

# LC6 – CHIMIE ANALYTIQUE QUANTITATIVE ET FIABILITÉ

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

**0.1**

\*Niveau : Terminale générale

## Bibliographie

- ↗ Cours de Martin Vérot sur Mesures et Incertitudes → l'essentiel
- ↗ <https://cahier-de-prepa.fr/bcpst2.2-fermat/download?id=2025> → Protocole de dosage par l'EDTA

## Prérequis

- Interaction électrostatique
- Dipôle électrostatique

## Expériences

- ☞ Premier et second principes de la thermodynamique
- ☞ Détermination du pKa de l'acide éthanóique

## Table des matières

0.1	1
<b>1 Introduction</b>	<b>2</b>
<b>2 Préparation de la solution titrante</b>	<b>2</b>
2.1 Réalisation expérimentale	2
2.2 Incertitudes associées : incertitudes de type B	2
2.3 Propagation des incertitudes	3
<b>3 Titrage de l'eau</b>	<b>3</b>
3.1 Réalisation expérimentale	3
3.2 Incertitudes associées : incertitudes de type A	4
3.3 Propagation des incertitudes	5
<b>4 Conclusion</b>	<b>5</b>

## Remarques sur les leçons précédentes

Bon c'est une nouvelle donc c yolo. La leçon de Nicolas était pas trop mal jugée apparemment mais trop longue. Moi je trouve ça bien l'idée de faire une méthode avec un traitement des incertitudes en type A et un en type B mais je trouve pas ça forcément pertinent de mettre tout le traitement des incertitudes à la fin. Bon ce que je propose : fil conducteur, détermination de la dureté d'une eau : ça entre en résonance avec l'intro à la martin vérot et on a des normes pas comme pour la bouillie bordelaise. L'idée ça serait de mettre en pré-requis les notions d'incertitudes (différentes erreurs systématiques ou non, et caractéristiques genre sensibilité, etc..) mais sans avoir défini une méthode pour les calculer : c'est l'objectif de la leçon. Je propose un truc du genre :

**Remarques** Attention on ne parle pas d'incertitude élargie dans le programme donc pour moi c'est HP de parler d'intervalle de confiance... (mais c'est chiant... on va dire que la discussion a eu lieu en pré-requis et qu'on ne s'intéresse ici qu'aux incertitudes-type). Je placerais la leçon en TS car sinon pas de propagation des incertitudes. On trouve des protocoles pour le titrage sur internet (Vérot n'en donne pas pour le colorimétrie).

## 1 Introduction

On montre le truc de Martin Vérot avec les différents labo qui sont pas d'accord pour le plomb dans l'eau : c'est important tout ça ! (d'où l'intérêt d'avoir les incertitudes en pré-requis sinon ils comprennent rien aux graphes). On amène la dureté de l'eau, ses normes blabla, on propose de se prendre pour un technicien pro qui doit dire si l'eau est propre ou impropre à la consommation. Présentation de la méthode (titrage par l'edta)

## 2 Préparation de la solution titrante

### 2.1 Réalisation expérimentale

La première étape pour pouvoir effectuer notre évaluation est de préparer la solution titrante d'EDTA. Cette étape est cruciale puisque si notre titrage et sa précision dépend bien évidemment de la verrerie utilisée et des gestes réalisés, il dépend aussi grandement de la solution titrante utilisée puisqu'elle joue de rôle de référence en concentration.

**Réalisation en direct en commentant les gestes**



#### Préparation de la solution titrante

👉 poly Martin Vérot



Pesée de 3,725 g de sel dissodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA,  $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ ) effectuée avec une balance de précision à 0,1 mg. L'échantillon pesé est dissous dans de l'eau puis introduit dans une fiole volumétrique jaugée complétée à 1000 mL.

En supposant que le sel dissodique de l'EDTA est pur, notre préparation présente deux sources d'incertitudes : la pesée de la masse et l'ajout du volume d'eau distillée. Comment déterminer l'incertitude associée à ces deux mesures ? En chimie il y a deux façons d'estimer l'incertitude-type associée à une mesure : soit par une méthode statistique et on parle alors d'incertitude de type A, soit par une autre méthode et on parle alors d'incertitude de type B. Je vous propose de déterminer l'incertitude-type liée à ces deux mesures par une évaluation de type B.

### 2.2 Incertitudes associées : incertitudes de type B

La plupart du temps, pour déterminer une incertitude de type B on se réfère à l'instrument de mesure que l'on utilise. Celui-ci peut nous fournir des informations sur l'incertitude associée à la mesure qui va nous permettre de remonter par la suite à l'incertitude-type. Un premier cas est celui où le constructeur a directement indiqué l'incertitude-type associé à la mesure sur l'appareil, il n'y a alors rien à faire à part recopier. Un second cas est celui où le constructeur fournit une valeur d'incertitude mais pas l'incertitude-type. Par exemple, il y a marqué sur une balance "Précision 0,1 g". Dans ce cas là on suppose que cela signifie que l'on est sûr à 100% que notre masse exacte va se situer entre  $m_{mes} - 0,1 g$  et  $m_{mes} + 0,1 g$ . L'incertitude-type s'en déduit donc par le petit calcul suivant (qu'on ne justifie pas car c HP) :

$$u = \frac{U}{2\sqrt{3}} \quad (1)$$

Cette formule s'applique aussi au cas d'une mesure avec un instrument gradué : si je prends une règle pour mesurer un fil, je ne peux pas lire précisément sa longueur mais je peux l'encadrer entre deux graduations. La largeur de l'intervalle d'incertitude  $U$  dans lequel je suis sûr à 100% de trouver ma longueur exacte est donc la taille d'une graduation. Prenons l'exemple d'un rapporteur gradué tous les degrés : on a alors  $U = 1^\circ$ , l'incertitude-type associée est donc  $u = 0,3^\circ$  (la discussion sur le nombre de chiffres significatifs a été faite en pré-requis) et donc une mesure se mettra sous la forme :

$$\alpha = 36,0 \pm 0,3^\circ \quad (2)$$

Dans tous les cas, il est important de bien lire les notices car les données constructeur dépendent de beaucoup de paramètres. Par exemple pour un voltmètre, l'incertitude constructeur dépend du calibre que l'on utilise.

Si l'on revient à notre expérience, j'ai utilisé pour peser la masse une balance dont le constructeur indique une précision de  $0,1 \text{ g}$ . On a donc  $U = 0,1 \text{ g}$  et  $u = 0,03 \text{ g}$  soit finalement :

$$m = 3,73 \pm 0,03 \text{ g} \quad (3)$$

Pour ce qui est du volume de la solution, il faut regarder les indications données sur la fiole jaugée. **à lire sur la fiole utilisée** Ici le constructeur donne la largeur de l'intervalle sous forme  $\pm$ , il faut donc prendre garde :  $U$  correspond à deux fois la valeur inscrite. On a alors  $U = mL$ ,  $u = mL$  et donc le résultat de la mesure s'écrit :

$$V = \quad (4)$$

↓ *Tout ça c'est très bien mais moi ce que je veux connaître c'est la concentration qui dépend de ces deux mesures*

## 2.3 Propagation des incertitudes

Lorsque l'on veut calculer l'incertitude associée à une grandeur qui dépend de plusieurs grandeurs avec elles-mêmes une incertitude on parle de propagation des incertitudes. Ici on veut connaître la concentration de la solution en EDTA, on a :

$$[EDTA] = \frac{m}{MV} \quad (5)$$

Quelle est alors l'incertitude associée ? La somme ? Le quotient ? En fait les mathématiques derrière tout ça sont compliquées. On ne vous demandera pas de connaître les formules permettant de propager les incertitudes mais vous devez être en mesure de les appliquer si on vous les donne. Dans le cas d'une formule simple (somme, quotient, produit, soustraction ...) on a la formule suivante :

$$u_z = \sqrt{\sum_i u_{i, B}^2 + \sum_i u_{i, A}^2} \quad (6)$$

Si on l'applique ici on a ça, et ça donne ça. Voilà on a notre concentration et son incertitude.

↓ *Bah faut titrer maintenant*

## 3 Titrage de l'eau

### 3.1 Réalisation expérimentale

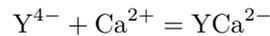




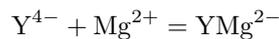
Protocole : <https://cahier-de-prepa.fr/bcpst2.2-fermat/download?id=2025>

Attention, l'eau du labo est trop dure pour ce protocole, concentrer deux fois plus la solution d'EDTA dans le doute je pense. Pour le tampon ammoniacal pas besoin non plus de se faire chier, j'étais plus à 10-11 que 9,2 (papier pH).

La réaction de titrage est une réaction de complexation



ou



On ajoute un indicateur coloré (le NET) qui complexe les ions Mg et Ca (solution rouge), il y a changement de couleur à l'équivalence quand l'indicateur n'est plus sous forme de complexe mais d'ion (solution bleue). On peut donc suivre le dosage par colorimétrie.

À l'équivalence

$$C_0 V_{eq} = ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]) V_0$$

$$[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] = \frac{C_0 V_{eq}}{V_0}$$

Pour présenter notre résultat correctement c'est à dire avec l'incertitude associée, il faut calculer cette incertitude donc calculer les incertitudes sur  $V_{eq}$ ,  $C_0$  et  $V_0$ . C'est fait pour  $C_0$ , commençons par  $V_{eq}$  On rappelle la réaction, méthode de suivi (colorimétrie), on la fait en live (seulement qq points je pense c long sinon nan ? à voir parce que ça peut être cool d'utiliser la solution qu'on vient de préparer...)



*On a un  $V_{eq}$  mais on l'a fait plusieurs fois/tous vos camarades en ont fait*

## 3.2 Incertitudes associées : incertitudes de type A

Lorsque c'est possible, avoir une étude statistique plutôt qu'une unique mesure permet de réduire de manière significative l'incertitude. En plus de la diminution de l'incertitude, un ensemble de mesure permet de prendre simultanément en compte des effets qui sont autrement difficiles à estimer. L'intérêt des méthodes statistiques est d'autant plus élevé que le nombre de mesure est grand.

Suite à l'ensemble des mesures  $z_1, \dots, z_n$  il faut calculer la valeur moyenne  $\bar{z}$  ainsi que l'écart-type de la moyenne  $\sigma_{\bar{z}, A}$ .

La moyenne vaut

$$\bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i$$

et l'écart type sans biais :

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2}$$

L'incertitude à retenir est l'écart type à la moyenne :

$$u_{\bar{z}, A} = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

L'équation indique que l'incertitude-type sur la moyenne tend vers 0 lorsque n augmente et qu'elle diminue comme la racine carrée de n. Il faut donc 4 fois plus de mesures pour diviser par deux l'incertitude. En pratique, même avec un grand nombre de valeur l'écart type calculé ainsi sous-estime l'incertitude puisqu'il peut varier d'une série de mesures à l'autre. C'est ce qui va justifier la multiplication de l'incertitude par un facteur  $k$  supérieur à 1.

**Calcul de l'incertitude de type A sur nos volumes équivalents**

### 3.3 Propagation des incertitudes

On a les incertitudes sur  $v_{eq}$  et  $C_0$ . Pour  $V_0$  on va simplement prendre l'incertitude constructeur comme précédemment.

Pour propager les incertitudes on peut utiliser une formule comme précédemment, mais on peut aussi utiliser un programme qui va simuler un grand nombre de résultats possibles en choisissant au hasard chaque paramètre de l'expression de la grandeur mesurée. Chaque paramètre est choisi aléatoirement et selon une loi de probabilité choisie qui prend en compte son incertitude propre. C'est la méthode de Montecarlo.

## 4 Conclusion

On résume tout avec un schéma comme Nicolas (qui vient de Vérot basiquement) pour rappeler tout ça. Pas d'idée d'ouverture pour le moment si ce n'est montrer que la métrologie c'est un domaine à part entière.

## Remarques

Pas obligé de spécifier le facteur d'élargissement qui est HP. La notion de complexe est HP donc on peut juste écrire la réaction et ne pas trop en dire plus je pense.