

LC6 : CHIMIE ANALYTIQUE ET FIABILITÉ (LYCÉE)

2 juin 2022

Berrit Nathan & Colombier Juliette

Niveau

Commentaires du jury

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.

FIGURE 1 – Bout de programme. [Source](#)

Bibliographie

- 📖 *Titre, auteur*
- 📖 Poly sur les incertitudes

- Utile pour...
- Très complet et en accord avec le programme.

Prérequis

- Prérequis

Expériences

- 👤 manip

Table des matières

1 Dosage de la vitamine C le rôle des incertitudes	3
1.1 Présentation du protocole et enjeux	3
1.2 Rôle des incertitudes.	4
2 Incertitudes de type A	5
2.1 Réalisation du titrage devant le jury	5
2.2 Estimation des incertitudes	5

3	Titration pH-métrique : incertitudes de type B	6
3.1	Premier protocole et estimation des incertitudes	6
3.1.1	Incertitude sur la masse molaire	6
3.1.2	Le volume V_i et de la solution prélevée	6
3.1.3	Concentration titrante c_b	6
3.1.4	Le volume équivalent	6
3.1.5	Calcul final des incertitudes	7
3.2	Amélioration du protocole	7

Introduction

C'est une leçon qui arrive tôt dans l'année, parce que enjeu important en TP. Oeut-être que son contenu peut être distillé pas totu en une fois (parler d'abord de type A puis de type B). Je met les réactions acide/base en prérequis et le titrage pHmétrique : cette leçon pourra s'inscrire juste après celle sur acide/base.

Dans mon choix pédagogique, j'ai voulu rester sur le même protocole pour alléger le propos et choisir une réaction support simple.

Difficulté pédagogique pour les élèves :

- Identifier les sources d'incertitudes
- La lourdeur des calculs et la complexité des formules, même si elles sont fournies. Mener correctement les AN. C'est pour ça qu'on essaiera le plus souvent possible de se ramener à l'utilisation de Gum MC.
- Comprendre l'idée d'erreur systématique, et que la grandeur mesurée n'est pas la grandeur réel. Discours sur la méthode scientifique et l'honnêteté intellectuelle, ils peuvent se poser des questions.

A la fin de la leçon, j'espère qu'ils auront pu se familiariser avec l'utilisation de GUM MC, et qu'il auront les outils pour calculer les incertitudes dans la suite de l'année.

Pour les élèves : Le but de cette leçon est de vous familiariser avec un enjeux important de la chimie, lié à son aspect expérimental. 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. Par exemple, si je pèse un truc, je suis limité par la résolution de la balance.

Ces problèmes peuvent devenir un enjeu important dans l'industrie : dosage des médicaments... 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.

Si l'élément imposé c'est la loi de Beer lambert, on fait une échelle de teinte avec l'eau de Dakin. Si on impose d'utiliser un tableur, on le fait avec le type A. Si on impose de faire du monte carlo, on fait un programme Phyton qui simule une distribution uniforme. O calcul un grand nombre de valeur, on fait un histogramme et on calcul numériquement l'écart type associé : on retrouve le $\sqrt{3}$ qu'on a pour ce genre d'incertitude, et ça permet de donner du sens à la formule pour des élèves de lycée.

↓ C'est notamment le cas pour le produit qu'on va étudier ici : la vitamine C. On va essayer de contrôler la quantité dans un cachet, et d'estimer quel est l'incertitude sur cette dernière.

1 Dosage de la vitamine C le rôle des incertitudes

1.1 Présentation du protocole et enjeux

Dosage de la vitamine C dans un cachet

↗ Cachau famille acide/base p249



On suit le protocole du livre.

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.

Voilà le principe du protocole : on va faire un titrage de l'acide ascorbique dans le cachet.

Le constructeur indique qu'il y a 500 mg d'acide tamponné dans le cachet : il est tamponné donc il est à moitié sous forme de base. On s'attend donc à avoir 250 mg d'acide à titrer !

l'équation de titrage est :



On prend les notations :

- 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 s'attend donc (en faisant un tableau d'avancement niveau lycée) à un volume équivalent qui vérifie

$$c_0 V_i = V_{eq} c_b \quad (2)$$

On peut tracer la courbe de l'allure de titrage ici et on montre un schéma du titrage en introduisant les grandeurs. et on en déduit la masse présente :

$$m = M \frac{c_b V_{eq}}{V_0} V_i \quad (3)$$

On a une formule théorique et exacte pour calculer m . SI on connaît toutes les autres valeurs, on pourra la calculer.

↓
Cependant, on sais que les autres valeurs ne peuvent pas être connues parfaitement. Exemple le plus évident : détermination de V_{eq} . On va le faire nous même, et on sait qu'on ne le connaît pas parfaitement. Essayons donc d'analyser quelles peuvent être les autres sources d'erreur.

1.2 Rôle des incertitudes.

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. Il va forcément y avoir un écart entre m_{exp} et m , et donc une erreur $\Delta m = m - m_{exp}$.

Il peut y avoir de nombreuses sources d'erreurs, qui peuvent affecter la mesure de deux manières :

- Des erreurs systématiques qui font qu'on ne mesure pas vraiment ce qu'on pense mesurer : on affecte alors la justesse de la mesure. Par exemple, si on ne pense pas à mesurer la température pour calculer une constante d'équilibre.
- Des sources d'erreurs qui vont créer une grosse variation de la mesure obtenue d'une valeur à l'autre. On parle alors de fidélité de la mesure

Dans l'idéal on veut une mesure juste et fidèle, mais ça ne peut pas être le cas.

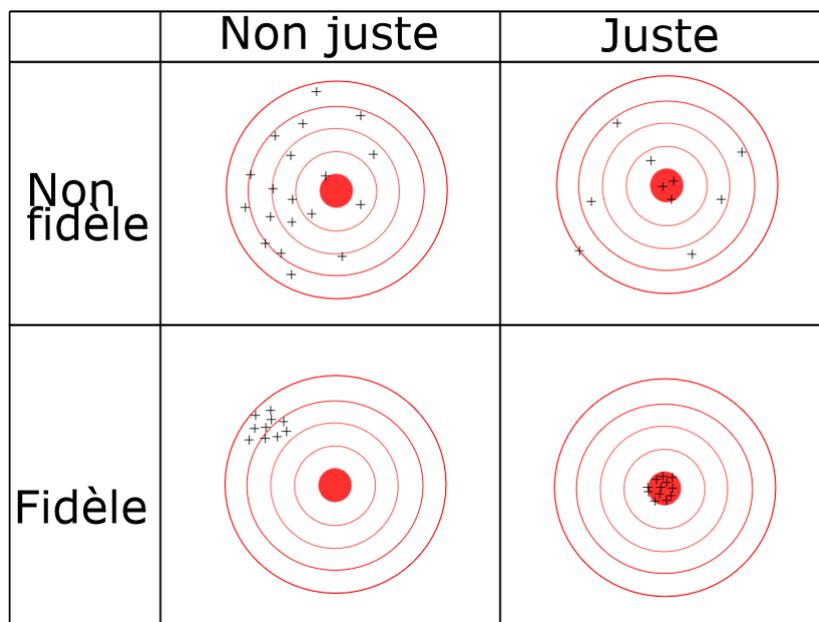


FIGURE 2 – pris dans le rapport de maud.

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 type¹ 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.

Exemple : si $u(m) = 3\text{g}$ et qu'on mesure $m = 245.69\text{ g}$, on écrira juste $m = 246 \pm 3\text{ g}$.

↓ Dans la suite de la leçon, on va voir des méthodes qui permettent de quantifier $u(m)$

2 Incertitudes de type A

La manière la plus simple de quantifier l'erreur, quand c'est possible, c'est juste de répéter un grand nombre de fois l'expérience.

C'est le premier cas où :

- On a la possibilité de répéter l'expérience dans les mêmes conditions. Ici c'est possible parce que on utilise les mêmes solutions à chaque fois.
- On a la possibilité de faire un grand nombre de fois l'expérience. Ici c'est pratique en TP parce qu'on a plusieurs binômes
- On fait ça aussi quand il est complexe de déterminer les sources d'incertitudes. C'est plus rare en chimie, mais moins pour vos expériences de physique, comme quand on calcul la chute d'une bille (temps de réaction au chrono).

Idée : on répète plusieurs fois l'expérience et on va voir un résultat différent. On va pouvoir estimer l'écart type à partir de la dispersion des résultats.

2.1 Réalisation du titrage devant le jury

On a préparé le titrage et on s'est placé proche de l'équivalence, on finit le suivis pHmétrique. Cette fois on a prélevé que 5 mL de la solution au lieu de 10 pour avoir un mauvais volume équivalent, ce qui sera discuté dans la partie sur les incertitudes de type B.

⚠ Pour ce titrage, on titre 5 mL pour avoir un mauvais volume équivalent.

2.2 Estimation des incertitudes

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 :

$$\bar{x} = \sum_i \frac{x_i}{N} \quad (4)$$

et l'écart type :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (5)$$

On les calcule au tableur et on a un premier résultat.

On vérifie si le résultat et on incertitude se recourent avec la donnée du constructeur. Ce protocole s'adapte très bien à une activité de TP en classe entière, chaque binôme donnant sa mesure. On peut aussi essayer de tracer un histogramme si on a fait assez de manip et qu'il est pas trop moche.

Cependant, cette méthode n'est pas toujours applicable : 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 recours à d'autres méthodes.

1. Déjà vu en seconde comme notion math



3 Titration pH-métrique : incertitudes de type B

Dans ce cas, on a accès qu'à une seule réalisation de l'expérience. Il faut donc pouvoir estimer les incertitudes autrement. Pour cela, on va utiliser des résultats qui permettent de prévoir la contribution de chaque étape du protocole sur une seule mesure. On considère la manip d'avant. On a :

- Incertitude sur la concentration de la solution titrante : soit elle est donnée par le constructeur soit on a préparé la solution nous même en pesant. Niveau lycée : je la donne direct sans détailler. Niveau prépa, on peut la calculer avec la formule de propagation.
- Incertitude sur le volume équivalent.
- Incertitude sur le volume de la solution prélevée
- Incertitude sur la masse molaire

3.1 Premier protocole et estimation des incertitudes

Ici on va estimer l'incertitude pour chaque termes et la reporter sur GUM MC pour calculer m avec la formule donnée. On change le protocole et on fait un titrage colorimétrique ici !

3.1.1 Incertitude sur la masse molaire

En toute rigueur, on devrait la considérer. Cependant, on constate que l'incertitude est très faible : c'est une grandeur tabulée et très bien connue. Il faut aussi savoir quelle source peut être négligeable et ici c'est le cas.

3.1.2 Le volume V_i et de la solution prélevée

Dans ce cas, l'incertitude est donnée par le constructeur de la burette. On se contente de la prendre telle quel.

3.1.3 Concentration titrante c_b

Niveau prépa : on a préparé notre solution titrante en pesant de la soude, dont la valeur dépend de plusieurs variables :

$$c_b = \frac{m_{\text{soude}}}{M_{\text{soude}} V_i} \quad (6)$$

Ici, on peut introduire et donner la formule de propagation des incertitudes pour la prépa (à partir des dérivées partielles). On donne aussi sa version simplifiée quand le terme est un monome.

On peut faire le calcul et on a une incertitude.

Niveau lycée : on fait pareil pour la concentration et on ne détaille pas plus.

3.1.4 Le volume équivalent

☛ Fosset PCSI p754 (sinon chercher incertitude dans le lexique d'un fosset).

Pour le volume équivalent, cf le développement du fosset. Il y a plein de sources d'incertitudes, mais ici on a repéré l'équivalence à la goutte près :

- La lecture au début et à la fin sur la burette
- L'incertitude sur le volume de la goutte.

Niveau prépa om lycée, on balance la formule de propagation associée. Niveau lycée, on insiste en disant qu'elle n'est pas à connaître et qu'il y a juste à faire l'application numérique.

3.1.5 Calcul final des incertitudes

On reporte chaque incertitude calculée dans Gum MC et on en déduit l'incertitude totale. Dans les proportions, on voit que c'est le volume équivalent qui prédomine.

On peut comparer la valeur obtenue pour cette méthode avec l'autre.

↓
On constate qu'il y a une piste pour diminuer l'incertitude : si on regarde la formule de propagation associée, on voit qu'il est possible de la diminuer si V_{eq} est pris plus grand
↓

3.2 Amélioration du protocole

On prélève 10mL cette fois et on refait le titrage, comme ça on s'attend à un V_{eq} 2 fois plus grand. Eventuellement on fait cette manip en préparation, je sais pas.

On utilise les mêmes valeurs pour le calcul d'incertitude et on compare les résultats obtenus. Super le travail sur les incertitudes nous a permis d'améliorer le protocole. On peut vérifier que toutes les valeurs calculées se recourent bien.

Questions