

4. AUTOUR DES EXPÉRIENCES

4.1. Le vocabulaire

Le vocabulaire associé aux titrages est spécifique et peut laisser place à des confusions. Il faut être rigoureux sur les définitions utilisées, quitte à donner votre propre définition s'il n'y en pas de communément admise. De manière générale, pour toute précision de vocabulaire en chimie, il faut consulter le Golden book de l'IUPAC.¹

Dosage Détermination d'une quantité de matière (ou une grandeur associée, comme la concentration, molalité, etc) précise dans une échantillon donné.

Titrage Détermination de la quantité d'une substance A inconnue par l'ajout d'une quantité connue de substance B qui réagit avec A. Il doit y avoir un moyen de reconnaître le point de fin de titrage qui doit coïncider au mieux avec l'équivalence.

Point de fin de titrage Le point de fin de titrage correspond à une variation brusque d'une propriété physico-chimique.

Équivalence L'équivalence correspond au moment où les réactifs ont été introduits en quantité stœchiométrique;

Titrage direct Titrage où la quantité de A est directement reliée à sa consommation par B :



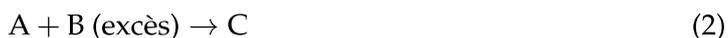
Exemple : titrage du fer par le cérium.

Titrage indirect On titre la quantité de C formée par réaction entre A et B



Exemple : Dosage du dioxygène par la méthode de Winkler

Titrage/dosage en retour On fait réagir A avec B en excès puis on titre la quantité de B n'ayant pas réagi pour en déduire la quantité de B ayant réagi avec A :



Exemple : Dosage en retour de la vitamine C par le diiode.

4.2. La chimie analytique

Il ne faut pas croire que la chimie analytique se réduit à la phase de dosage/titrage. Elle englobe également la phase de préparation de l'échantillon, la mise au point de méthodes analytiques et bien évidemment, la réalisation et le traitement de l'expérience.

Si les dosages sont de plus en plus essentiels dans le contrôle qualité au quotidien, seules des méthodes robustes avec des opérateurs qualifiés et des vérifications régulières de la chaîne complète de mesure permettent de valider l'ensemble de la mesure. D'autant plus que les scandales sanitaires et risques de pollution sont encore légion : pollution de l'eau de Flint aux États-Unis en 2016² (Barack Obama ayant dû agir devant l'ampleur de la catastrophe), affaire du lait contaminé en chine en 2008³, toxicité des couches relevé par 60 millions de consommateurs en 2017, etc. La simple confiance ou non dans les autorités sanitaire pousse par exemple la chine à faire fabriquer ses vaccins par Sanofi pour s'assurer de leur qualité.

Un exemple un peu plus parlant pour montrer les problèmes associés aux dosages et titrages est donné figure 1.[8, p 96]

1. <http://goldbook.iupac.org/>

2. https://fr.wikipedia.org/wiki/Crise_sanitaire_de_Flint

3. https://fr.wikipedia.org/wiki/Scandale_du_lait_frelat%C3%A9_en_2008

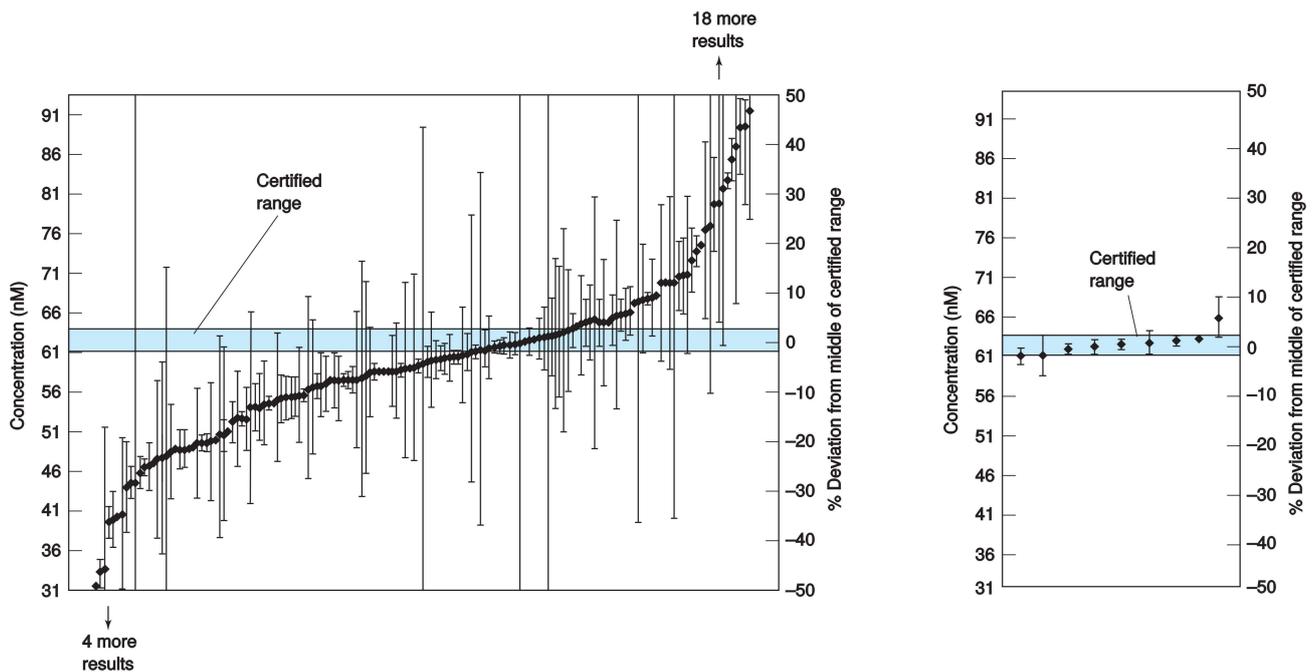


Figure 1 – Résultats du dosage du plomb dans de l’eau de rivière. La zone bleutée correspond à la valeur certifiée par une autorité de référence. À gauche, les résultats de 181 laboratoires privés munis de procédures de gestion de la qualité. À droite, les résultats fournis par 9 laboratoires de métrologie nationaux.

Parmi les différents résultats des laboratoires privés, 22 laboratoires donnent des résultats avec plus de 50 % d’erreur. Une proportion encore plus large donne un résultat qui ne contient pas l’intervalle certifié. À l’inverse, tous les laboratoires nationaux donnent un résultat qui recoupe l’intervalle attendu. De même, les incertitudes associées aux résultats sont très variables pour les laboratoires privés et bien plus faibles pour les laboratoires nationaux. Cela montre que seul des contrôles à l’aveugle rigoureux et périodiques avec des échantillons « inconnus » permet de vérifier la fiabilité des résultats donnés par la personne faisant les analyses.

4. 3. Les dosages

Les dosages englobent toutes les manières de remonter à la quantité de matière ou dérivé. Ils sont physico-chimiques et peuvent donc aussi bien être faits par étalonnage que titrage ou tout autre méthode destructive (titrages, ...) ou non destructive (spectrophotométrie, conductimétrie, etc). Les titrages ne sont donc qu'une sous-catégorie des dosages.

En général, il faut limiter le plus possible les *effets de matrice* qui correspondent à toutes les interférences possibles sur la mesure lié à la nature complexe de l'échantillon analysé (espèces parasites qui peuvent altérer ou modifier la réponse donnée par la méthode de dosage). Pour cela, il est parfois nécessaire de procéder à des étapes de purification qui sont elles-même sources d'erreur. La chimie analytique vise très souvent à éliminer tous les effets de matrice pour rendre la mesure plus fiable, sélective et rapide. Les gains peuvent être considérables. Pour un même test sanguin, en une vingtaine d'années :

- Le volume nécessaire a été divisé par 35;
- Le temps d'analyse a été divisé par 15;
- Le nombre d'étapes nécessaire a été divisé par 58.

4. 4. Les titrages

Les titrages font intervenir explicitement une réaction chimique. Cependant, il doit y avoir une propriété mesurable qui doit être quantifiable pour remonter à la grandeur recherchée. De plus, pour qu'un titrage soit exploitable, il faut que :

- La réaction soit cinétiquement rapide;
- La réaction soit quantitative (il est rare qu'elle soit totale et **cela n'a rien à voir avec le fait que $K \gg 1$** ou non);
- Le *point de fin de titrage* doit être facilement détectable;

Le type de réaction impliqué (acide-base, précipitation, oxydo-réduction, complexation, ...) est totalement découplé de la méthode de détection (spectrophotométrie, pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie, gravimétrie, etc).

De plus, un des enjeux principaux est que le point de fin de titrage (*end-point* en anglais) coïncide le plus possible avec l'équivalence. (voir la partie 4. 1.) La différence entre les deux est appelée erreur de titrage (*titration error* en anglais). Il faut veiller à minimiser cette erreur pour que le titrage soit valide. Il faut savoir que l'erreur de titrage est non nulle dans les cas suivants (c'est à dire quasiment tout le temps) :

- En dosage d'oxydo-réduction si le dosage n'est pas de stœchiométrie 1 :1 alors le point de pente maximale n'est PAS égal à l'équivalence;
- En dosage acide-base si la courbe n'est pas symétrique (autre que dosage d'un acide fort par une base forte) le point de pente maximale n'est PAS égal à l'équivalence;[3][11][6]
- Idem, la méthode de Gran est auto-cohérente;[13]
- En dosage par précipitation, le point anguleux n'est pas égal à l'équivalence;[2][3]

Pour la partie (très) calculatoire sur la démonstration de certains de ces résultats, je vous renvoie aux références correspondantes. Il ne faut pas pour autant s'alarmer : le fait qu'il y ait une erreur non nulle ne veut pas dire que celle-ci est importante devant les autres sources d'incertitudes.

5. TECHNIQUES

Le livre d'Anne-Sophie Bernard[1] est à mon avis le premier livre vers lequel vous devez vous tourner : il est concis mais relativement complet pour expliquer les différentes méthodes utilisées aussi bien en chimie générale qu'en chimie organique.

De manière générale, lors des branchements, il est préférable de faire tourner l'électrode/la cellule plutôt que le câble pour visser l'un sur l'autre.

5.1. Potentiométrie

[1, p 51] [12, p 16] [4, p 104] La potentiométrie consiste à mesurer une différence de potentiel entre deux solutions. Pour pouvoir mesurer cette différence de potentiel, le circuit électrique utilisé doit être fermé (il faut donc faire tremper les deux électrodes dans la solution). Si vos mesures semblent aberrantes, il est possible que cela vienne d'un câble défectueux, il faut alors penser à *tous* les changer pour tester cette éventualité.

La différence de potentiel mesurée peut être relative ou absolue. Dans le cadre de l'agrégation de physique, c'est souvent une différence de potentiel « absolue » qui est mesurée. Il faut donc utiliser **une électrode de référence** qui sert à définir une échelle de potentiel avec son potentiel fixe.

Les électrodes de référence

[5, p65][10, p 210] L'électrode de référence est en général séparé du milieu de mesure par un fritté. Les deux électrodes les plus couramment utilisées sont l'électrode au calomel saturé et l'électrode d'argent.

- Ces deux types d'électrodes font intervenir des ions chlorures, il faut donc **absolument les protéger si vous utilisez des solutions avec des ions Ag^+** .
- On ne fait **jamais** passer de courant dans une électrode de référence (sauf cas exceptionnels pour des opérations de maintenance). Donc attention à ne pas faire d'électrolyse impliquant directement une électrode de référence.
- Pour une électrode au calomel saturé, il faut ... **saturer l'électrode**. Il faut donc toujours commencer par vérifier si l'électrode est saturée. Sinon, il faut ajouter du KCl solide jusqu'à saturation. S'il n'y a plus assez de liquide, il faut veiller à compléter avec une solution saturée (sinon il faudra mettre beaucoup de solide et le trou n'étant pas grand, c'est fastidieux). Pour le remplissage, comme en général on en met partout, il faut mettre un papier en dessous pour récupérer plus facilement le solide. De même, il faut **remplir le capuchon de l'ECS avec une solution saturée de KCl** (en mettant de l'eau distillée, on désature l'électrode).
- Pour une électrode Ag/AgCl, il ne faut **PAS** saturer l'électrode. En effet, si la concentration en ions chlorure est trop élevée, il y a redissolution du précipité. Il faut donc remplir avec une solution non saturée (en général à $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- Il arrive fréquemment qu'il y ait une bulle d'air sous l'électrode (lorsque l'électrode n'a pas été stockée à la verticale), il faut alors tapoter sur l'électrode (avec son doigt et pas un objet dur!) pour la chasser.

Les électrodes de mesure

- l'électrode de platine : elle est reconnaissable à :
 - son fil relativement fin (1 mm de diamètre ou moins généralement) plus ou moins tordu ;
 - son aspect métallique gris pas très brillant ;
 - les lettres « Pt » qui peuvent apparaître sur le corps de l'électrode ou le capuchon.Elle est inerte, permet de réduire les surtensions associées au couple de l'eau et est généralement une électrode de troisième espèce.
- l'électrode d'argent : elle est reconnaissable à :
 - Son fil relativement épais (2-3 mm de diamètre) ;

- Son aspect noirâtre (si recouverte de chlorure d'argent ou d'oxyde) ou au contraire très brillant si elle a été polie;
- les lettres « Ag » qui peuvent apparaître sur le corps de l'électrode ou le capuchon. Elle est en général utilisée comme électrode de première espèce dans le couple Ag/Ag⁺ ou de seconde espèce dans le couple Ag/AgCl;
- l'électrode de cuivre : facilement reconnaissable à son aspect métallique rouge.
- l'électrode de verre (cf pH-métrie);
- les électrodes spécifique (iode, fluor, etc);

5.2. La pH-métrie

[1, p 59] [12, p 18] [5, p 64, 68][10, p 213] Pour la pH-métrie, il faut avant tout savoir que c'est une méthode potentiométrique. La différence de potentiel étant reliée à la concentration en espèce dans le milieu extérieur. La relation entre potentiel mesuré et concentration en ion est la forme :

$$U = a + b\text{pH} \quad (3)$$

- Il faut systématiquement calibrer l'électrode de verre car les valeurs de a et b sont très sensibles à l'état de surface de l'électrode. Pour cela, il faut étalonner le pH-mètre avec les solutions tampons correspondant à la gamme de pH étudiée. Comme il y a deux inconnues, il faut utiliser au minimum ... deux tampons pour étalonner la solution. En règle générale, il faut veiller à faire en sorte que le tampon utilisé corresponde à celui pour lequel l'appareil est prévu (par exemple un tampon NIST si l'appareil connaît les valeurs de ces tampons).
- Il faut également rentrer la température (troisième paramètre) car l'appareil de mesure connaît la valeur du pH des solutions tampon en fonction de la température et en tient compte pour l'étalonnage.
- Lors de l'étalonnage, il ne faut pas oublier de bien faire tremper électrode de verre et électrode de référence dans la solution tampon. De même, devant un jury, il est nécessaire d'utiliser un support et de ne surtout pas tremper ses électrodes en les tenant à la main.
- Pour nettoyer l'électrode de verre, il faut la rincer à l'eau distillée puis l'essuyer au papier Joseph en tapotant et sans la frotter (pour éviter tout phénomène de triboélectricité qui viendrait perturber la mesure).
- Lors de la mesure, il faut veiller à rapprocher les points lors de l'équivalence pour que le titrage soit précis – sauf si vous utilisez la méthode de Gran.

5.3. La conductimétrie

[1, p 65] [14] [4, p 85] La conductimétrie est en fait une mesure d'impédance. La mesure se fait en courant alternatif pour éviter de polariser les électrodes, c'est à dire atteindre un état où le système se comporte comme un condensateur par accumulation d'ions chargés à proximité des électrodes. Comme c'est une mesure d'impédance, la fréquence joue un rôle important sur la valeur mesurée.[14] Attention, ce qui est immergé dans la solution est une cellule et pas une électrode. Pour rappel, c'est généralement la loi de Kholrausch qui est utilisé :

$$G = k\sigma = k \sum_i c_i \lambda_i^\circ \quad (4)$$

où k est la constante de cellule et dépend de la géométrie de la cellule, c_i est la concentration et λ_i°

- Il ne faut jamais toucher les plaques car elles sont en platine platiné et en les touchant, on peut altérer leur état de surface.
- L'école « française » recommande de ne jamais agiter lors d'une mesure de conductimétrie car les lignes de convections pourraient être différentes et fausser la mesure. Comme vous passez l'agrégation franco-française, il faudra donc ne pas agiter lors de la prise de mesure.
- Attention à veiller à étalonner le conductimètre seulement si cela à une réelle utilité (utilisation de la valeur et pas détection d'une rupture de pente).

- De même, il se peut que lors d'une mesure en continu, l'appareil change de calibre automatiquement, comme cela s'accompagne d'un changement de fréquence de mesure, il peut y avoir une discontinuité des mesures lors du changement de calibre. (Il est possible de forcer la gamme utilisée pour éviter ce genre de problèmes)
- En général, il est préférable de corriger des effets de dilution pour avoir de belles portions de droites lors de l'analyse. (Si le volume initial est de 20 mL et le volume équivalent aussi, la dilution correspond à un facteur deux et est nettement visible). Pour cela, il faut se ramener au volume initial. Le facteur correctif à utiliser est $\frac{V + V_0}{V_0}$ qui est plus grand que 1 (la dilution ayant tendance à diminuer la concentration). Du coup, cela implique de connaître le volume initial, ce qui n'est pas toujours le cas si vous avez dû rajouter de l'eau pour que la cellule soit immergée. Il faut alors savoir quel volume d'eau a été ajouté (avec une burette, une pipette, au trait de graduation en fonction de la précision raisonnable souhaitée).
- Lors de la prise de point, il est possible d'espacer régulièrement vos point et il faut veiller à faire en sorte d'avoir suffisamment de point pour chaque portion de droite.

5. 4. Les incertitudes en chimie

[1, p 19]

Démarche générale

L'obtention d'une mesure précise avec une incertitude fiable n'est pas hors de portée. Il faut procéder avec méthode et pas à pas (figure 2). **Dans les cas les plus courants, quelques minutes doivent suffire pour fournir la grandeur et l'incertitude associée.** Dans certains cas, certaines étapes peuvent cependant être un peu plus techniques.

Il faut commencer par évaluer l'incertitude de type A et/ou de type B pour aboutir ensuite à une incertitude-type composée u . Ensuite, il faut multiplier l'incertitude par un coefficient k supérieur à 1 pour avoir une estimation réaliste et fiable de l'incertitude. Il est alors possible de présenter le résultat final sous forme d'un intervalle avec un niveau de confiance associé.

Chiffres significatifs

Dans les cas les plus courants, il est préférable de ne garder qu'un seul chiffre significatif en raison des sources d'incertitude inconnues ou négligées. Si le premier chiffre significatif est un 1, il est alors conseillé de garder le deuxième chiffre significatif car l'erreur d'arrondi est alors non négligeable. Il est tout de même possible de garder deux chiffres significatifs si l'étude d'incertitude est poussée.

Le nombre de chiffres significatif à garder sur la valeur du mesurande est lié à l'incertitude. On ne donne les chiffres significatifs que jusqu'au premier chiffre non nul de l'incertitude. En effet, au-delà, les chiffres significatifs sur le mesurande ne sont plus .. significatifs.

*

Pour les calculs intermédiaires de l'incertitude, on garde toujours plus de nombres significatifs, l'arrondi ne doit avoir lieu qu'à la dernière étape du calcul.

Incetitude relative

Il est également courant d'exprimer l'incertitude sous forme d'incertitude relative u'_z :

$$u'_z = \frac{u_z}{|z|} \quad (5)$$

L'utilisation des incertitudes relatives est courante car de nombreux calculs d'incertitude font intervenir l'incertitude relative plutôt que l'incertitude absolue. De plus, à partir des incertitudes relative, il est facile de voir l'importance des incertitudes.

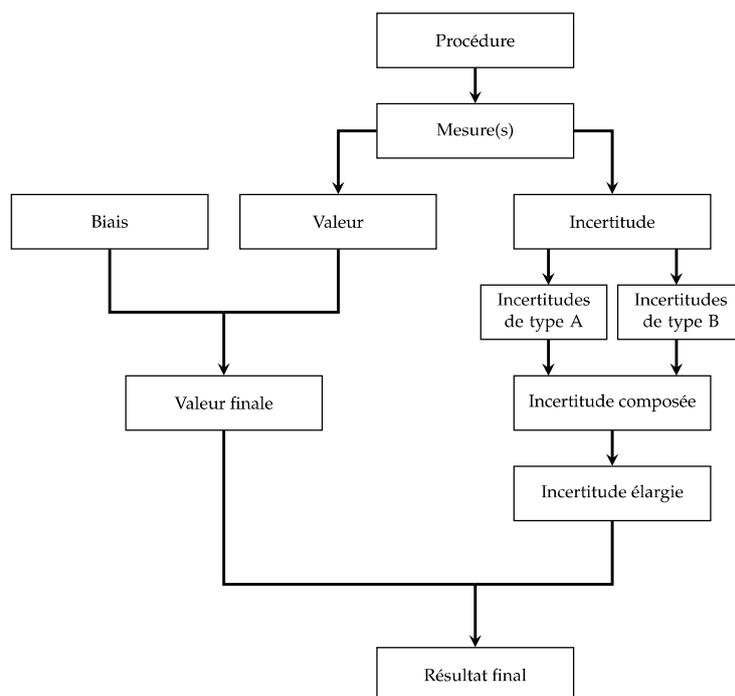


Figure 2 – Procédure générale pour aboutir à une mesure avec l'incertitude associée. Chacune de ces étapes est décrite en détail dans la partie correspondante. Pour la valeur, la seule correction est celle du biais pour arriver à la valeur finale. Pour l'incertitude, il faut prendre en compte toutes les sources d'incertitude, les composer puis procéder à un élargissement pour avoir une estimation réaliste de l'incertitude.

Évaluation d'une incertitude de type B La plupart du temps, une mesure statistique complète demande une étude trop longue pour pouvoir être menée de A à Z. Il faut alors utiliser des données fournies par un organisme tierce (le fabricant du matériel, une office national de métrologie, etc). L'essentiel de la difficulté est alors de remonter de l'expression de l'incertitude U_i donnée par le fabricant à l'incertitude-type u_i associée.⁴ Comme en général $U_i = k_i u_i$ avec $k_i > 1$, il faut en déduire k_i . Mais la valeur de k_i dépend aussi du niveau de confiance fourni et de la distribution supposée pour la grandeur. Le mieux est de lire la notice de l'instrument concerné ou les explications fournies par la personne fournissant l'incertitude afin de savoir exactement la distribution, le facteur d'élargissement utilisé ainsi que le niveau de confiance.

- Le fabricant fournit une indication :
- Il donne l'incertitude-type.

$$u_{i,B} = U_i \quad (6)$$

- Il donne l'incertitude sous la forme $\pm U_i$. La loi est supposée rectangulaire avec un niveau de confiance égal à 100 % et on a alors :⁵

$$u_{i,B} = \frac{U_i}{\sqrt{3}} \quad (7)$$

Exemples : Pipette jaugée, burette graduée.

- Il donne une incertitude sans dire que c'est une incertitude-type. La loi est supposée rectangulaire avec un niveau de confiance égal à 100 % :⁶

$$u_{i,B} = \frac{U_i}{2\sqrt{3}} \quad (8)$$

4. Pour simplifier, on prend la notation u_i pour l'incertitude-type. Mais celle-ci n'est pas forcément égale à un écart-type issu d'une mesure statistique.

5. On a supposé que U_i correspond à la demi-largeur de la distribution rectangulaire.

6. On a supposé que U_i correspond à la largeur de la distribution rectangulaire.

Exemples : résolution d'un instrument, graduation d'un instrument analogique (cadran, régle).

- Le fabricant ne fournit pas d'indication mais on connaît les valeurs extrêmes mesurables z^+ et z^- . L'incertitude U_i est maximale et vaut $U_i = z^+ - z^-$ et la valeur moyenne est $\bar{z} = \frac{z^+ + z^-}{2}$:
- On suppose une distribution rectangulaire :

$$u_{i,B} = \frac{U_i}{2\sqrt{3}} \quad (9)$$

Comme c'est le cas le plus défavorable, ce choix est le plus souvent effectué pour ne pas sous-estimer l'incertitude.

- On suppose la distribution triangulaire :

$$u_{i,B} = \frac{U_i}{2\sqrt{6}} \quad (10)$$

- On suppose la distribution gaussienne et que l'on a le niveau de confiance $\mathcal{P}_{z,\sigma}$ d'avoir une mesure entre $\bar{z} \pm U_i/2$, alors $u_{i,B} = \frac{U_i}{k_i}$:

$\mathcal{P}_{z,\sigma}$	k_i
50,00	1,36
68,27	2
95,45	4
99,73	6

Tableau 1 – Quelques valeurs de k_i permettant d'avoir l'incertitude-type en fonction du niveau de confiance $\mathcal{P}_{z,\sigma}$ associé. $u_i = \frac{U_i}{k_i}$

Évaluation d'une incertitude 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.⁷

Écart-type, variance 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 est :

$$\bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i \quad (11)$$

L'écart-type sans biais (*standard deviation* en anglais) est égal à :

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2} \quad (12)$$

⚠ Le dénominateur est égal à $n - 1$. Il faut faire attention car il existe également l'écart-type quadratique $\sigma'_{n,A}$ pour lequel le dénominateur est égal à n . Il faut ici retenir qu'il est impossible de calculer une incertitude de type A fiable à partir d'une unique mesure. Le dénominateur est donc bien $n - 1$ et pas n . On a aussi $\sigma_{n-1} > \sigma'_n$ mais la différence est d'autant plus faible que n est grand.

7. La découverte du potentiel boson de Higgs a nécessité l'analyse de données provenant de 10^{14} collisions.

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

$$u_{z,A} = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \quad (13)$$

L'équation 13 indique que l'incertitude-type 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 sur la valeur de la moyenne. En pratique, à partir d'une cinquantaine de mesures, l'analyse statistique commence à être robuste. En dessous, l'incertitude sur l'incertitude-type est relativement élevée.⁸

Il est ainsi possible d'avoir une estimation rapide de l'incertitude sur l'incertitude-type de type A. C'est ce qui va justifier la multiplication de l'incertitude par un facteur k supérieur à 1 pour être sûr d'avoir une incertitude fiable.

Formule de propagation de l'incertitude

Après avoir obtenu les incertitudes de type A et B, il faut en déduire l'incertitude finale sur la grandeur z mesurée. Dans le cas d'une grandeur dont on connaît les sources d'incertitude, il faut ajouter les différentes incertitudes-types de type A ou B pour toutes les sources d'incertitude :

$$u_z = \sqrt{\sum_i u_{i,B}^2 + \sum_i u_{i,A}^2} \quad (14)$$

L'équation 14 ne différencie pas les incertitudes-types de type A ou B. Elles sont toutes considérées sur un pied d'égalité.

Cependant, il est aussi courant que z se déduise indirectement à partir d'autres grandeurs mesurées. La grandeur z est alors une fonction de différentes variables *considérées indépendantes* x_1, \dots, x_n :

$$z = f(x_1, \dots, x_k)$$

Il faut alors propager les incertitudes sur les x_i pour obtenir celle sur z . Si z est une fonction de l'ensemble des variables x_i . Si les incertitudes-types sur les différentes variable u_i sont connues, alors l'incertitude finale sur z est égale à :

$$u_z = \sqrt{\left(\frac{\partial z}{\partial x_1} u_1\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial z}{\partial x_k} u_k\right)^2} \quad (15)$$

Cas particulier d'un quotient simple De même, si z est un quotient de la forme :

$$z = \frac{x_1 \cdot \dots \cdot x_k}{x_l \cdot \dots \cdot x_n} \quad (16)$$

alors :

$$\frac{\partial z}{\partial x_i} = \pm \frac{z}{x_i} \quad (17)$$

et donc, on peut en déduire que :

$$\frac{u_z}{|z|} = \sqrt{\sum_{i=1}^k \left(\frac{u_i}{x_i}\right)^2} \leq \sum_{i=1}^k \left|\frac{u_i}{x_i}\right| \quad (18)$$

L'utilisation de l'écart-type relatif permet de simplifier l'expression de l'incertitude et de faciliter le calcul.

8. Les incertitudes de type B peuvent donc être au moins autant voire plus précises que celles de type A. Le plus gros risque avec les incertitudes B est d'oublier un des facteurs responsables de l'incertitude.

Incertitude élargie

Comme déjà évoqué, l'incertitude sur l'incertitude dans le cas d'une évaluation de type A peut être très importante. Il est donc nécessaire de multiplier l'incertitude-type u par un coefficient k pour avoir une incertitude en adéquation avec le niveau de confiance exigé. Le plus couramment, c'est le test- t ou test de Student qui est utilisé. La valeur du coefficient k dépend du nombre de degrés de liberté ν .

Lorsque l'évaluation finale de l'incertitude fait intervenir un facteur d'élargissement, il faut alors le donner de manière explicite et expliquer la manière dont il a été obtenu. En particulier la distribution utilisée. S'il est courant d'utiliser la distribution de Student, il existe d'autres distributions pour calculer le facteur d'élargissement.

*

Dans le doute ou sans la connaissance du nombre de degrés de liberté, la convention est d'utiliser un facteur $k = 2$ pour élargir l'incertitude-type.

6. LES QUESTIONS PLUS OU MOINS DIFFICILES SUR LES MANIPULATIONS

6.1. Dosage de l'acide aspartique

- Comment marche une électrode au calomel saturé? Quel est son potentiel?
- Quelles sont les méthodes utilisables pour déterminer le point de fin de titrage? Sont-elles toujours adaptées (pour les deux équivalences)?
- Quelle est l'incertitude sur la concentration en acide aspartique?
- Faut-il protéger l'électrode de verre, l'ECS?
- Comment marche un pH-mètre? Quel grandeur physique est mesurée par l'instrument?
- Quelle est l'allure attendue pour la conductance, pour le pH?
- Comment expliquer quelle est la méthode de détection du point de fin de titrage à privilégier?
- Quelle verrerie a été utilisée?
- Quelle est la réaction support du titrage?
- Quelles sont les valeurs simples attendues pour certains points de la courbe?
- La courbe de pH est-elle symétrique?
- La méthode des tangentes est-elle rigoureuse?

6.2. Dosage de l'eau de javel par le diiode

- Que veut dire XX %?
- Pourquoi faut-il doser l'eau de javel?
- D'où vient la couleur légèrement jaunâtre de la solution d'eau de javel?
- Quand faut-il ajouter de l'empois d'amidon? Pourquoi?
- D'où vient la couleur en présence d'empois d'amidon?
- Quel est l'intérêt de l'acide acétique?
- Quel type de titrage est effectué?
- Pourquoi stocker l'eau de javel à l'obscurité et dans une bouteille opaque?

6.3. Dosage potentiométrique du fer par le cérium

- Peut-on faire le dosage du cérium par le fer?
- Le cérium est-il très toxique?
- Pourquoi le milieu est-il acidifié?
- Quelle est la valeur du potentiel à l'équivalence? à la double équivalence?
- Un dosage potentiométrique est-il toujours possible pour des couples rédox?
- Qu'est-ce que le sel de Mohr? Quel est son intérêt?