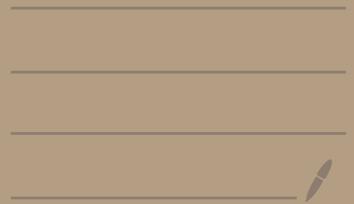


LC06 - Chimie

Analytique, quantitative
et fiabilité.



* Niveau: Total.

* Programmes:

Notions et contenus	Capacités exigibles
Variabilité de la mesure d'une grandeur physique.	Exploiter une série de mesures indépendantes d'une grandeur physique : histogramme, moyenne et écart-type. Discuter de l'influence de l'instrument de mesure et du protocole. Évaluer qualitativement la dispersion d'une série de mesures indépendantes. Capacité numérique : Représenter l'histogramme associé à une série de mesures à l'aide d'un tableur ou d'un langage de programmation.
Incertitude-type.	Définir qualitativement une incertitude-type. Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une approche statistique (évaluation de type A). Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une autre approche que statistique (évaluation de type B).
Incertitudes-types composées.	Évaluer, à l'aide d'une formule fournie, l'incertitude-type d'une grandeur s'exprimant en fonction d'autres grandeurs dont les incertitudes-types associées sont connues. Capacité numérique : Simuler, à l'aide d'un langage de programmation, un processus aléatoire illustrant la détermination de la valeur d'une grandeur avec incertitudes-types composées.
Écriture du résultat. Valeur de référence.	Écrire, avec un nombre adapté de chiffres significatifs, le résultat d'une mesure. Comparer, le cas échéant, le résultat d'une mesure m_{mes} à une valeur de référence m_{ref} en utilisant le quotient $\frac{m_{mes} - m_{ref}}{u(m)}$ où $u(m)$ est l'incertitude-type associée au résultat.

T⁶ G

Notions et contenus	Capacités exigibles
Dispersion des mesures, incertitude-type sur une série de mesures. Incertitude-type sur une mesure unique. Sources d'erreurs.	- Procéder à une évaluation de type A d'une incertitude-type. - Procéder à une évaluation de type B d'une incertitude-type pour une source d'erreur en exploitant une relation fournie et/ou les notations constructeurs. - Identifier qualitativement les principales sources d'erreurs lors d'une mesure. - Comparer le poids des différentes sources d'erreurs à l'aide d'une méthode fournie. - Identifier le matériel adapté à la précision attendue. - Proposer des améliorations dans un protocole afin de diminuer l'incertitude sur la mesure. - Évaluer, à l'aide d'une relation fournie ou d'un logiciel, l'incertitude-type d'une mesure obtenue lors de la réalisation d'un protocole dans lequel interviennent plusieurs sources d'erreurs.
Expression du résultat.	- Exprimer un résultat de mesure avec le nombre de chiffres significatifs adaptés et l'incertitude-type associée.
Valeur de référence.	- Valider un résultat en évaluant la différence entre le résultat d'une mesure et la valeur de référence en fonction de l'incertitude-type.
Justesse et fidélité.	- Exploiter la dispersion de séries de mesures indépendantes pour comparer plusieurs protocoles de mesure d'une grandeur physique en termes de justesse et de fidélité. Capacités numériques : - Utiliser un tableur, un logiciel ou un programme informatique pour : - traiter des données expérimentales ; - représenter les histogrammes associés à des séries de mesures ; - évaluer l'incertitude-type finale d'une mesure.

T⁶ STL

Notions et contenus	Capacités exigibles
Variabilité de la mesure d'une grandeur physique. Incertitude. Incertitude-type.	Identifier les incertitudes liées, par exemple, à l'opérateur, à l'environnement, aux instruments ou à la méthode de mesure. Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une approche statistique (évaluation de type A). Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une autre approche que statistique (évaluation de type B). Associer un intervalle de confiance à l'écart-type dans l'hypothèse d'une distribution suivant la loi normale.
Incertitudes-types composées.	Évaluer l'incertitude-type d'une grandeur s'exprimant en fonction d'autres grandeurs, dont les incertitudes-types sont connues, à l'aide d'une somme, d'une différence, d'un produit ou d'un quotient. Comparer entre elles les différentes contributions lors de l'évaluation d'une incertitude-type composée. Capacité numérique : simuler, à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, un processus aléatoire permettant de caractériser la variabilité de la valeur d'une grandeur composée.
Écriture du résultat d'une mesure.	Écrire, avec un nombre adapté de chiffres significatifs, le résultat d'une mesure.
Comparaison de deux valeurs ; écart normalisé.	Comparer deux valeurs dont les incertitudes-types sont connues à l'aide de leur écart normalisé. Analyser les causes d'une éventuelle incompatibilité entre le résultat d'une mesure et le résultat attendu par une modélisation.
Régression linéaire.	Utiliser un logiciel de régression linéaire afin d'obtenir les valeurs des paramètres du modèle. Analyser les résultats obtenus à l'aide d'une procédure de validation : analyse graphique intégrant les barres d'incertitude ou analyse des écarts normalisés. Capacité numérique : simuler, à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, un processus aléatoire de variation des valeurs expérimentales de l'une des grandeurs – simulation Monte-Carlo – pour évaluer l'incertitude sur les paramètres du modèle.

NPSE

Références: [1] Cours N. Vérot

http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_incertitudes.pdf

[2] JF(1) - "la chimie expérimentale - 1 - Chimie générale"

• Plan:

I) Préparation d'une solution titrante.

- 1) Réalisation expérimentale.
- 2) Incertitudes associées : type B.
- 3) Propagation des incertitudes.

II) Titrage de l'eau.

- 1) Réalisation expérimentale.
- 2) Incertitudes associées : type A.
- 3) Propagation des incertitudes.

- Prérequis:
 - Variabilité de la mesure d'une grandeur q .
 - Incertitudes, Incertitudes types.
 - Pesage.

- Accroche:
 - Slide avec la teneur de l'eau en plomb. Discussion sur l'importance de l'analyse quantitative etc...
 - ⇒ On va mettre ça en application pour déterminer la densité d'une eau.
 - ⇒ On se met donc la peau d'un lobo qui veut vérifier ces infos écrites sur l'étiquette d'une eau.

I) Préparation d'une solution titrante.

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 éthylènediaminétraacétique (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.

A adopter : l'idée est d'avoir une solution de concentration $\sim 0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (regarder sur l'étiquette de l'eau la qdm d'eau à ajouter).

$$n(\text{EDTA}) = 372,24 \text{ g/mol}$$

(il faut en faire une quantité suffisante pour faire du Type A après.)

2) 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 $m_{mes} - 0,1 \text{ g}$ et $m_{mes} + 0,1 \text{ g}$. L'incertitude-type s'en déduit donc par le petit calcul suivant (qu'on ne justifie pas car c HP) :

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

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 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

3) Propagation des incertitudes.

$$C_m \text{ a } [EDTA] = \frac{m}{nV}$$

La propagation des incertitudes :

$$u_z = \sqrt{\sum_i u_{i,z}^2 + \sum_i u_{i,n}^2}$$

$$\text{Si } z = f(x_1, \dots, x_n).$$

$$\Rightarrow u_z = \sqrt{\left(\frac{\partial z}{\partial x_1} u_{x_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial z}{\partial x_n} u_{x_n}\right)^2}$$

Ici :

$$u([EDTA]) = [EDTA] \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

II) Titration de l'eau.

1) Réalisation expérimentale

cf [2] p. 45.

2) Typ 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) Propagation des incertitudes.

⇒ Méthode de Monte Carlo (pas trop en SIC).