
CHIMIE ANALYTIQUE QUANTITATIVE ET FIABILITÉ

Niveau

Lycée

Commentaires du jury

Mesure et incertitudes

La pratique de laboratoire conduit à confronter les élèves à la conception, la mise en œuvre et l'analyse critique de protocoles de mesure. Évaluer l'incertitude d'une mesure, caractériser la fiabilité et la validité d'un protocole sont des éléments essentiels de la formation dans la série Sciences et technologies de laboratoire. L'étude de ces notions, transversales au programme de physique-chimie, s'appuie sur le contenu de chacun des modules des enseignements de spécialité du programme du cycle terminal.

En classe de première, les élèves ont été sensibilisés à la variabilité de la mesure qui a été quantifiée par l'incertitude-type évaluée soit de manière statistique (type A), soit à partir d'une seule mesure (type B). La compatibilité entre le résultat d'une mesure et la valeur de référence, si elle existe, est appréciée en exploitant les incertitudes-types. La comparaison de deux protocoles de mesure se fait en analysant la dispersion des résultats en termes de justesse et de fidélité. 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.

FIGURE 1 – *Terminale STL*

Bibliographie

- <https://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM1002008F.pdf> (Pas lu mais il y a l'aire d'y avoir beaucoup de choses)

pré-requis

- Loi de Beer-Lambert
- Réaction de précipitation
- Tableau d'avancement
- Equivalence d'un titrage

Expériences

—

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Dispersion des mesures, incertitude-type sur une série de mesures. Incertitude-type sur une mesure unique. Sources d'erreurs.</p> <p>Expression du résultat.</p> <p>Valeur de référence.</p> <p>Justesse et fidélité.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 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. - 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. - Exprimer un résultat de mesure avec le nombre de chiffres significatifs adaptés et l'incertitude-type associée. - Valider un résultat en évaluant la différence entre le résultat d'une mesure et la valeur de référence en fonction de l'incertitude-type. - 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. <p>Capacités numériques :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Utiliser un tableur, un logiciel ou un programme informatique pour : <ul style="list-style-type: none"> - traiter des données expérimentales ; - représenter les histogrammes associés à des séries de mesures ; - évaluer l'incertitude-type finale d'une mesure.

FIGURE 2 – Terminale STL suite

Table des matières

1	La mesure expérimentale	3
1.1	Caractériser une mesure	3
1.2	Sources d'incertitudes	4
1.2.1	Incetitude de type A	4
1.2.2	Incetitude de type B	5
1.3	Présenter un résultat	5
2	Dosage par étalonnage	5
2.1	Principe	5
2.2	Incetitudes de type A	6
3	Titrage	7
3.1	Principe	7
3.2	Incetitudes de type B	8

Introduction

La physique-chimie, c'est avant tout une science expérimentale : on mesure des choses. C'est important dans la vie de tous les jours, notamment pour des contrôles qualité : lorsqu'un aliment contient un additif alimentaire nocif pour la santé, il est important de s'assurer que la quantité de cet additif est tolérable par l'organisme. Plus fondamentalement, les mesures permettent de connaître plus précisément la composition des espèces en chimie, et d'en apprendre sur le monde qui nous entoure. Aujourd'hui, nous allons parler de chimie analytique : **la partie de la chimie qui concerne l'analyse des produits, c'est-à-dire l'identification et la caractérisation de substances chimiques connues ou non.** Une des principales questions que se pose le chimiste analyste est : "est-ce que ma mesure est fiable?"

1 La mesure expérimentale

1.1 Caractériser une mesure

Qu'est ce qu'une mesure en sciences expérimentales ? Si décide de peser une grandeur, comme 0.82g de paracétamol ? Je suis assez sûr que je puisse définir la masse de mon échantillon. Cependant ma mesure ne correspond jamais à une valeur vraie, rigoureusement certaine, mais seulement à une valeur approché. Déjà parce que je n'ai pas une infinité de chiffres significatifs sur ma balance, mais pas seulement. En effet, le fonctionnement de l'instrument peut entraîner une variabilité de la mesure, mais également la positionnement de l'échantillon sur le plateau ou encore la température de la pièce. On parle de dispersion ou de variabilité des mesures.

Alors comment caractériser des mesures ?

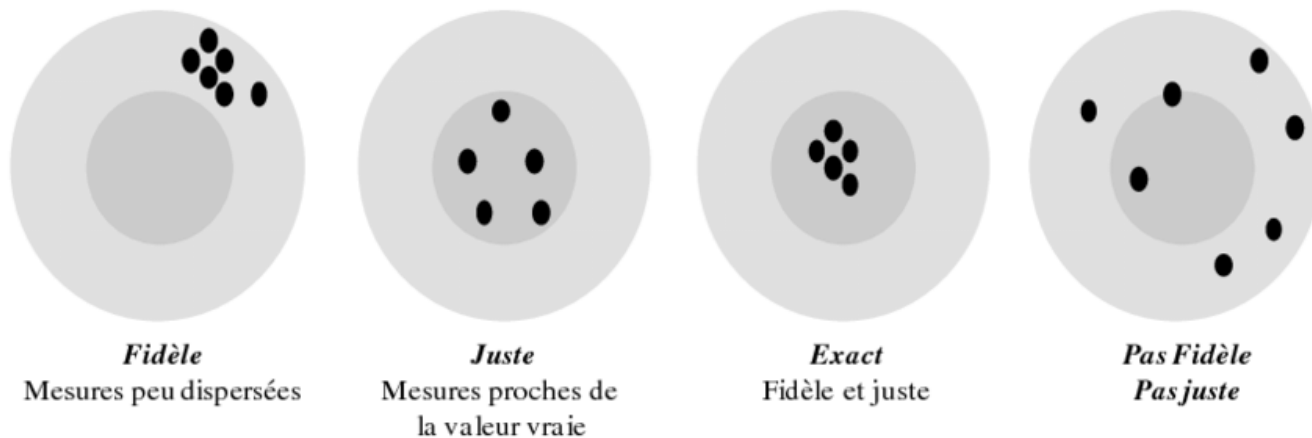


FIGURE 3 – Cible source ce lien

On peut remarquer qu'il peut y avoir plusieurs caractéristique dans une mesure, et pour la voir, répétons plusieurs fois des mesures :

- Fidélité : Si toutes les mesures sont toutes rapproché les unes des autres. Cependant, elles peuvent être loin de la valeur vrai
- Juste : les mesures sont autour de la valeur vrai, mais elles peuvent beaucoup s'en écarté
- Précis ou exacte : Les mesures sont fidèles et justes

Il faut s'intéresser à ses appareilles de mesures pour savoir cela. Par exemple, si je reprend ma balance, elle m'annonce 4 chiffres significatifs mais en regardant la notice, on se rends compte qu'elle est précise à 0.0002g cela signifie que je peux a priori tracer un petit cercle autour de la valeur de je mesure. La valeur vraie se trouve dans ce petit cercle mais je ne peux pas la prédire avec exactitude. Je vais pouvoir dire que je suis fidèle, car il y a peut d'écart entre la valeur vrai et la valeur que je mesure. (Pour quantifier cela je peux mesurer l'écart relatif par rapport à des masses tabulé par exemple...) Maintenant, je si suppose que je n'ai pas réglé l'horizontalité de ma balance, alors, ceci n'est pas prévue par le constructeur et il est possible que la mesure que je face ne soit pas juste (elle ne sera pas autour de la valeur vrai)

Ici nous allons nous intéresser à quantifier des caractéristique de l'eau que l'on boit (soit la concentration en bleu de patenté dans une boisson de grenadine, soit la chlore dans l'eau du robinet.) Faire ces mesures ne correspond pas simplement à utiliser une balance. En effet nous allons réalisé des dosages. Un dosage est une méthode nous permettant de remonter à une quantité de matière présente dans une solution. Il existe plusieurs méthode de dosages :

- Dosage par étalonnage (c'est une méthode non destructive qui consiste a réaliser une gamme d'étalon et de la comparer à notre mesure)
- Dosage par titrage (c'est une méthode destructive qui, grâce à une réaction chimique, nous permet de caractériser la quantité de matière de l'élément souhaité)

Dans chaque cas la mesure peut être diverse (pHmétrie, conductimétrie, mesure d'absorbance....)

Transition

Nous allons commencer par discuter des sources d'incertitudes que nous pouvons avoir quand on fait n'importe quelle mesure scientifique (et ici spécifiquement appliqué à la chimie).

1.2 Sources d'incertitudes

Quand on fait une mesure il y a plusieurs sources d'incertitudes à prendre en compte. Nous avons déjà évoqué par exemple dans le cas de la balance, les limites des appareils que l'on utilise. Mais qu'en est-t-il de la verrerie ?

- Le bécher : le bécher n'est pas un instrument de mesure!!! Les volumes indiqué sont purement indicatifs, il ne faut pas s'y référer si nous voulons faire une mesure quantitative.
- Une éprouvette gradué. C'est un instrument de mesure assez imprécis. Il ne peut être utiliser que si la précision de mesure n'est pas important (pour un réactif en excès par exemple)
- Firole jaugé. Sur une firole jaugé est indiqué le volume qu'elle peut contenir, jusqu'au très de jauge. Cette valeur est affublé d'une incertitude. C'est l'incertitude constructeur. On ne pourra être plus précis que cela, cependant c'est de la verrerie de précision. Il est à noté qu'il est conseiller de mélanger la firole une fois remplie au trois quart au cas où une réaction entraînerait une variation de volume.
- Pipette jaugé, idem que pour la firole jaugé. Un temps y est indiqué, il correspond au temps qu'il faut attendre lorsque l'on vide la pipette, le temps que le liquide descende des parois.

La question qu'il faut se poser est : quand je lis 10 mL à l'éprouvette, qu'est ce qui définit mon incertitude ? Les données constructeurs ou la lecture de la graduation ? Est ce que je suis sûr que la bas du ménisque correspond bien à la graduation. Cette incertitude s'appelle l'incertitude de lecture. Il nous faut estimer dans chaque cas quelle est l'incertitude qui prédomine.

Un ordre de grandeur à avoir en tête est la volume d'une goutte : 0.05mL. C'est souvent intéressant de se demander si on est à la goutte près ou non.

Il faut donc savoir utiliser la verrerie adapter en fonction des situation

1.2.1 Incertitude de type A

Si on fait plein de fois la même mesure, alors la valeur mesuré la plus probable et la moyenne et σ/\sqrt{N} nous donne l'incertitude type

1.2.2 Incertitude de type B

On fait une mesure en un point, on détermine toutes les sources d'incertitudes et on applique la formule de propagation des incertitude donné par le professeur (nous :)). Si on remarque qu'une incertitude est plus grande que les autres, on ne garde que celle là. On a donc déterminé l'incertitude type pour une incertitude de type B

Exemple possible : Considérons que je veuille préparé une solution de bleu de patenté à 10^{-5} mol/L (pour une réaction de dosage que je montrerait ultérieurement). $C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$ Je pèse 0.06g de bleu de patenté, la balance me dit qu'elle est précise à ± 0.01 . Nous comparons 2 cas : j'utilise une éprouvette précise donc j'estime que mon incertitude de mesure est 1 mL ou une fiole jaugé dont j'estime l'incertitude à 0.01mL Tout d'abord, il faut mettre en forme son incertitude. Si nous avons plusieurs sources d'incertitude alors deux choix s'offrent à nous :

- Une incertitude est très grande devant les autres, je ne considère que cette incertitude. Dans mon exemple, l'éprouvette et bien moins précise, je peut négliger l'incertitude sur la pesé
- Toutes les incertitudes sont du même ordre de grandeur alors il faut utiliser une formule de propagation d'incertitude qui est donné

Cette incertitude est l'incertitude type B.

Nous survolons ici les sources d'incetitudes A et B mais nous y reviendrons plus précisément dans des exemples concrets.

Transition : Une fois la mesure faite et les sources d'incertitudes déterminé, il nous faut présenter notre résultat.

1.3 Présenter un résultat

Quand on a une valeur de mesure, il faut garder le chiffre significatif qui correspond à l'incertitude et arrondir au dessus l'incertitude.

On a alors

$$C = (5.3 \pm 0.1) \text{mol/L}$$

Il est possible d'élargir les incertitude, afin qu'elle correspond à un intervalle de confiance à X% autour de notre valeur. Par exemple pour un intervalle de confiance à 95% il faut multiplier par $k = 2$ la valeur de l'incertitude :

$$C = (5.3 \pm 0.2) \text{mol/L}$$

Ceci nous dit qu'il y a 95% de chance que notre valeur se trouve dans cet intervalle.

Afin d'illustrer ces propos par des exemples concrets, nous allons réaliser 2 méthodes de mesures différentes, en utilisant les 2 approches d'incertitudes proposées.

2 Dosage par étalonnage

2.1 Principe

On appelle **dosage par étalonnage** un dosage reposant sur la comparaison d'une valeur mesurée à des valeurs connues.

Appuyons nous sur un exemple concret : on veut déterminer la concentration en bleu de patenté, le colorant alimentaire E131, dans le sirop de menthe.

On possède au laboratoire du bleu de patenté pur. A partir de cet échantillon, on va préparer des solutions de bleu de patenté, auxquelles on pourra comparer le sirop de menthe.

On va choisir une méthode de suivi spectrophotométrique. Vous connaissez déjà la loi de Beer-Lambert, reliant la concentration d'une espèce au pouvoir absorbant de la solution à une longueur d'onde donnée. Pour différentes concentrations de bleu de patenté, on mesure l'absorbance de la solution. On pourra déjà vérifier la loi de Beer-Lambert. Le but est de comparer ensuite la valeur de l'absorbance d'une solution de sirop de menthe à nos données.

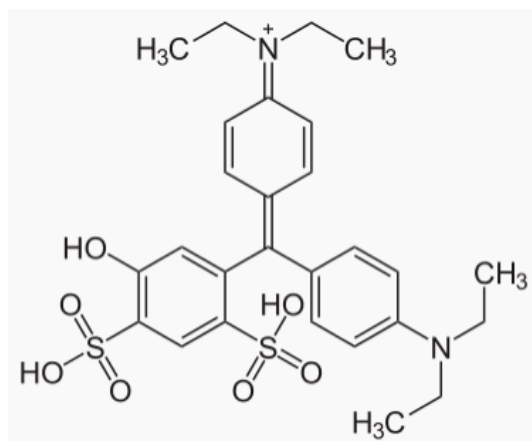


FIGURE 4 – Molécule de bleu de patenté.

Titrage du bleu de patenté dans le sirop de menthe par étalonnage

- Peser environ 0.06g de bleu de patenté solide et le diluer dans 100mL d'eau. Masse molaire du bleu : 604.8 g/mol.
- Prélever 10mL de cette solution, les verser dans une fiole jaugée de 100mL. Agiter, compléter jusqu'au trait de jauge, agiter, blablabla.
- La concentration doit à ce moment être d'environ 1×10^{-4} M. Il faut rediluer 9 fois : répéter l'étape précédente.
- A partir de cette solution à environ 1×10^{-5} M, on peut réaliser la courbe d'étalonnage.
- Pour mesurer l'absorbance du sirop, il faut le diluer environ 50 fois. En préparation, j'ai trouvé une concentration dans le sirop de *environ* 1×10^{-4} mol/L.
Bien faire le spectre pour caractériser le bleu.

Lors des expériences, on trace aussi le spectre d'absorption du sirop et du bleu de patenté, pour attester de la présence de bleu de patenté dans le sirop de menthe (l'autre pic d'absorption est du au jaune de tartrazine). La courbe étalon est obtenue en faisant des mesures précises, à la pipette graduée.

2.2 Incertitudes de type A

Afin d'obtenir un résultat accompagné d'une incertitude, je vais réitérer la mesure plusieurs fois pour le bleu de patenté. Afin d'avoir une certaine dispersion dans mes mesures, je fais la dilution du sirop vite fait, à l'éprouvette. *refaire un point devant le jury à l'éprouvette*

On observe que les résultats sont assez dispersés, mais en prenant l'écart-type de la valeur mesurée, j'obtiens une incertitude.

Je remonte à la concentration dans l'échantillon considéré, avec une certaine incertitude calculée à l'aide des coefficients de la droite de régression.

Si l'on veut remonter à la concentration en bleu de patenté dans le sirop, il faut faire le calcul de la dilution à l'envers. Il faudrait prendre en compte les incertitudes sur les volumes mesurés lors de la dilution. C'est l'objet de la partie suivante, donc on le fait que si on a le temps.

Conclusion : on a vu qu'on pouvait estimer les incertitudes avec une méthode statistique, c'est à dire avec un grand nombre de mesures. L'idéal est par ailleurs d'en avoir le plus possible pour gagner en précision. On a aussi vu que la dilution à l'éprouvette c'était pas terrible : c'est l'occasion de discuter sur la verrerie adaptée à des mesures de précision (faire une diapo avec pipette > burette > éprouvette > béccher...) et de refaire une mesure avec une pipette pour le sirop (en priant qu'on tombe proche de la valeur moyenne obtenue avant), pour satisfaire le jury. En toute rigueur, il faut estimer les incertitudes (de type B cette fois) pour voir que l'on est effectivement plus précis que la première fois ; peut-être qu'on peut uniquement comparer les incertitudes de mesure à la pipette et à la burette ?

Ion	H ₃ O ⁺	HO ⁻	Na ⁺	Cl ⁻
λ (S·m ² ·mol ⁻¹)	34,98	19,92	5,01	7,63

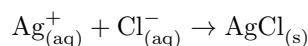
FIGURE 5 – Quelques conductivités molaires ioniques.

3 Titrage

La méthode précédente était une méthode comparative : on réalise une mesure physique dont la valeur dépend de la quantité de produit que l'on veut mesurer. Cela nécessite d'avoir soit des valeurs tabulées, soit un échantillon du produit à détecter. L'autre méthode que nous allons détailler est un dosage par titrage, qui se passe de ces contraintes.

3.1 Principe

On cherche à mesurer la quantité d'ions chlorure dans l'eau du robinet. L'OMS recommande que leur concentration n'excède pas 5 mg · L⁻¹ dans l'eau potable. On réalise un titrage à l'aide des ions argent :



Cette réaction est quantitative, le chlorure d'argent étant peu soluble en milieu aqueux (pKs = 9.7).

On va effectuer un suivi conductimétrique de ce titrage :

Conductimétrie :

Une solution contenant des ions est conductrice d'électricité : ce sont des espèces chargées, donc susceptibles d'être mises en mouvement lorsque l'on impose une différence de potentiel. On a l'intuition que plus la solution contient d'ions, plus elle sera conductrice ; un ion doublement chargé conduit mieux qu'un ion simplement chargé. La conductivité d'une solution est la grandeur qui exprime à quel point la solution est conductrice : elle s'exprime en siemens par mètre et est reliée aux grandeurs précédentes par la loi de Kaulrosch :

$$\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i^{\circ} C_i$$

Dans cette loi, on prend en compte *tous* les ions, mais *que* les ions. C_i est sa concentration. λ_i est appelée conductivité molaire ionique : molaire, car c'est par unité de mol/L, ionique parce que ça ne prend en compte que les ions. Sa valeur dépend des ions considérés (et notamment de leur charge !), et de la température. Il faut se référer aux tables pour les connaître.

La loi de Kaulrosch est valable pour des solutions diluées, sinon il faut prendre en compte les interactions entre ions (pas forcément en parler).

Evolution de la conductivité au cours du titrage

Faire un diapo avec les notations : concentration en Cl⁻ : C_0 , volume initial : V_0 , concentration de la solution titrante C , volume versé V .

Pour mieux comprendre ce qu'il se passe, on dresse un tableau d'avancement (sur diapo étape par étape pour gagner du temps) :

	Ag ⁺	+Cl ⁻	→ AgCl
Etat initial	Abs.	C_0V_0	Abs.
$V < V_{eq}$	/	$C_0V_0 - CV$	Présent
$V = V_{eq}$	/	/	Présent
$V > V_{eq}$	$CV - C_0V_0$	/	Présent

On regarde comment évolue la conductivité au cours du titrage :

	Ag ⁺	Cl ⁻	σ
$V < V_{eq}$	→	↘	↘
$V > V_{eq}$	↗	→	↗

Les conductivités évoluent linéairement avec le volume versé (bimbim on néglige la dilution). Lors la mesure de conductivité, on s'attend à observer une rupture de pente. Cette rupture a lieu au volume équivalent.

Quantité d'ions chlorure

On écrit la relation à l'équivalence : la quantité d'ions argent versé est égale à la quantité d'ions chlorure consommés, soit : $C_0V_0 = CV_{eq}$, d'où la concentration massique $\omega = MC\frac{V_{eq}}{V_0}$ en g/L de l'eau du robinet, avec $M = 35.45$ g/mol.

Dosage des ions chlorure de l'eau du robinet Dosage conductimétrique. Il faut partir de 100 mL d'eau du robinet et une solution d'ions argent à 5×10^{-3} M. A Lyon, on a trouvé $V_{eq} \approx 7$ mL. La valeur maximale recommandée par l'OMS est de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, sachant que $M_{Cl} = 35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Bine dire que la précipitation est caractéristique des ions chlorure.

3.2 Incertitudes de type B

Lors de la réalisation du titrage, on observe la formation d'un précipité : cela atteste de la présence d'ions chlorures dans l'eau du robinet.

Liste des sources d'incertitudes :

- Volume d'eau prélevé : pipette
- préparation de la solution de sulfate d'argent
- Volume versé à l'équivalence : burette
- Ajustement des droites ?

rentrer les sources d'incertitude dans GUM et sortir le résultat parce que c'est relou. On peut éventuellement écrire la formule de propagation sur diapo.

Conclusion

On a mis en évidence 2 méthodes de mesure, mais surtout on a parlé de mesure, de résultat et d'incertitude. Elles sont toujours à prendre en compte lors de la présentation d'un résultat. Penser à utiliser la verrerie adaptée !

Avant tout ça, il y a éventuellement la partie d'identification des produits : on n'en a peu parlé aujourd'hui.

Le meilleur moyen d'avoir un résultat fiable est de comparer plusieurs méthodes de mesures d'une même quantité.