dosages (sur slide)

- Définition de dosage et de titrage
- Réaction de titrage : rapide, totale, univoque
- Relation à l'équivalence

Transition didactique : comment peut-on juger de la pertinence de cette mesure ?

1.2 Notion de fiabilité

- Définition de justesse : écart de la valeur mesurée à la valeur réelle
- Définition précision : dispersion autour de la valeur mesurée
- Fiable = juste + précis
Sur slide : exemple des cibles de tir à l'arc
- Types d'erreur : aléatoire et systématique

Transition didactique : établissons une méthode pour juger de la fiabilité d'une mesure unique.

2 Etude quantitative sur une mesure

2.1 Principe de l'incertitude de type B

Méthode (sur diapo, étape par étape)

- on réalise une mesure unique Y_{mes} d'une grandeur Y
- on identifie tous les paramètres X_i intervenant dans la mesure
- On évalue l'incertitude ΔX_i sur la mesure des X_i
- On en déduit l'incertitude sur Y , notée ΔY , par la formule :

$$\frac{\Delta Y}{Y} = \sqrt{\left(\frac{\Delta X_1}{X_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta X_2}{X_2}\right)^2 + \dots}$$

- on note le résultat :

$$Y = Y_{mes} + \Delta Y$$

2.2 Exemple du dosage du sulfate dans l'Hépar

- Sur slide : réaction support, donner le K^0 (quantitative) + unique et rapide, schéma du montage.
- Présenter la courbe de conductivité obtenue, repérage de l'équivalence
- Donner les valeurs assorties de leurs incertitudes pour $C_{titrant}$, V_e et V_0
- Calculer C_0 à partir de la relation à l'équivalence
- Calculer ΔC_0 à partir de la formule de propagation des incertitudes, bien insister sur le fait que **sans incertitudes, le résultat d'une mesure n'est pas pertinent car on ne peut pas juger de sa précision et donc de sa fiabilité !**

Transition didactique : maintenant, menons ce genre d'étude dans le cas d'une série de mesures.

3 Etude quantitative sur une série de mesures

3.1 Principe de l'incertitude de type A

Méthode (sur diapo, étape par étape)

- On réalise des mesures multiples Y_i d'une grandeur Y
- On calcule la moyenne $\bar{Y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_i$
- On évalue l'incertitude ΔX_i sur la mesure des X_i
- On en déduit l'incertitude ΔY , donnée par l'écart-type sur Y , par la formule :

$$\Delta Y = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (\bar{Y} - Y_i)^2}$$

- on note le résultat :

$$Y = \bar{Y} + \Delta Y$$

Comparaison avec l'incertitude de type B :

- + Plus précis pour N grand
- + Supprime l'erreur aléatoire
- Demande plus de mesures

3.2 Exemple du dosage de l'aspirine

- Sur slide : réaction support, donner le K^0 (quantitative) + unique et rapide, schéma du montage.
- Avec Dozzaqueux, justifier le choix de l'indicateur coloré utilisé
- Dire qu'à l'aide de la méthode colorimétrique, on a une précision à la goutte près
- Donner les valeurs assorties de leurs incertitudes pour $C_{titrant}$, V_e et V_0
- Calculer C_0 à partir de la relation à l'équivalence

3.3 Etude de type A

- Sur diapo : valeurs + histogramme
- Extraire \bar{Y} et ΔY
- En déduire finalement C_0

Conclusion sur le fait que l'incertitude de type A permet de s'assurer de la précision et de la justesse de la mesure.

Conclusion de la leçon

Revenir à l'intro : on a mis en place des méthodes de contrôle de la fiabilité d'une mesure.

Manipulations, Ressources

- (1) Titrage conductimétrique du sulfate dans l'Hépar par le sulfate de baryum
http://www.chaurand.fr/professeur/Specialite-09_files/Spe%CC%81cialite%CC%81%2012%20-%20Dosages%20conductime%CC%81triques-Complet.pdf
- (2) Titrage colorimétrique et pH-métrique de l'aspirine par la soude (**Cachau acide-base p.26**)
 - Peser le comprimé d'aspirine avant de le broyer avec le mortier et le pilon, noter la masse m_{tot}
 - Peser exactement environ 100 mg d'aspirine en poudre, noter la masse $m_{dissout}$ et la dissoudre dans 200 mL d'eau distillée (dissoudre dans un peu moins de 200 mL d'eau dans un bécher sous agitation et éventuellement chauffage (solubilité de 4,5 g/L à 25°C dans l'eau pour l'acide acétylsalicylique) et filtrer avec un coton pour éliminer les derniers bouts de solide en suspension (excipients insolubles ?)

- Préparer une solution de soude à exactement environ 1.10^{-2} mol/L (0,040 g dans 100 mL d'eau)
- Titrer 20 mL de la solution d'aspirine filtrée, bien penser à mettre l'indicateur coloré (rouge neutre) dès le début (si suivi pH-métrique, prendre électrode ECS ou AgCl/Ag + électrode de verre)
- On s'attend à un volume équivalent vers 5 mL et à une erreur relative de 1-2 %

Remarques

- Garder en tête que phénolphtaléine et BBT sont dangereux, chercher éventuellement un autre indicateur coloré : rouge neutre.

Bibliographie + BO

- Term spé Hatier
- Cachau Acide-Base p.246 pour le titrage de l'aspirine
- Diapo incertitudes Jonathan Piard