

Table des matières

1	Introduction	2
2	Respect des normes et incertitudes de type B	2
2.1	Rappels sur les dosages par étalonnage	2
2.2	Dosage du fer dans le vin blanc	2
2.3	Incertitudes de type B	4
3	Fiabilité d'une mesure et incertitudes de type A	4
3.1	Rappels sur les titrages	4
3.2	Titration de l'acide phosphorique dans le coca	4
3.3	Incertitude de type A	5
4	Conclusion	6
5	Améliorations et Questions des correcteurs	6
5.1	Améliorations possibles	6
5.2	Questions des correcteurs	7

1 Introduction

Niveau : Lycée

Prérequis : Réactions Acido-basique/ Mesure de pH/ Notions de dosage et de titrage/ Absorbance/

La théorie des dosages a été réalisée dans un cours précédent et cela a constitué une première approche de la chimie analytique. On réinsiste sur le fait que les dosages ont des applications très importantes notamment dans les domaines de la qualité nutritionnelle (notamment dureté de l'eau), dans l'élaboration des médicaments (bonnes proportions) et en toxicologie (savoir quelle est la quantité de poison ingéré).

L'idée de cette leçon est d'approfondir la question en introduisant les termes *quantitatif* et *fiabilité*. Le message fondamentale de la leçon est de faire ressortir qu'un résultat de dosage doit être accompagné de deux informations cruciales.

- ▷ **Une incertitude.** Cette incertitude permet d'estimer la confiance accordée à une valeur mesurée, c'est à dire donner un interval de confiance autour de la valeur indiquée. C'est en ce sens que la leçon permet d'aborder le caractère *quantitatif*.
- ▷ **Une comparaison de la valeur expérimentale à une donnée.** Cette donnée peut-être une norme à respecter ou encore une valeur théorique tabulée. C'est en ce sens que l'on pourra estimer si une mesure/un protocole expérimental est *fiable* ou non. Cette comparaison ne peut-être fait qu'en aval de l'étude des incertitudes.

J'ai pendant la leçon récapitulé ces notions dans un schéma par bloc avec un bloc mesure, lié à un bloc incertitude et ensuite deux blocs "respect des normes" et "Fiabilité" qui vont globalement permettre de découper cette leçon en deux grandes parties qui suivent.

2 Respect des normes et incertitudes de type B

L'idée de cette partie est d'introduire par un exemple concret les incertitudes de type B et le respect des normes lors d'un dosage par étalonnage.

2.1 Rappels sur les dosages par étalonnage

On rappelle rapidement le principe de dosage par étalonnage : (i) Mesure d'une grandeur physique dont les valeurs dépendent de la concentration. (ii) Réalisation d'une gamme étalon pour obtenir une tendance et déduire la concentration de l'échantillon désirée.

Dans le cadre de cette leçon, on réalise une mesure par Absorbance et on rappelle rapidement la loi de Beer-Lambert.

$$A(\lambda) = k(l, \lambda)c \quad (2.1)$$

Ici, j'ai choisi de ne pas introduire le coefficient d'extinction molaire car c'est plutôt le coefficient de proportionnalité qui dépend de la longueur d'onde considérée et de la longueur de la cuve qui est important pour l'étalonnage.

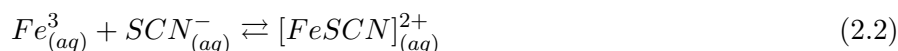
Je rappelle le principe de la méthode en trois étapes : (i) Réaliser les solutions étalon, (ii) Mesurer $A=f(c)$ pour ces solutions et effectuer la régression linéaire. (iii) Mesurer A pour la solution dont on veut déterminer la concentration.

2.2 Dosage du fer dans le vin blanc

Le but de cette partie est de prendre un exemple concret de la Casse Ferrique, c'est à dire la dégradation des qualités d'un vin dû à la présence de Fer. Cet exemple est utilisé pour illustrer de la chimie analytique (dosage) et introduire les incertitudes de type B.

Cette partie est essentiellement expérimentale et réalisée sur Slide. Le protocole et les détails de l'étude de l'élément Fer dans le vin blanc sont détaillés parfaitement dans le *BULLETIN DE L'UNION DES*

PHYSICIENS n°775 que l'on peut trouver très facilement sur le net. La manipulation est détaillée p1159 et je rappelle ainsi uniquement les points essentiels à ne pas manquer ci dessous. Se reporter également au PPT associé à la leçon. L'équation du dosage est :



En dissolvant de l'alun de Fer dans de l'eau distillée on effectue tout d'abord les dilutions appropriées pour avoir des solutions entre 1 mg/L et 10 mg/L. **Le petit point technique.** Pour préparer une solution initiale à 100mg/L que l'on va diluer il faut 0.863g d'alun de Fer dans 1L. Pour retrouver cette valeur, faire le rapport des masses molaires du Fer sur celle de l'Alun

- ▷ On dose le Fer par une solution de thiocyanate en exploitant l'absorption dans le visible du complexe $[FeSCN]^{2+}$.
- ▷ Or le Fer dans le vin est présent sous différents degrés d'oxydation([II] et [III]) mais également sous forme complexée. **Avant de former les complexes avec le thiocyanate**, il est donc nécessaire de (i) décomplexer les formes complexées du fer (faut qu'elles se détendent quoi...) ce qui est fait en ajoutant de l'acide chlorhydrique dans le protocole, (ii) amener le fer à son degré d'oxydation (III) en l'oxydant avec l'eau oxygénée.
- ▷ Cette opération est réalisée dans les solutions étalon également pour ne pas fausser la valeur de l'absorbance mesurée.

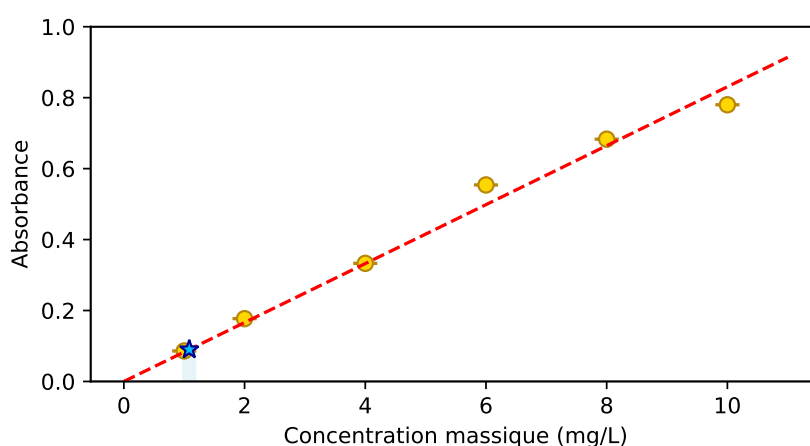


Fig. 1 – Absorbance en fonction de la concentration massique en Fer. En jaune les points étalons réalisés en préparation. En bleu, le point réalisé en live. Les barres d'erreurs sont discutées dans la sous-section 2.3

On effectue le blanc du spectro et on peut mesurer la courbe d'étalonnage suivante **en préparation**. En **live** on vient ajouter le point mis en bleu sur la courbe pour la solution avec le vin blanc dont on veut estimer la concentration en élément Fer. On trouve une concentration en élément Fer un peu faible et du coup un peu limitée par rapport aux points de la droite d'étalonnage mais ce n'est pas catastrophique. Ceci est le cas pour différents vins testés. On obtient une valeur de la concentration dans le vin en effectuant simplement :

$$C = \frac{A}{\alpha} \quad (2.3)$$

ou A est l'absorbance mesurée en direct et α est la pente de la droite étalon obtenue en préparation. Bien faire comprendre à ce stade qu'on a un résultat sur la mesure mais que ce n'est pas suffisant car on ne connaît pas la précision de la mesure. Il faut une incertitude.

2.3 Incertitudes de type B

Commencer avec une définition des incertitudes de type B : L'évaluation de celle-ci nécessite de **rechercher toutes les sources d'erreur** et d'évaluer l'incertitude associée à **une seule mesure**.

Pour évaluer l'ensemble des sources d'erreur, on regarde l'Equation 2.3. Nous avons ici à évaluer l'incertitude sur l'absorbance. J'ai choisi d'attribuer une erreur de 0.005 sur la mesure. Le spectro indique ± 0.001 mais on fait une différence de deux mesure avec le blanc et j'ai majoré légèrement. L'erreur la plus compliquée à évaluer est celle liée à la pente α . Pour cela, il s'agit premièrement d'évaluer l'incertitude sur chaque point de mesure pour la concentration. Cette incertitude est difficile à évaluer car elle dépend de la masse prélevée, des différentes précision du matériel utilisé pour les dilutions. La somme de ces erreurs (pris quadratiquement etc...) donne une valeur $\Delta C = \pm 0.2 \text{ mg.L}^{-1}$. Je pense que l'erreur principale vient surtout de l'expérimentateur que de la précision des pipettes jaugées... Mais académiquement, il vaut mieux procéder comme cela. Grâce à ces incertitudes, on peut évaluer l'incertitude sur la pente en faisant une régression linéaire avec le logiciel de votre préférence (moi c'est Python et curvefit) et d'obtenir une erreur sur la pente avec la méthode des moindres carrés. J'obtiens $k = (8 \pm 1) \times 10^{-2} \text{ mg.L}^{-1}$. Il ne faut pas s'attendre à retomber exactement sur cette valeur. Les moindres carrés sont souvent capricieux et dépendant de comment le codage est fait. (Je n'entends pas par là que le système n'est pas déterministe, simplement que les routines sont parfois différentes (prises en compte des barres d'erreurs en abscisse etc... Je ne rentrerai pas plus dans le débat ici...)).

Il suffit de conclure avec une propagation des incertitudes en utilisant la formule du quotient :

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2} \quad (2.4)$$

Finalement, il est **impératif** de commenter cette valeur. Ici, pour le vin, la concentration en Fer peut dépendre de beaucoup de facteur, notamment de l'aération du vin. Il est donc illusoire de chercher une valeur théorique. Néanmoins, il existe une **norme européenne** concernant la concentration maximale autorisée. Elle se situe à 12 mg.L^{-1} . Il faut comparer à cette grandeur. Cela permet aussi la transition vers la seconde partie.

3 Fiabilité d'une mesure et incertitudes de type A

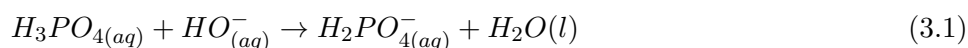
L'idée de cette partie est d'introduire par un exemple concret les incertitudes de type A et la fiabilité d'une mesure ou d'un protocole.

3.1 Rappels sur les titrages

Rappels très rapide sur les titrages notamment la définition d'équivalence ainsi que le principe de titrage pH-métrique.

3.2 Titrage de l'acide phosphorique dans le coca

Cette partie est essentiellement expérimentale et on se référera en parallèle au PPT associé. Le protocole, qui consiste à doser **l'acide phosphorique dans le coca** est essentiellement décrit dans une épreuve *BACCALAURÉAT PROFESSIONNEL ÉPREUVE DE TRAVAUX PRATIQUES DE SCIENCES PHYSIQUES SUJET CI.16* que l'on peut facilement trouver sur le net. D'autres protocoles, tous équivalents, font l'affaire. L'équation du titrage est :



Attention, réaliser le titrage à ce stade de la leçon dépend essentiellement du temps. Penser à bien étalonner le pH-mètre et à vérifier son bon état de fonctionnement avant de commencer la leçon.

Expérimentalement, il n'y a rien de bien compliqué. Je rappelle ci-dessous les points cruciaux à ne pas manquer :

- ▷ L'acide carbonique du coca H_2CO_3 peut perturber le titrage par la soude. Il est donc nécessaire de faire dégazer le coca en le chauffant à reflux dans un ballon pendant une vingtaine de minutes.
- ▷ Une fois le coca dégazé, on prélève 20 mL de coca auxquels on ajoute 30 mL d'eau distillée que l'on met dans un bécher pour titrage.
- ▷ Une simulation sur Dozzaqueux avec une estimation de la concentration de l'acide phosphorique à 0.5 g.L^{-1} donne un volume équivalent autour de 6 mL pour une valeur de concentration de soude titrante $C_b = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On effectue le titrage en live et on est sensé trouver une courbe comme celle de la Fig. 2

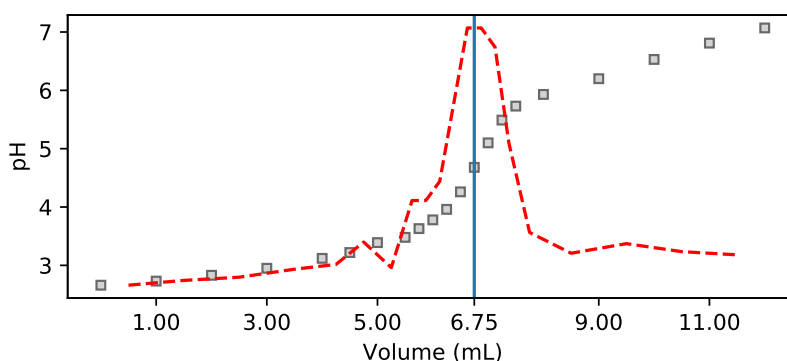


Fig. 2 – Titrage de l'acide phosphorique dans le coca en fonction du volume de soude versé. En gris, la valeur de pH. En rouge, la dérivée. En bleu le repérage du volume équivalent au maximum de la dérivée.

Grâce au volume équivalent, on peut remonter à la valeur de la concentration en acide phosphorique. En effet à l'équivalence :

$$C_b V_{eq} = n_{H_3PO_4} \quad (3.2)$$

or :

$$C(\text{massique}) = \frac{m_{H_3PO_4}}{V_{coca}} = \frac{M_{H_3PO_4} n_{H_3PO_4}}{V_{coca}} \sim 0.6 \text{ g.L}^{-1} \quad (3.3)$$

Insister une nouvelle fois qu'un résultat sans incertitude n'est pas un résultat.

3.3 Incertitude de type A

Expliquer rapidement le principe de l'Incertitude de type A. C'est une incertitude de type statistique. Il s'agit donc de réaliser une série de mesures et de regarder la moyenne et l'écart-type de cette série de mesure. On définit donc la moyenne et l'écart type au tableau et on argumente qu'en cours nous aurions pris pour chaque binôme une valeur du volume équivalent trouvé. On peut alors procéder à la réalisation d'un histogramme des différentes valeurs obtenues et illustrer les notions de valeur moyenne et d'écart-type sur cet histogramme (Voir Fig. 3)

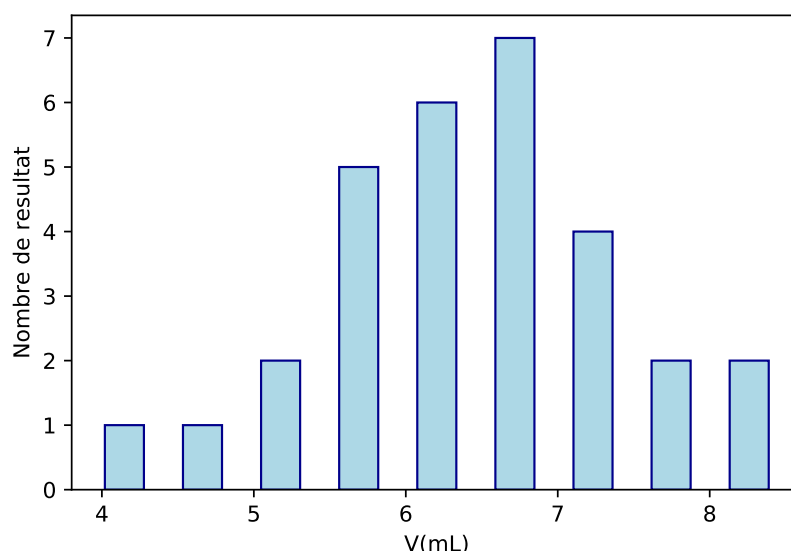


Fig. 3 – Histogramme des volume équivalents trouvés pour 30 binômes. L'histogramme est réalisé avec un code python qui génère aléatoirement des valeurs de volume équivalents autour d'une valeur moyenne avec un écart type définis. Avec un nombre significatif de binôme la distribution tend vers une gaussienne dont l'argument du sommet définit la moyenne et l'écart type peut être relié à l'étalement de cette gaussienne (voir PPT).

Argumenter alors que l'on peut trouver une valeur de l'incertitude donnée par l'étalement de ces valeurs. Il est finalement **impératif** de comparer le résultat obtenu avec la valeur théorique tabulée. On doit trouver pour le coca :

$$c_{th} = 0.5g/L \quad (3.4)$$

On peut par exemple regarder l'écart relatif à la valeur théorique. Un commentaire concernant la fiabilité de la mesure (et donc du protocole) est attendu. Si la mesure associée à sa barre d'erreur coïncide avec la valeur tabulée alors le protocole/ la mesure est fiable. Sinon, il existe une erreur systématique dû au protocole (l'utilisation du matériel de mesure notamment) que l'expérimentateur n'a pas pris en compte (le protocole tel qu'appliqué ne permet pas de mesurer la valeur attendue).

4 Conclusion

En conclusion de cette leçon, on peut rappeler ce qui a été fait et essayer de faire une synthèse pour essayer d'orienter les étudiants vers un choix de la méthode à utiliser (incertitude de type A ou B) pour associer une incertitude.

5 Améliorations et Questions des correcteurs

5.1 Améliorations possibles

→ Dans cette leçon il ne faut pas séparer une partie "Dosage" et une partie "Incertitudes". C'est pourquoi j'ai choisi de faire deux parties prenant comme racine deux manipulations permettant de traiter deux types d'incertitudes, pour un dosage et un titrage, permettant le respect des normes et l'étude de fiabilité, basés sur des exemples concrets. Le choix des titres des parties peut néanmoins être amélioré. Lors de ma présentation, les titres étaient trop axés sur les expériences et j'ai essayé d'en proposer d'autres dans ce compte rendu.

→ Avec un peu de temps le dernier slide du PPT avec une illustration des termes de justesse et de fidélité (utilisant une cible et des fléchettes) peut être présenté.

→ Je n'ai pas réussi à faire correctement le dosage pH-métrique en live. Bien penser à préparer correctement le pH-mètre et s'assurer qu'il marche avant de commencer la présentation.

→ Je pense que la simulation des résultats de l'histogramme aurait plus de sens si elle était faite sur la valeur de la concentration plutôt que sur le volume mesuré pour pouvoir faire la comparaison à la concentration tabulée.

→ En préparation, il peut-être habile de prendre plus de points pour le dosage à grand volume pour voir le dosage de la deuxième acidité de l'acide phosphorique qui est un triacide.

5.2 Questions des correcteurs

→ **Limites de la loi de Beer Lambert** Monochromatique, densité optique assez faible (il ne faut pas de diffusion multiples), pas d'agrégat, et notez, chimiste en herbe que la loi de Beer Lambert n'est pas non plus valide lorsque l'épaisseur de la cuve devient de l'ordre de la longueur d'onde. #FabryPérot

→ **Méthode de la minimisation des moindres carrés** Il suffit d'écrire la somme des différences au carré entre expérience et valeur ajustée divisée par la barre d'incertitude au carré

→ **Que dose-on exactement dans le coca** Il est important de noter que l'on ne dose pas l'élément phosphate qui est initialement présent sous d'autre forme que l'acide phosphorique. On dose uniquement l'acide phosphorique.

→ **Que pouvez vous dire sur le coefficient de Student** ? En vrai, rien ! J'espère que vous n'encombrez pas votre cerveau non plus avec ces conneries.

→ **Pourquoi doit-on dégazer le coca** ? Voir maintext et protocoles détaillés

→ **Précision des conditions expérimentales pour le dosage de la première partie.** Voir maintext et protocoles détaillés

→ **Comment présenteriez vous l'incertitude sur la pente à des étudiants de lycée (autrement qu'avec un χ^2)** On peut le présenter de la façon suivante : considérer les droites extrêmes passant par toutes les barres d'erreurs et prendre la différence entre la valeur max et la valeur min.

→ **Précisions demandées sur l'introduction notamment sur la dureté de l'eau.** Vous trouverez ça sur le net :)

→ **De quoi s'affranchit-on lorsque l'on fait une série statistique** ? Question très intéressante à laquelle je n'avais pas assez réfléchi. Grâce à une mesure statistique, on s'affranchit des erreurs **aléatoires**, notamment des petites erreurs de manipulations.

→ **Comment choisir entre une incertitude de type A et de type B** ? C'est une vraie question qui n'a pas de réponse tranchée. Cela dépend de l'expérience. Les expériences qui se prêtent aux incertitudes statistiques sont celles où la mesure en elle-même dépend de l'action de l'utilisateur lors de la mesure. C'est à dire, recommencer la mesure va effectivement changer le résultat. (contre exemple mesurer la période d'un signal de GBF à l'oscillo). Pour le cadre de cette leçon, la réponse est plus pragmatique. Il semble inenvisageable de faire une série statistique pour la première expérience en terme de temps.