

LC-06-Chimie analytique quantitative et fiabilité (Lycée)

Maud

12 juin 2022

Pré-requis

•

Références

- [1] Anne-Sophie Bernard and Sylvain Clède. *Techniques expérimentales en chimie : Réussir les TP aux concours*. Dunod, 2012.
- [2] Danielle Cachau-Herreillat. *Des expériences de la famille acide-base : réussir, exploiter et commenter 50 manipulations de chimie*. LMD Chimie. De Boeck, Bruxelles, 3e édition. édition, 2009.
- [3] Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, and Frédéric Lahitète. *Chimie : tout-en-un PCSI*. J'intègre tout-en-un. Dunod, Paris, 2013.

[↗ Poly incertitudes](#) [↗ Ressources eduscol pour le lycée](#) [↗ Liste indicateurs colorés](#) [↗ Incertitudes dans un titrage pH-métrique](#)

Table des matières

1	Introduction	1
2	Notions d'incertitudes et d'erreur	2
2.1	Illustration expérimentale	2
2.2	Fidélité et justesse	3
2.3	Chaîne de mesure et sources d'incertitude	5
2.4	Propagation des incertitudes	5
3	Dosage pH-métrique d'un cachet de vitamine C	5
3.1	Approche expérimentale	5
3.2	Estimation des incertitudes de type A	6
3.3	Estimation des incertitudes de type B	6
3.4	Détermination de la masse d'acide ascorbique dans un cachet de vitamine C	7
4	Dosage colorimétrique d'un cachet de vitamine C	7
4.1	Détermination expérimentale du volume équivalent	7
4.2	Estimation des incertitudes de type B	7
5	Conclusion	8

1 Introduction

Introduction pédagogique

"Il est à noter que le terme « régression linéaire » n'est pas au programme du lycée. Il n'apparaît jamais. Ce terme apparaît pour la première fois dans les programmes de première année de Classes Préparatoires aux Grandes Écoles. Autrement dit, la maîtrise de cet outil ne peut pas et surtout ne doit pas être un objectif du lycée. Cela s'explique en particulier par la difficulté de compréhension du traitement des incertitudes avec cet outil" → **Du coup si l'élément**

imposé c'est de faire une droite d'étalonnage bah on peut dire que c'est dur parce qu'ils ont pas le concept de régression linéaire. Voilà, voilà...

"La compatibilité entre le résultat d'une mesure et la valeur de référence, si elle existe, est appréciée en exploitant les incertitudes-types." → faut comparer avec la valeur tabulée/constructeur.

"La comparaison de deux protocoles de mesure permet d'analyser la dispersion des résultats en termes de justesse et de fidélité." → **prendre la même expérience mais traitée avec des incertitudes différentes peut être pas mal dans l'esprit.**

"En classe terminale, en prenant appui sur les notions travaillées en classe de première, les élèves identifient les principales sources d'erreurs dans un protocole, comparent leur poids à l'aide d'une méthode fournie, proposent des améliorations au protocole et estiment l'incertitude-type de la mesure finale." → **cela peut être l'objectif d'un TP**

Objectifs pour les profs

- aider à développer un esprit critique chez les élèves vis à vis de leurs résultats expérimentaux

Objectifs pour les élèves

- Mener les calculs fastidieux
- identifier les sources d'incertitudes
- utiliser un logiciel de traitement des incertitudes (familiarisation en TP)
- familiariser avec les conséquences d'une science expérimentale (on n'a pas ce soucis lorsque l'on développe un calcul en maths.)
- Identifier les facteurs sur lesquels en tant qu'expérimentateur les élèves peuvent influencer (la précision de l'expérimentateur) et ceux qui ne peuvent pas l'être (systématique) (résolution des instruments de mesure)
- Présenter un résultat avec les incertitudes adaptée
- Distinguer les incertitudes de type A et de type B
- Différencier les notions justesse/fidélité et aléatoire/systématique

Activités pour les élèves

- Réaliser un tp sur un dosage et mettre en évidence la variabilité des résultats sur l'ensemble de la classe
- utilisation de python. GUM MC

Remarque

On fait le titrage de l'eau de dakin si c'est un dosage par étalonnage qui est imposé. Et on blinde l'intro péda comme quoi au lycée on fait pas les incertitudes des régressions linéaires.

Introduction générale

Vous le savez, la physique-chimie c'est une science qui se construit à partir des informations qu'on observe, et desquelles on déduit des lois exactes. Cependant, nos observations sont faillibles, et elle ne sont pas parfaitement maîtrisées. Il est donc important de pouvoir contrôler cette erreur et de l'estimer. Ces problèmes peuvent devenir un enjeu important dans l'industrie : dosage des médicaments (Doliprane risque de surdosage - carence de vitamine C) Il engage une responsabilité, et il est donc important de pouvoir quantifier et de modéliser ces incertitudes associées à une situation réelle. C'est le but de cette leçon.

2 Notions d'incertitudes et d'erreur

2.1 Illustration expérimentale

Dasage de la vitamine C

On suit le protocole du livre [2] p.249 Pour les incertitudes de type B, on fait d'abord le titrage en ne prélevant que 5 mL de solution : ainsi on a un volume équivalent deux fois plus petit et on pourra montrer avec GUM-MC que sa proportion dans les incertitudes finales est plus grande.

On prend les notations suivantes :

- On note m la masse totale pesée de cachet, M la masse molaire de la vitamine C et V_i le volume d'eau dans lequel on le broie. On note C_0 la concentration de cette solution en vitamine C.
- On note V_0 le volume prélevé de cette solution pour le titrage.
- On note c_b la concentration de la solution titrante et V_{eq} le volume équivalent.

On fait un tableau d'avancement au tableau. Pour obtenir la relation à l'équivalence. On précise que dans le cas qu'une réaction avec des coefficients stoechiométriques on les a dans la relation, on donne l'exemple du diiode avec du thiosulfate (attention vérifier si la filière voit les réactions redox).

Pour déterminer le volume équivalent :

- méthode des tangentes
- méthode de la dérivée (à privilégier), la notion de dérivée est vue en première physique chimie et mathématiques

Remarque

L'expression mathématique proposée indique que la méthode des tangentes, parfois utilisée pour proposer un volume équivalent à partir de l'allure de la courbe $pH = f(v)$ est à prendre avec précautions dans la plupart des cas, car elle repose sur des considérations fausses. En effet, alors que l'on recherche le point de la courbe où la pente est maximale, la méthode des tangentes identifie **un centre local de symétrie** de la courbe. Ainsi cette méthode suppose que la courbe $pH = f(v)$ est **symétrique** par rapport au point d'inflexion localisé à l'équivalence, ce qui n'est exact que si la dilution due à l'ajout est négligeable et si les concentrations c et c_1 sont égales (ce qui limite considérablement la méthode!). Pour des réactions de stoechiométrie 1 : 1 (acido-basicité), les résultats peuvent être acceptables. [3] p .757 Donc ici, ça va pas tellement fonctionner.

Après le dosage, on revient à la masse dans le comprimé par le formule suivante

$$m = M \frac{c_b V_{eq}}{V_0} V_i$$

On fait le titrage pH-métrique de la vitamine C. **Comment on peut être assuré que l'on a la vraie valeur de la masse d'acide ascorbique dans le cachet ?**

2.2 Fidélité et justesse

Définition

On appelle **mesure** une procédure expérimentale qui conduit à attribuer un ensemble de valeurs numériques à une grandeur, accompagné d'une unité appropriée.

La valeur mesurée est la meilleure estimation possible de la grandeur mesurée.

Un peu de théorie : on cherche à déterminer une grandeur vrai m . Cependant, on va juste calculer une valeur expérimentale m_{exp} que l'on nomme mesurande (on ne le dit pas comme ça parce qu'on a pas envie d'avoir de questions dessus). Il va forcément y avoir un écart entre m_{exp} et m , et donc une erreur $\Delta m = m - m_{exp}$.

Pour prendre en compte cette dispersion sur la mesure, on va définir l'incertitude type noté $u(m)$. Par définition, elle correspond à l'écart type 1 que l'on obtiendrait si on avait un grand nombre de mesurandes. Cette information est très importante, presque autant que celle sur m . Par exemple, il est important d'adapter le nombre de chiffres significatifs, i.e. premier chiffre d'incertitude non nul et arrondi par excès. On donne un exemple sur une masse dont on a l'incertitude.

Définition

L'erreur de mesure d'une certaine grandeur est la différence entre valeur mesurée et valeur vraie.

On mesure une grandeur car on ignore sa valeur vraie, on ne peut donc en déduire l'erreur. L'incertitude d'une mesure traduit les tentatives scientifiques pour estimer l'importance de l'erreur commise.

Définition

L'incertitude définit ainsi un intervalle autour de la valeur mesurée, incluant l'erreur inconnue.

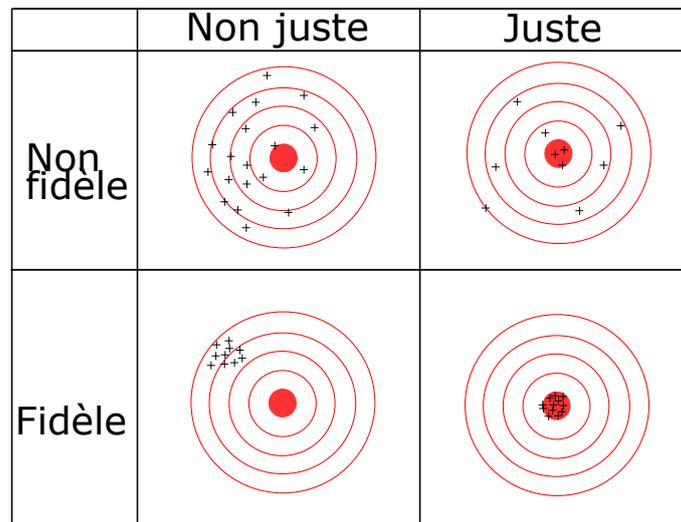


FIGURE 1 – Illustration justesse et fidélité

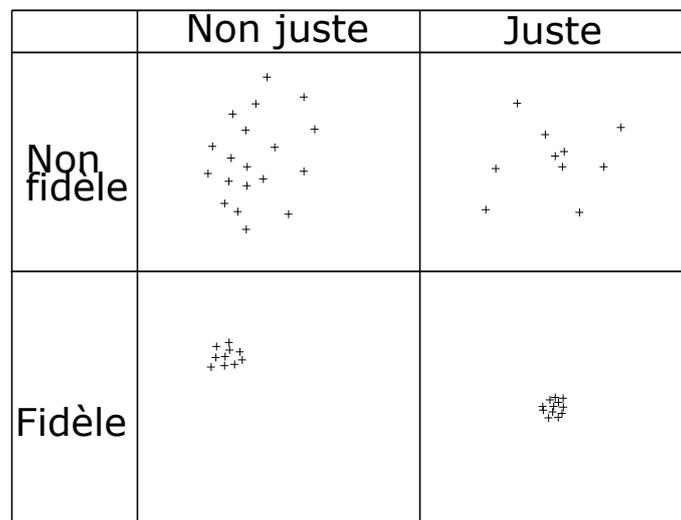


FIGURE 2 – Illustration justesse et fidélité 2

La répartition des résultats renseigne sur les incertitudes aléatoires mais ne caractérise nullement les incertitudes systématiques.

Remarque

L'incertitude-type est l'estimation à l'aide d'un écart-type, de la dispersion des valeurs raisonnablement attribuables à la grandeur mesurée.

Définition

On rencontre aussi également parfois les termes de "fidélité" et "justesse". Une mesure est dite plus fidèle qu'une autre si son incertitude est plus petite que l'incertitude de l'autre. Une mesure est dite plus juste qu'une autre, si l'écart entre la valeur mesurée et une valeur de référence est plus faible que le même écart calculé pour une autre mesure.

Mais attention la valeur vraie n'est pas réellement accessible. En réalité, on a aucune connaissance de la cible... On peut reconnaître entre les distributions dirigée par les erreurs aléatoires mais pas celles où il y a seulement des erreurs systématiques.

Transition

D'où proviennent les incertitudes sur une mesure ?

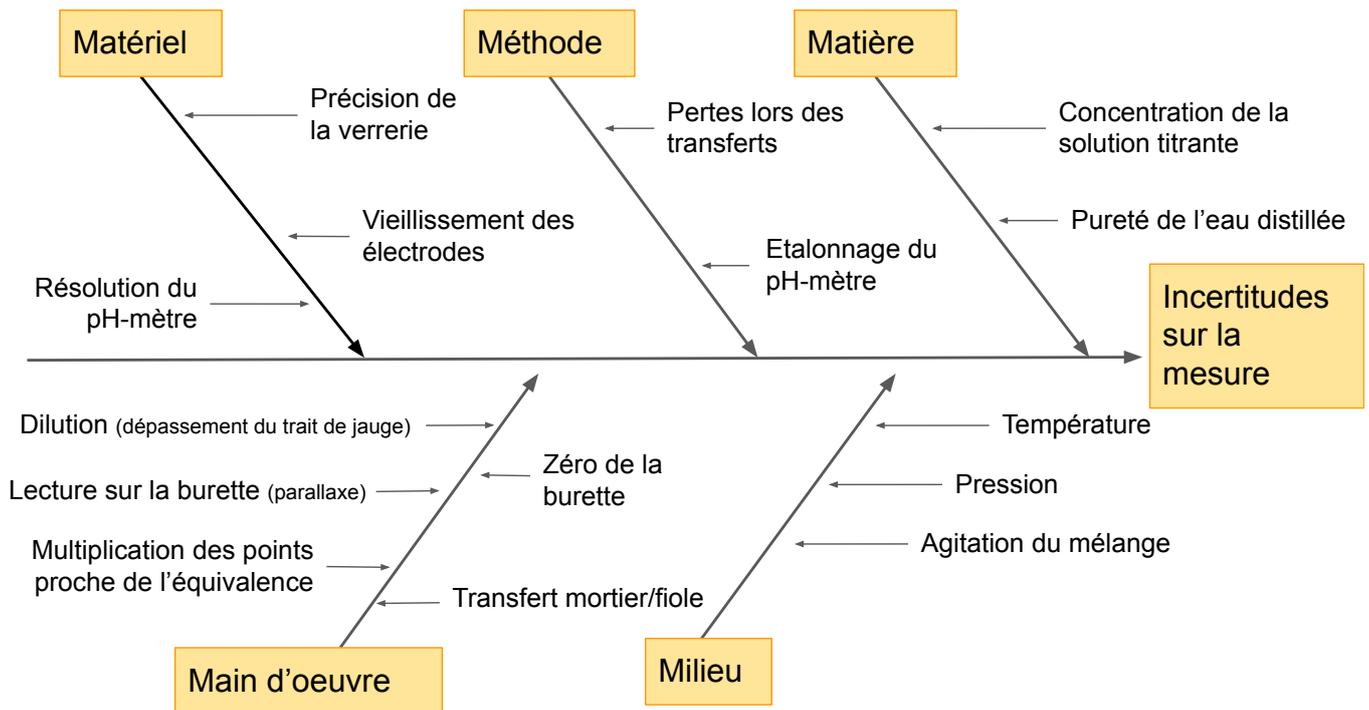


FIGURE 3 – Diagramme 5M

2.3 Chaîne de mesure et sources d'incertitude

Il y a trois catégories en matière de sources d'incertitude :

- Le milieu : Pression, température, humidité, etc
- L'expérimentateur : erreurs de lecture, méthodes proposées, précision des gestes expérimentaux, etc
- Les instruments : verrerie (classe A : incertitude relative inf à 0.2% ; classe B : incertitude relative inf à 0.5%), pH-mètre, balance, etc.

On prend l'exemple du titrage de la vitamine C que l'on vient de faire.

2.4 Propagation des incertitudes

On donne l'exemple avec le calcul de la masse d'acide ascorbique. Pour la soude (sol. titrante), il faut soit la faire soit-même avec des pastilles de soude, soit on titre à l'acide oxalique de la soude (c'est plus précis car l'acide oxalique ne réagit pas avec l'eau) [2] p.84.

$$\frac{u(m)}{m} = \sqrt{\left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(c_b)}{c_b}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2}$$

3 Dosage pH-métrique d'un cachet de vitamine C

3.1 Approche expérimentale

Déjà faite dans la première partie. On peut aller voir pour le fonctionnement de l'électrode de verre là [1] p.63

Transition

Une première méthode d'analyse des incertitudes est de réaliser dans les mêmes conditions expérimentales l'expérience pour éliminer les erreurs aléatoires.

3.2 Estimation des incertitudes de type A

On note le volume équivalent. On le compare à celui trouvé pendant la préparation. Il s'avère qu'ils sont différents (on espère en tout cas). On montre un tableur où toutes les valeurs sont regroupées et on explique le tableur pour que ce soit lisible pour le jury.

Pourquoi on ne trouve pas la même valeur alors que le protocole expérimental est identique ? Notre valeur expérimentale comme évoquée dans l'introduction est tachée d'erreur aléatoire et systématique qui explique pourquoi on n'a pas la même valeur entre les deux mesures. C'est ce que l'on pouvait aussi remarquer lorsque l'on a discuté de la fidélité et de la justesse.

Ici, je vais titrer plusieurs fois la même solution dans les mêmes conditions pour avoir une approche statistique de l'incertitude. En préparation, un technicien a fait un grand nombre de titrage pour nous et on a reporté les valeurs obtenues dans un tableur. Avec le tableur, on peut calculer la valeur moyenne et l'écart type. On a fait N mesures. La valeur moyenne :

$$\bar{x} = \sum_i \frac{x_i}{n}$$

et l'écart-type :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

L'incertitude sur la valeur moyenne est donnée par $u(\bar{x}) = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$. On les calcule au tableur et on a un premier résultat. On vérifie si le résultat et on incertitude se recoupent avec la donnée du constructeur. (on peut tracer l'histogramme s'il est pas trop moche parce qu'on a suffisamment de valeur pour le volume équivalent)

Transition

Cependant, cette méthode n'est pas toujours applicable : il est assez fastidieux de doser par titrage pH-métrique plusieurs fois une solution pour avoir une estimation de l'incertitude, De plus, l'expérience n'est pas toujours répétable, et il arrive que la résolution des appareils de mesure soit trop faible, et qu'on note donc toujours le même résultat, ce qui nous amènerait à avoir une incertitude de 0. Souvent en TP, on va donc avoir recourt à d'autres méthodes.

3.3 Estimation des incertitudes de type B

On se place dans le cas où l'on aurait réaliser le titrage pH-métrique une unique fois. **Comment donner une incertitude dans ce cas là ?** On va déterminer les paramètres influençant la valeur du volume équivalent :

- la **tolérance de la burette** égale généralement à $\delta_b = 0,05$ mL qui donne

$$\begin{aligned} u_b(V_2, \text{éq}) &= \frac{0,05 \text{ mL}}{\sqrt{3}} \\ &= 0,028868 \text{ mL} \end{aligned}$$

en supposant une distribution rectangulaire

- la **lecture de la burette** donne $u_\ell(V_2, \text{éq}) = \frac{0,1 \text{ mL}}{2\sqrt{3}} = 0,028868$ mL
- la méthode de la dérivée (incertitude plus subjective)

$$\begin{aligned} u_m(V_2, \text{éq}) &= \frac{0,2 \text{ mL}}{\sqrt{3}} \\ &= 0,11547 \text{ mL} \end{aligned}$$

pour une distribution carrée. Sinon on prend la différence de volume entre les deux points qui encadre le volume équivalent.

Ce qui donne finalement l'incertitude sur le volume équivalent suivant :

$$u(V_2, \text{éq}) = \sqrt{u_b(V_2, \text{éq})^2 + u_\ell(V_2, \text{éq})^2 + u_m(V_2, \text{éq})^2}$$

Plus particulièrement,

$$\begin{aligned} u_b(V_2, \text{éq})^2 &= 0,83333 \times 10^{-3} \text{ mL}^2 \\ u_\ell(V_2, \text{éq})^2 &= 0,83333 \times 10^{-3} \text{ mL}^2 \\ u_m(V_2, \text{éq})^2 &= 13,333 \times 10^{-3} \text{ mL}^2 \end{aligned}$$

On se rend compte que l'incertitude sur la méthode est prépondérante, on peut négliger le reste.

3.4 Détermination de la masse d'acide ascorbique dans un cachet de vitamine C

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}}\right)^2}$$

On projette la formule suivante au tableau et on a fait le calcul en préparation (parce que l'on en prend un ou on a fait bcp de points).

$$\frac{u(m)}{m} = \sqrt{\left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(c_b)}{c_b}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2}$$

Ici, l'incertitude sur la masse molaire est négligeable et sûrement d'autres (c'est probablement le volume équivalent qui est prépondérant) On présente les deux résultats dans les deux cas d'incertitudes. On peut faire l'incertitude élargie pour la leçon prépa.

On peut donner les incertitudes à l'aide de gum MC pour montrer explicitement quelle incertitude est prépondérante devant les autres. On peut montrer également que la valeur du volume équivalent doit être suffisamment grand pour que l'incertitude relative soit correcte (c'est-à-dire pas trop grande).

Transition

On voit ici que l'incertitude prépondérante et celle provenant de la détermination du volume équivalent. On peut donc essayer de limiter cette incertitude en choisissant une autre méthode de titrage par exemple.

4 Dosage colorimétrique d'un cachet de vitamine C

4.1 Détermination expérimentale du volume équivalent

On rappelle rapidement le principe qu'on utilise un indicateur coloré de pH-métrie dont la couleur passe du jaune au rouge lorsque le pH de la solution passe de 7.2 à 8.8. De plus le pKa de l'acide ascorbique est 4.1 donc on va passer tout de suite de la forme acide à la forme basique de l'indicateur dès que l'on va avoir fini de titrer l'acide ascorbique pour cela faut de la soude concentrée un peu quand même (attention, il possède une deuxième acidité mais celle-ci est à 11.8)

On réalise devant eux le premier dosage colorimétrique : on précise bien les gestes :

- on remplit la burette avec la solution titrante
- on enlève les bulles éventuelles dans le bec
- on place son oeil au niveau de la croix
- on a calculé au préalable le volume équivalent auquel on s'attend, on s'arrête un peu avant
- on ajoute l'indicateur coloré, on a ajouté au préalable une feuille blanche pour repérer la zone de virage
- on fait du goutte à goutte on le dit

4.2 Estimation des incertitudes de type B

Incertitude sur le volume équivalent

$$u(v) = \sqrt{(u(v_{\text{lecture}}))^2 + (u(v_{\text{burette}}))^2 + (u(v_{\text{lecture}}))^2 + (u(v_{\text{goutte}}))^2 + (u(v_{\text{méthode}}))^2}$$

On remonte à la masse.

Remarque

On en parle pas dans la leçon mais on peut utiliser le quotient appelé z-score $z = \frac{|x_{\text{mes}} - x_{\text{réf}}|}{u(x_{\text{mes}})}$ qui quantifie l'écart entre la valeur expérimentale et la valeur théorique. On définit alors un critère (qui dépend du niveau de confiance) :

- Si $z > 2$, il y a incompatibilité : la mesure n'est pas jugée convenable au regard de la référence.
- Si $z < 2$, il y a compatibilité : la mesure est jugée compatible avec la valeur de référence.

	Incertitude de type A	Incertitude de type B
Méthode	Plusieurs mesures, série statistique	Une unique mesure
Estimation de la valeur vraie	Moyenne des valeurs mesurées	Valeur mesurée
Incertitude	Ecart-type	Informations techniques des instruments et appréciation de l'opérateur
Avantages	Moins sensible aux erreurs aléatoires	Rapide
Inconvénients	Assez long, Plus d'une dizaine de répétitions	Ne pas oublier de sources d'erreur Incertitudes relatives à l'appréciation de l'opérateur

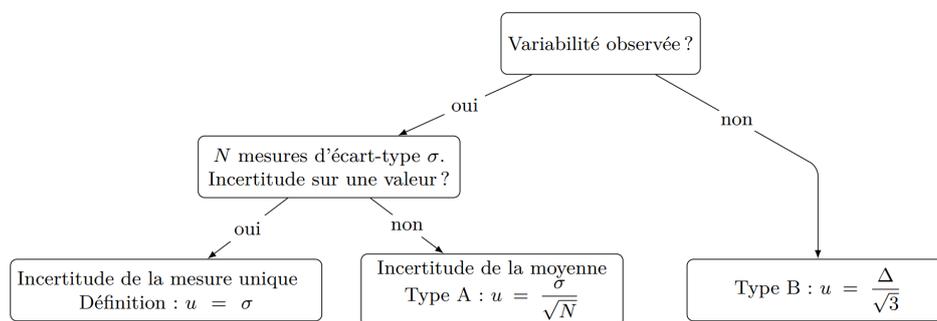


FIGURE 4 – m champion

5 Conclusion

On conclue en comparant les deux types d'incertitudes et les deux protocoles expérimentaux.

BO

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. <u>Capacité numérique</u> : 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. <u>Capacité numérique</u> : 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.

FIGURE 5 – BO MPSI

Notions et contenu	Capacités exigibles
<p>Sources d'erreurs.</p> <p>Variabilité de la mesure d'une grandeur physique.</p> <p>Justesse et fidélité.</p> <p>Dispersion des mesures, incertitude-type sur une série de mesures.</p> <p>Incertitude-type sur une mesure unique.</p> <p>Expression du résultat.</p> <p>Valeur de référence.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Identifier les principales sources d'erreurs lors d'une mesure. - Exploiter des séries de mesures indépendantes (histogramme, moyenne et écart-type) pour comparer plusieurs méthodes de mesure d'une grandeur physique, en termes de justesse et de fidélité. - 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 notices constructeurs. - Exprimer un résultat de mesure avec le nombre de chiffres significatifs adaptés et l'incertitude-type associée. - Discuter de la validité d'un résultat en comparant la différence entre le résultat d'une mesure et la valeur de référence d'une part et l'incertitude-type d'autre part. <p>Capacités numériques :</p> <p>À l'aide d'un tableur ou d'un programme informatique :</p> <ul style="list-style-type: none"> - traiter des données expérimentales ; - représenter les histogrammes associés à des séries de mesures.

FIGURE 6 – BO SPCL