

LC5 – CHIMIE ANALYTIQUE QUANTITATIVE ET FIABILITÉ (LYCÉE)

15 juin 2021

Corentin Naveau & Simon Jeanne

Niveau : Terminale STL

Prérequis

- Loi de Beer-Lambert
- Titrage (conductimétrie ou iodométrie)

Expériences

- ☛ Dosage sulfate de cuivre par absorbance
- ☛ Dosage sulfate de cuivre par dosage des ions sulfates

Table des matières

1	Dosage des ions cuivres	3
1.1	Dosage par étalonnage	3
1.2	Dosage par iodométrie ou ion baryum	3
2	Incertitudes	3
2.1	Évaluation de type A	3
2.2	Évaluation de type B	4
2.3	Composition des incertitudes	4

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. 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.

© Ministère de l'Éducation nationale et de la Jeunesse > www.education.gouv.fr



Justesse et fidélité.	<ul style="list-style-type: none"> - 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 1 – Programme terminale STL

Introduction

sécurité lycée

La science n'a jamais la prétention de dire la vérité, mais elle a la prétention de la rechercher. Ainsi, plutôt que "ceci est vrai" ou "cela est faux", le scientifique dira plutôt : "compte tenu de nos expériences, on peut raisonnablement penser que ceci est vrai ou que cela est faux". La science est le royaume de l'incertitude. Si vous recherchez la certitude, il vaut mieux se tourner vers la religion !

Le but de cette leçon sera justement d'apprendre à évaluer les incertitudes sur les résultats que nous pouvons obtenir en TP.

Pour cela, nous disposons ici d'une solution de sulfate de cuivre de concentration inconnue. Durant cette leçon, nous allons tenter de déterminer cette concentration, est surtout la fiabilité de nos mesures.

1 Dosage des ions cuivres

1.1 Dosage par étalonnage

La solution de sulfate de cuivre est bleu : elle absorbe la lumière (max entre 810 et 820nm). La loi de Beer-Lambert nous dit $A = \epsilon lc$.

Exp : on explique le principe, et on fait une préparation une droite d'étalonnage. Devant le jury on mesure l'absorbance de la solution inconnue et on en déduit une première mesure de la concentration.

1.2 Dosage par iodométrie ou ion baryum

Exp : On réalise le dosage de la solution inconnue soit par iodométrie, soit par conductimétrie avec les ions baryums (voir les protocoles).

Dans les deux cas, on mesure un volume équivalent qui nous donne une autre mesure de la concentration, légèrement différentes de la première

2 Incertitudes

Tout ça c'est bien jolie, mais quel est la précision sur ces deux mesures ? L'une est elle plus précise que l'autre ? Sont-elles compatibles entre elles ? Si on ne peut pas répondre à ces questions, alors nos deux mesures n'ont pas de valeur scientifique.

2.1 Évaluation de type A

Une première méthode pour estimer l'erreur sur une mesure, c'est tout simplement de reproduire la mesure n fois, et de regarder la dispersion qu'on obtient. définition : On définit l'évaluation de type A comme l'évaluation d'une composante de l'incertitude de mesure par une analyse statistique des valeurs mesurées obtenues dans des conditions définies de mesurage

Nous avons réaliser en préparation quelques mesures du volume équivalent par dosage (en faire 4 en préparations, avec celui fait devant le jury ça fait 5).

Chacune des mesures des mesures peut s'écrire $y_i = y_{reel} + \epsilon_i$, où ϵ_i est l'erreur sur la i -ème mesure (ici remplacer y par des V_{eq} pour plus encre dans le concret la leçon).

Si on suppose que la moyenne des erreurs est nulle (c'est à dire que la mesure a autant de chance d'être au dessus ou au dessous), alors on a la propriété que la moyenne des mesures tend vers la valeur réel quand le nombre de mesure devient grand.

Ainsi on a $\hat{y} = \frac{1}{N} \sum_i y_i$ la moyenne des mesures. Cette moyenne est notre estimateur de la valeur y_{reel} .

On remarque que les mesures individuelles sont réparties autour de cette moyenne. On peut caractériser cette répartition par l'écart-type : il s'agit de la moyenne quadratique des écarts à la moyenne \hat{y} :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i (y_i - \hat{y})^2} \quad (1)$$

On caractérise ainsi l'écart entre les mesures individuelles est la moyenne. Le problème, c'est que nous ce qu'on veut, c'est caractériser l'écart entre les mesures et la valeur réelle de y ! Pour cela on modifie légèrement la formule ci-dessus :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i (y_i - \hat{y})^2} \quad (2)$$

Le "-1" vient du fait que la valeur réel de y n'est pas connu, contrairement à la valeur moyenne \hat{y} qui elle est parfaitement connu. Il y a donc une inconnue supplémentaire : au lieu d'avoir n information (pour n mesure), on en a $n-1$.

En combinant l'ensemble des n mesures, on obtient une nouvelle estimation de y \hat{y} . L'écart type de cette estimation vaut :

$$\sigma_{\hat{y}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_i (y_i - \hat{y})^2} \quad (3)$$

On revient sur notre dosage et on évalue l'incertitude type A sur un dosage individuel.

Nous avons donc trouvé l'incertitude sur nos mesures individuelles uniquement en regardant la répartition statistique de ces mesures autour de la moyenne. Par ailleurs, en faisant la moyenne des mesures ont obtient un nouvel

estimateur dont l'écart-type varie comme l'inverse de la racine du nombre de mesures. Cette méthode d'estimation à posteriori s'appelle la méthode d'évaluation de type A.

Remarque : Nous venons de voir l'estimation d'incertitude de type A dans le cas de la mesure d'une valeur unique : un nombre (ici le volume équivalent). Il existe des méthodes d'évaluations statistiques pour d'autres cas : par exemple la mesure d'une droite passant par un certain nombre de points. C'est exactement ce que fait *regressi* lorsqu'on ne lui donne pas explicitement des incertitudes : il réalise une analyse de la dispersion des points autour de la droite du modèle, et il en déduit les incertitudes sur les paramètres de cette droite. Ainsi, les incertitudes données par *Regressi* sur les paramètres de la courbe d'absorbance faite plus tôt sont aussi des incertitudes issues d'une évaluation de type A.

Exp : on lit l'incertitude type A des paramètres de la droite d'absorbance et on détermine celle du volume équivalent du titrage.

2.2 Évaluation de type B

Comme on l'a vu, avec les incertitudes de type A, on obtient des écart-types (incertitude-types dit le programme) qui diminue avec le nombre de mesure, potentiellement jusqu'à avoir une précision infinie.

Pourtant, on peut se douter que ce n'est pas le cas : si je mesure 1000 fois une longueur avec une règle, je vais finir par me heurter à un mur : la précision avec laquelle la règle est imprimée. Supposons que ma règle est graduée par millimètre. Une unique mesure est donc précise, en ordre de grandeur, au demi-millimètre près. Mais la règle elle-même était imprimée avec une certaine précision, supposons le centième de millimètre. Si je fais une erreur d'un centième de millimètre sur toute mes mesures, alors cette petite erreur ne disparaît pas avec la moyenne d'un grand nombre de mesure (on parle d'erreur systématique). Même en reproduisant un grand nombre de fois la mesure, ces erreurs systématiques présentent un mur de précision que je ne pourrais pas dépasser.

Les évaluations de type A ne rendent pas compte de ce type d'erreurs. Il faut donc une autre méthode d'évaluation : les méthodes de type B.

définition : Les évaluations de type B sont toutes les évaluations des incertitudes autres que celle de type A

Pour estimer ces erreurs, il faut lister les sources possibles d'incertitude n'ayant pas déjà été estimées par la méthode A (sinon on les compte deux fois).

Par exemple, dans le cas du dosage, on a une incertitude de type B liée à la précision de la préparation de la solution titrante, de la précision de la pipette servant aux prélèvements, précision de la fiole jaugée, etc...

Ces précisions sont en générale fournies par le constructeur. Le document joint donne des précisions typiques pour différents éléments de verrerie.

exp : On détermine les incertitudes de type B pour le titrage. Pour la spectrophotométrie, il n'y en a pas vraiment : les incertitudes sur les concentrations des solutions servant à l'étalonnage ont été incorporées dans l'incertitude des paramètres de la droite d'absorbance. On pourrait bien sûr penser à une erreur de type B sur le spectro, mais on peut supposer qu'elle est faible devant les autres sources d'erreurs (à voir si on la trouve dans une notice, mais ne pas forcément perdre trop de temps avec).

2.3 Composition des incertitudes

Nous avons maintenant deux évaluations des incertitudes pour notre titrage. À présent, nous voudrions pouvoir combiner ces deux sources d'incertitude pour avoir une incertitude complète sur notre mesure.

L'incertitude totale s'écrit :

$$\sigma_{tot} = \sqrt{\sigma_A^2 + \sum \sigma_{B_i}^2} \quad (4)$$

On calcule l'incertitude finale pour les deux méthodes. On conclut sur leur compatibilité et leurs précisions respectives.

Conclusion

Aujourd'hui, nous avons qu'un résultat en science ne veut pas dire grand chose s'il n'est pas accompagné d'une estimation de l'incertitude. Estimer l'incertitude n'est pas toujours facile, mais on peut distinguer deux méthodes : une méthode statistique (type A), qui consiste à analyser la répartition des mesures autour des valeurs moyennes/droite du modèle ou autres. Ces méthodes ont l'avantage d'être relativement faciles : il n'y a qu'à suivre un protocole, un algorithme (*regressi*) pour obtenir l'estimation des erreurs. Mais elle présente un désavantage : elle est aveugle aux erreurs systématiques liées à la fabrication du matériel lui-même.

Ces erreurs-ci doivent être évaluées "à la main" : il faut les lister et les déterminer, souvent grâce aux informations fournies par le constructeur. C'est la méthode de type B.

Une fois toutes les incertitudes estimées, on peut les combiner pour obtenir l'incertitude finale, qui donne un vrai sens à notre résultat scientifique.