






LC06 : Chimie analytique quantitative et fiabilité

Prérequis :

Niveau : Lycée

—
—
—
—

Bibliographie :

-  *Usage du vinaigre en tant que produit phytopharmaceutique* [1]
-  *Produits phytopharmaceutiques* [2]
-  Exemple de TP pour le dosage du Dakin [3]
-  *Livre Scolaire, partie sur les titrages* [4]
-  *Cours STL*; Regarder les chapitres 9 et 10 [5]

Rapports de jury :

Nouvelle leçon de 2021.

Table des matières

1	Analyse quantitative	2
1.1	Rappels sur les dosages	2
1.2	Fiabilité	3
2	Etude quantitative pour une mesure unique	3
2.1	Exemple du dosage du Dakin	3
2.2	Evaluation des incertitudes : Incertitudes de type B	5
3	Etude quantitative sur une série de mesure	6
3.1	Exemple du dosage du vinaigre	6
3.2	Evaluation des incertitudes : Incertitudes de type A	7
4	Idées de manipulations :	8
4.1	Dosage par étalonnage des ions permanganate dans l'eau de Dakin	8
4.2	Dosage par titrage colorimétrique de l'acide éthanoïque dans le vinaigre	8
5	Remarques et questions	9
6	Compléments et programme	10

Introduction

- Vous avez déjà étudié les dosages *Prérequis : Dosages et titrages*
- Rappel sur les intérêts multiples de ces techniques : pour des contrôles de qualité (de l'eau par exemple)
- Chimie analytique : savoir ce qui compose un système
- Chimie quantitative : Savoir les quantités de ce qui compose un système. Se connaît notamment grâce à un dosage.

Objectif de la leçon ; L'idée est d'insister sur le fait qu'un résultat scientifique (ici ce sera le cas particulier du résultat d'un dosage) doit toujours être accompagné d'une incertitude et doit être comparé à une valeur "tabulées" ou une norme (en fonction de la situation)

Problématique

Introduction d'Aurélien :

Aujourd'hui, nous allons jouer le rôle du chimiste à qui on demande de vérifier si un produit commercial entre dans la norme. L'idée est que nous devons vérifier si ce qu'annonce le producteur est correct, et pour ça il faudra mesurer une grandeur qui nous permet d'accéder à une concentration annoncée sur la bouteille par exemple. Qui vous dit que ce vinaigre est effectivement à tant de % massique ? Ou que cette eau de Dakin n'est pas détériorée ? C'est important comme rôle ! On ne veut pas ingérer n'importe quoi, ou se soigner avec des mauvais produits antiseptiques...

Proposition de plan :

1 Analyse quantitative

1.1 Rappels sur les dosages

[Diapo : Rappels sur les dosages](#)

Dosage : méthode qui permet de déterminer la concentration ou la quantité de matière d'une espèce chimique.

Deux types de dosage :

✓ Le dosage par étalonnage :

Prérequis : Dosage par étalonnage

L'objectif d'un **dosage par étalonnage** est de déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution en comparant une grandeur physique caractéristique de la solution, avec cette même grandeur physique pour des **solutions étalons** de concentrations connues.

([\[4\]](#), pages 89-90) ✓ Le dosage par titrage direct :

On fait réagir l'espèce titrée avec un réactif titrant. Cette méthode est destructive, l'échantillon est perdu à la fin du titrage.

Le titrage utilise une réaction que l'on appelle support de titrage.

Cette réaction doit être : totale, rapide et unique.

On repère l'équivalence : à l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.

Transition : On vient donc de présenter des méthodes pour déterminer la concentration en un élément, mais obtenir seulement le résultat ne va pas être suffisant, il faut savoir à quel point on est sûr que ce résultat reflète la réalité. On va donc introduire la notion de fiabilité.

1.2 Fiabilité

☆ La **justesse** correspond à la différence entre la valeur réelle et la valeur mesurée.

☆ La **précision** correspond à la dispersion autour de la valeur mesurée.

☆ On parle de fiabilité lorsque la mesure que l'on a fait est juste et précise.

[Diapo : Notions avec les cibles](#)

Pour évaluer tout cela, il faut associer des incertitudes aux résultats que l'on obtient.

☆ Il existe plusieurs sources d'incertitudes : erreur systématique et erreur aléatoire.

Transition : On va les évaluer dans différentes situations. Dans le premier cas, on se place dans le cas (courant) où l'on ne fait qu'une seule mesure. Comment exprimer correctement un résultat dans ce cas ?

2 Etude quantitative pour une mesure unique

On ne va pas se contenter d'étudier la théorie, mais on va s'appuyer sur un exemple. On va chercher à savoir si une solution de Dakin est détériorée ou non en dosant les ions permanganate dans le Dakin.

2.1 Exemple du dosage du Dakin

Dans cette leçon, on va chercher à étudier la concentrations en ions permanganate d'une eau de Dakin. Ces ions étant colorés, on va faire une **mesure d'absorbance** et donc un dosage par étalonnage (ce qui va expliquer le fait qu'on ne fera qu'une unique mesure).

Prérequis : Loi de Beer-Lambert

☆ On s'appuiera donc également sur la **loi de Beer-Lambert** :

$$A(\lambda) = \epsilon.l.C$$

avec ϵ le coefficient d'absorption molaire, l la longueur de la cuve et C la concentration.

trouver une bonne source pour la loi de Beer-Lambert

Le principe de l'expérience se résume donc en plusieurs étapes principales :

- Réalisation des solutions étalons (par dilution)
- Mesure de l'absorbance pour chacune des ces solutions étalons
- On trace l'absorbance des solutions en fonction de leur concentration (droite d'étalonnage).
- On mesure l'absorbance de notre solution d'intérêt
- On utilise la droite d'étalonnage pour obtenir la concentration.

On va donc à présent faire cette expérience concrètement, pour doser les ions permanganate dans l'eau de Dakin.

Diapo : Principe de la manipulation, en préparation

Diapo : Principe de la manipulation, en direct

Manip : Dosage du Dakin : En direct on fait la mesure de l'absorbance de la solution qu'on a obtenu.

On doit ensuite traiter le résultat obtenu :

On utilise l'équation de la droite d'étalonnage pour obtenir la concentration de la solution.

Transition : Obtenir une valeur de concentration c'est une bonne chose mais c'est très loin d'être suffisant. Il faut **IMPERATIVEMENT** y ajouter une incertitude.

2.2 Evaluation des incertitudes : Incertitudes de type B

Incertitudes de type B :

On fait une mesure unique Y_{mes} d'une grandeur Y . Ici on mesure une concentration G_{mes} d'une concentration réelle G (que l'on cherche évaluer au mieux)
    on identifie tous les paramètres intervenant dans la mesure.
 Ici, on calcule G_{mes} à partir de $A_{mes} = b \frac{G_{mes}}{K_{dil}}$ concentration qu'on mesure dans le Dakin.

$\Rightarrow G_{mes} = \frac{K_{dil} A_{mes}}{b}$

absolue mesurée. \rightarrow K_{dil} coefficient de dilution
coefficient directeur de la droite d  tatonnage

$\left\{ \begin{array}{l} A_{mes} \rightarrow \text{mesure sur le spectre} \\ b \rightarrow \text{ajustement} \\ K_{dil} \rightarrow K_{dil} = \frac{V_{final}}{V_{initial}} \Rightarrow \begin{array}{l} V_{final} \rightarrow \text{fiol   jaugée} \\ V_{initial} \rightarrow \text{pipette jaugée} \end{array} \end{array} \right.$

On évalue les incertitudes ΔX_i sur les X_i :

$\left\{ \begin{array}{l} A_{mes} + \Delta A_{mes} \\ b + \Delta b \\ \left\{ \begin{array}{l} V_{final} + \Delta V_{final} \\ V_{initial} + \Delta V_{initial} \end{array} \right\} K_{dil} + \Delta K_{dil} \end{array} \right.$

lorsque la formule fait intervenir des produits / divisions :

$$\frac{\Delta Y}{Y} = \sqrt{\left(\frac{\Delta X_1}{X_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta X_2}{X_2}\right)^2 + \dots}$$

$$= \frac{\Delta K_{dil}}{K_{dil}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_f}{V_f}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_i}{V_i}\right)^2} \Rightarrow \frac{\Delta G_{mes}}{G_{mes}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta K_{dil}}{K_{dil}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_{mes}}{A_{mes}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2}$$

on note le résultat :

$$\Rightarrow G = G_{mes} + \Delta G_{mes}$$

FIGURE 1 –   crire au tableau pour les incertitudes de type B.

On peut maintenant comparer la concentration obtenue avec celle indiquée sur la bouteille (et conclure sur la détérioration du Dakin).

(Je pense qu'il faut ici parler du fait que l'on va évaluer la justesse ?)

Transition : On vient donc de voir la manière de calculer les incertitudes et de bien présenter un résultat scientifique. Cela est important dans la communauté scientifique pour pouvoir reproduire des expériences et comparer nos résultats. Maintenant il arrive que l'on cherche à refaire plusieurs fois la même expérience (par exemple dans une classe). Si on obtient des résultats

différents, comment évaluer si cela est normal ou non. On va évaluer les incertitudes sur une série de mesures.

3 Etude quantitative sur une série de mesure

De la même manière que dans la partie précédente, on ne va pas se contenter d'étudier la théorie, mais on va s'appuyer sur un exemple. On va chercher à savoir si le vinaigre commercial possède le pourcentage d'acide éthanoïque indiqué sur la bouteille.

3.1 Exemple du dosage du vinaigre

On traite le cas particulier du titrage que l'on va faire en direct, c'est-à-dire, le titrage de l'acide éthanoïque d'un vinaigre.

Diapo : principe de la manipulation

☆ Ecrire la réaction support de titrage au tableau.

Manip : Dosage de l'acide éthanoïque dans le vinaigre

Diapo : Présentation des autres résultats du dosage faits en préparation

Diapo : Ajout de notre mesure, calcul de la valeur moyenne : résultat.

☆ Lorsqu'on fait une série de mesure, cela correspond à la situation où on fait de multiples mesures Y_i d'une grandeur Y . En évaluant, la moyenne des mesures on obtient le résultat que l'on cherche.

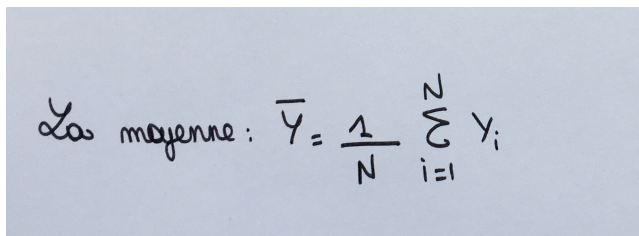

$$\text{La moyenne: } \bar{Y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_i$$

FIGURE 2 – Calcul de la moyenne.

Transition : Comme nous l'avons vu précédemment il faut absolument associer une incertitude. Il faut trouver la manière de l'évaluer dans le cas d'une série de mesure.

3.2 Evaluation des incertitudes : Incertitudes de type A

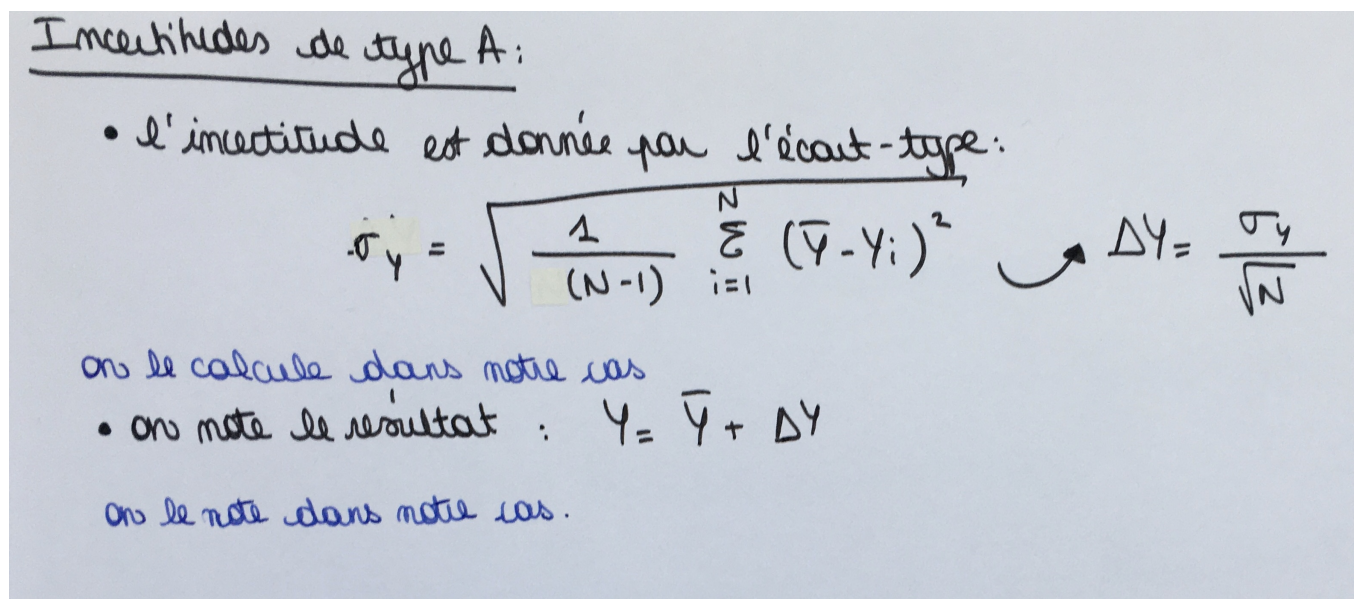


FIGURE 3 – A écrire au tableau pour les incertitudes de type A.

On peut maintenant comparer le résultat obtenu avec celui sur le bidon, mais aussi avec les normes :

Le vinaigre blanc (alimentaire) est autorisé comme substance de base (ie qui existe déjà en vente libre pour un autre domaine ici l'alimentation) pour le nettoyage de des outils et le traitement de certaines semences mais pas en tant que désherbant/herbicide. De plus il doit respecter la norme suivante : acidité de moins de 10%. (cf [\[1\]](#) et [\[2\]](#))

On peut comparer les incertitudes de type A et B :

- \oplus Plus précis si N grand (grand nombre de mesures)
- \oplus Supprime l'erreur aléatoire
- \ominus Demande plus de mesures

(Les incertitudes de type A permettent de s'assurer que la mesure est juste et précise??)

Conclusion :

On a mis en oeuvre des techniques pour évaluer quantitativement la fiabilité d'une mesure. Il est donc important de trouver un bon protocole adapté à l'obtention d'un résultat fiable.

Ouverture ?

4 Idées de manipulations :

4.1 Dosage par étalonnage des ions permanganate dans l'eau de Dakin

Objectif : Traiter des incertitudes de type B pour le dosage du Dakin.

Produits	Matériel
permanganate de potassium	Spectro UV-visible
eau de Dakin	

En préparation :

- ✓ On prépare au moins 5 solutions de permanganate de potassium.
- ✓ Mesurer l'absorbance
- ✓ Préparer la dilution du Dakin.
- ✓ Mesurer son absorbance.

En direct :

- ✓ Faire la dilution du Dakin
- ✓ Mesurer l'absorbance.

4.2 Dosage par titrage colorimétrique de l'acide  thano ique dans le vinaigre

Objectif : Faire des incertitudes de type A pour le dosage du vinaigre.

Produits	Matériel
Vinaigre commercial	
Soude à 0.1mol/L	
Rouge neutre	

En préparation :

- ✓ On prépare la solution diluée de vinaigre 50 fois ou 100 fois ?
- ✓ On prélève 20mL ou 10mL de cette solution
- ✓ On fait le titrage colorimétrique
- ✓ On le répète au moins 5 fois. (**Donc préparer au moins 200mL de solution de vinaigre.**)

En direct :

- ✓ Faire une fois le titrage.
- ✓ Penser avant à chercher l'indicateur coloré sur Dozzzaqueux.

5 Remarques et questions

Remarques :

Questions :

Préparation pour les questions

:



6 Compléments et programme

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.   valuer 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. Le professeur aborde ces notions, transversales au programme de physique-chimie, en prenant appui sur le contenu de chacun des thèmes 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 permet d'analyser 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.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Dispersion des mesures, incertitude-type sur une série de mesures. Incertitude-type sur une mesure unique. Sources d'erreurs.	<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.
Expression du résultat.	<ul style="list-style-type: none"> - Exprimer un résultat de mesure avec le nombre de chiffres significatifs adaptés et l'incertitude-type associée.
Valeur de référence.	<ul style="list-style-type: none"> - Valider un résultat en évaluant la différence entre le résultat d'une mesure et la valeur de référence en fonction de l'incertitude-type.

FIGURE 4 – Programme de toutes les filières de Terminale STL.