

LC06 : Chimie analytique quantitative et fiabilité

Louis Heitz et Vincent Brémaud

Sommaire

Extrait du bulletin officiel	3
Bibliographie	3
Introduction	4
I Respect de la norme et incertitudes de type A	4
I.1 Rappels sur les titrages	4
I.2 Titrage acide base	4
I.3 Incertitudes statistiques (de type A)	5
I.4 Comparaison à une valeur attendue ou à une norme	5
II Fiabilité et incertitudes de type B	5
II.1 Rappels sur les dosages par étalonnage	5
II.2 Dosage par oxydoréduction	6
II.3 Incertitudes de type B	6
II.4 Comparaison à une valeur attendue ou à une norme	6
Conclusion	7
A Commentaires et questions	7
B Liste matériel	7

Le code couleur utilisé dans ce document est le suivant :

- → Pour des éléments de correction / des questions posées par le correcteur
- Pour les renvois vers la bibliographie
- Pour des remarques diverses des auteurs
- ⚠ Pour des points particulièrement délicats, des erreurs à ne pas commettre
- Pour des liens cliquables
- ✂ Pour les manipulations

Extrait du bulletin officiel

appréhendé en fonction du nombre de mesures prises.

Notions et contenu	Capacités exigibles
Sources d'erreurs.	- Identifier les principales sources d'erreurs lors d'une mesure.
Variabilité de la mesure d'une grandeur physique.	- 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.
Justesse et fidélité.	- Procéder à une évaluation de type A d'une incertitude-type.
Dispersion des mesures, incertitude-type sur une série de mesures.	- 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.
Incertitude-type sur une mesure unique.	- Exprimer un résultat de mesure avec le nombre de chiffres significatifs adaptés et l'incertitude-type associée.
Expression du résultat.	- 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.
Valeur de référence.	<p>Capacités numériques : À l'aide d'un tableur ou d'un programme informatique : - traiter des données expérimentales ; - représenter les histogrammes associés à des séries de mesures.</p>

Extrait programme première STL

Bibliographie

Introduction

Niveau : Lycée

PR : Réactions acido-basique, redox, mesure de pH, notions de dosage et de titrage, absorbance, notions statistiques.

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 intervalle de confiance autour de la valeur indiquée. C'est en ce sens que la leçon permet d'aborder le caractère quantitatif. Cette incertitude rend compte de la fidélité de l'instrument de mesure.

- 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. Il s'agit plutôt ici d'une mesure de la justesse (comparaison à une valeur vraie), avec les incertitudes on peut alors conclure sur la précision de la mesure. Vocabulaire approprié en métrologie.

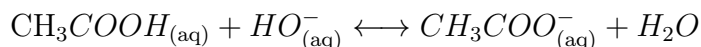
I Respect de la norme et incertitudes de type A

I.1 Rappels sur les titrages

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

I.2 Titrage acide base

Titration acide base de l'acide éthanoïque contenu dans du vinaigre commercial. Réaction support du titrage :



→ Faire une simulation sur Dozzaqueux avec une estimation de la concentration de l'acide éthanoïque ainsi que la valeur de concentration de soude titrante Cb à utiliser.

✂ Réaliser le titrage en direct (colorimétrie)

I.3 Incertitudes statistiques (de type A)

Réaliser plusieurs fois en préparation des titrages colorimétriques (pH aussi ?). Réaliser une étude statistique.

On obtient alors une distribution des données (concentration en acide éthanoïque), on va retenir la moyenne comme indicateur de la valeur la plus probable de la concentration. On remarque néanmoins que cette moyenne ne correspond pas à l'ensemble de nos mesures et on est pas certain que cette estimation est exacte, pour rendre compte de cette incertitude on évalue l'écart type de cet histogramme, cela nous donne l'incertitude sur une mesure. Il faut diviser cet écart type par \sqrt{N} pour obtenir l'incertitude sur la moyenne de la distribution.

On peut alors donner le résultat de notre expérience avec son incertitude et son unité.

Transition : maintenant on va pouvoir interpréter cette expérience et vérifier sa conformité avec la valeur inscrite sur la bouteille ou une norme.

I.4 Comparaison à une valeur attendue ou à une norme

On regarde si la valeur attendue rentre dans les barres d'incertitudes :

-Si c'est le cas, alors notre expérience est cohérente avec la valeur affichée sur la bouteille.

-Si ce n'est pas le cas, il faut chercher :

-une erreur systématique (comme par exemple une erreur sur la concentration de la soude titrante), ça peut aussi être une approximation faite lors de la théorie (ici qu'on ne titre que l'acide éthanoïque).

Si on ne trouve pas d'erreur systématique malgré toutes les vérifications possibles (changement des appareils de mesures etc) alors on peut remettre en cause la valeur affichée sur l'étiquette.

Transition : Parfois ce n'est pas possible de réaliser une série statistique de mesures (coût, temps, moyen...). On peut alors chercher à estimer ces incertitudes pour pouvoir quand même interpréter le résultat, on parle d'incertitudes de type B.

II Fiabilité et incertitudes de type B

II.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.

$$A(\lambda) = k(l, \lambda)C$$

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.

II.2 Dosage par oxydoréduction

Dosage par oxydoréduction des ions hypochlorite présent dans un antiseptique commercial : l'eau de Dakin.

✂ Dosage par étalonnage dans le Dakin

Protocole :

- Préparer une gamme de solution (au moins 5 solutions) de concentrations connues pour faire une droite d'étalonnage reliant l'absorbance d'une solution de permanganate à sa concentration.
- Enregistrer les spectres UV pour l'ensemble de ces solutions et tracer la droite d'étalonnage obtenue.
- Enregistrer le spectre UV d'une solution de Dakin, en déduire sa concentration en ion permanganate.

II.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'équation reliant la concentration à la grandeur physique mesurée, ici l'absorbance. L'erreur sur cette mesure est de 0.001×2 environ car 2 mesures.

Il y a ensuite l'erreur liée à la pente. 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 $C = \pm 0.2 \text{ mg.L}^{-1}$. 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 python et la méthode des moindres carrés. J'obtiens $k =$.

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

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

II.4 Comparaison à une valeur attendue ou à une norme

Discussion similaire à la précédente partie, on rajoute cette fois qu'il est possible de sous estimé (parfois largement) les incertitudes de type B, voir les surestimé. Seul un écart significatif avec la valeur attendue

(de plusieurs sigma) permettra d'affirmer que l'écart est réel (pas expérimental, mal dit) avec une certaine confiance.

Conclusion

A travers cette leçon, on a appris comment réaliser une mesure quantitative et fiable dans le cadre de la chimie analytique. On a également vu à travers deux exemples concrets la démarche scientifique qu'il faut adopter dans toutes expériences, en chimie ou en physique. Ouverture ?

A Commentaires et questions

B Liste matériel

✂ Manips :