

Niveau : T^{ale} STL-SPCL

Élément imposé : Utiliser un tableur, un logiciel ou un programme informatique pour évaluer l'incertitude-type finale d'une mesure

Table des matières

1 Généralités sur la leçon	1
2 Introduction pédagogique	1
3 Développement de la leçon	2
3.1 Préparation d'un titrage	2
3.2 Traitement des données	3
4 Bibliographie pour construire la leçon	4
5 Questions et remarques du correcteur	4
5.1 Questions	4
5.2 Remarques.	4

1 Généralités sur la leçon

Pré-requis :

- ▷ Acide/Base
- ▷ Conductimétrie
- ▷ Titrages colorimétriques et conductimétriques
- ▷ Incertitudes type A type B, Justesse et fidélité

2 Introduction pédagogique

Les incertitudes sont une notion filée depuis la seconde avec les chiffres significatifs et les incertitudes de type A et B en première. En terminale, le programme demande une prise d'autonomie des élèves (comparer des sources d'incertitude, proposer des améliorations de protocole ...).

On va donc mettre en pratique la discussion sur la prise en compte des incertitudes de type B (les types A seront vues une prochaine fois, sur un TP par exemple) pour évaluer la fiabilité des mesures dans le cadre d'un titrage. Cette leçon sera donc à mettre en parallèle avec un TP pour que les élèves appliquent à leur tour les notions de cette leçon. J'ai choisi l'exemple de l'acide oxalique qui présente deux acidités, la première bien visible par conductimétrie et la seconde visible par pH-métrie et colorimétrie pour voir dans chacun des cas comment remonter aux incertitudes sur les volumes équivalents (soit sur Regressi soit par la lecture et les indications matérielles).

Le programme de terminale prévoit aussi l'utilisation de ressources numériques pour la prévision et le traitement des résultats. On va donc utiliser au cours de la leçon Dozzaqueux, Regressi et un code Python pour la propagation des incertitudes.

3 Développement de la leçon

Introduction

On va s'intéresser à la fiabilité des mesures que l'on réalise en TP et on va chercher comment quantifier l'erreur faite sur une mesure. C'est une notion que vous avez déjà commencé à voir l'an dernier avec les incertitudes. Aujourd'hui, on va mettre ça en pratique sur un titrage, celui de l'acide oxalique. Cet espèce présente deux acidité sur ces deux atomes hydrogènes. On va donc chercher à exploiter avec le plus de fiabilité possible le titrage de ces deux acidités pour remonter à la concentration, qu'on nous donne autour de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

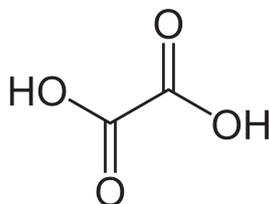


Fig. 1 – Acide oxalique

3.1 Préparation d'un titrage

► 1) Choix du protocole

Relation aux équivalences :



Les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques :

$$n_{HO^- \text{ versé}} = n_{ac. ox. dosé} \implies c_0 = c_{HO^-} \frac{V_{eq1}}{V_0}$$



$$n_{HO^- \text{ versé}} = n_{C_2O_4H^- \text{ dosé}} \implies c_0 = c_{HO^-} \frac{V_{eq2} - V_{eq1}}{V_0} = c_{HO^-} \frac{V_{eq2}}{2V_0}$$

On a vu différents types de titrages au cours de l'année (pH-métrique, colorimétrique, conductimétriques ...). On va regarder quelle méthode est la plus adaptée à l'aide du logiciel Dozzaqueux.

On voit que le saut de pH de la première équivalence n'est pas très marqué mais qu'on a un changement de pente de la conductivité bien visible. On va donc avoir du mal à l'identifier par la courbe de pH contrairement à la courbe de conductivité où on ne s'intéresse qu'à ses pentes. A l'inverse, à la seconde équivalence, la variation de pente n'est pas très visible (une petite variation de la pente considérée va introduire une grosse variation du volume équivalent) alors que le saut de pH est très marqué.

On va donc suivre la première équivalence par conductimétrie et la seconde par colorimétrie.

► 2) Choix de la verrerie

Différents types de verrerie :

▷ Verrerie **IN** : garanti un volume introduit. Exemple : fioles jaugées, garanti une dilution précise (mais pas un volume récupéré précis).

▷ Verrerie **EX** : garanti un volume délivré. Exemple : pipettes jaugées.

Dans notre cas, on veut prélever des volumes précis \implies verrerie EX. On va la prendre la plus précise possible : pipette jaugée \gg éprouvette \gg bécher.

Discussion sur les inscriptions sur la verrerie.

Expérience

Matériel :

▷ Acide oxalique : $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, $V = 50 \text{ mL}$

▷ Soude : $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (une burette)

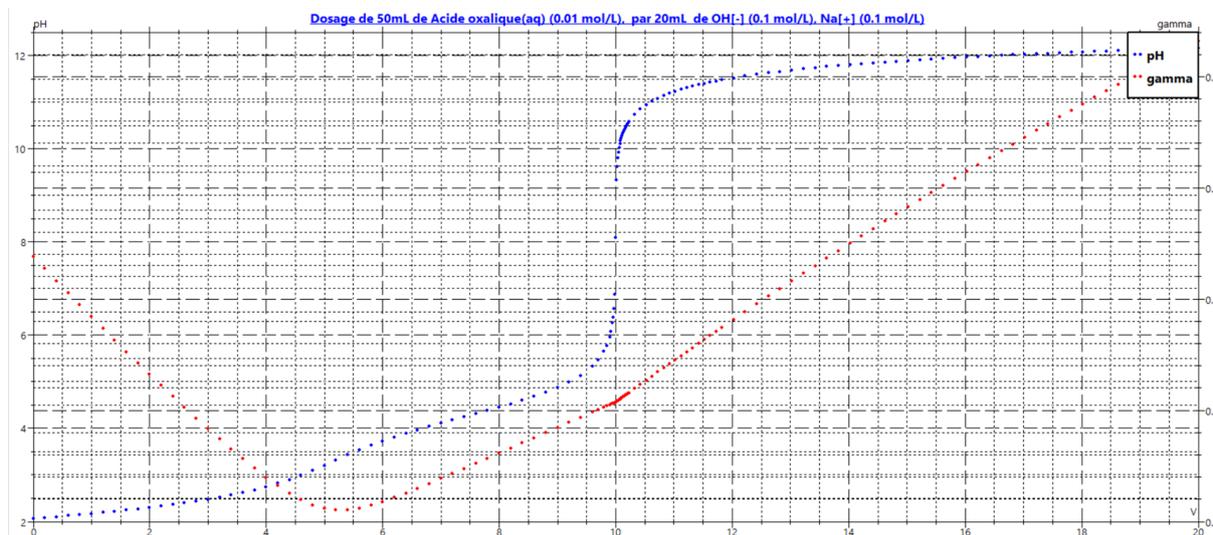


Fig. 2 – Prédiction sur Dozzaqueux

▷ burette, conductimètre

Titration de 50 mL d'acide oxalique à environ $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ par de la soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On suit le titrage à la fois par conductimétrie pour repérer la première équivalence et par colorimétrie pour la deuxième. On utilise du rouge neutre (virage de 6.8 à 8) comme indicateur coloré.

On doit trouver $V_{eq1} \simeq 5 \text{ mL}$ et $V_{eq2} \simeq 10 \text{ mL}$.

3.2 Traitement des données

► 1) Résultats

On lit sur la burette la deuxième équivalence : $V_{eq2} = 10,5 \text{ mL}$. Pour la première équivalence, on trace sur Regressi les droites correspondant à chaque pente et on lit V_{eq1} à l'intersection.

► 2) Sources d'incertitudes et importances relatives

▷ V_{eq1} : sur Régressi, on déplace d'un point ou deux les bornes pour avoir les pentes et on regarde de combien est modifié la valeur de V_{eq} : $u(V_{eq1}) = 0,2 \text{ mL} \implies \frac{u(V_{eq1})}{V_{eq1}} \sim \frac{1}{10}$

▷ V_{eq2} : lecture (0,05 mL) + matériel (0,03 mL) : $u(V_{eq2}) = \sqrt{u_{lec}^2 + u_{mat}^2} = 0,06 \text{ mL} \implies \frac{u(V_{eq2})}{V_{eq2}} \sim \frac{1}{200}$

▷ V_0 : lecture (0,05 mL) + matériel (0,03 mL) : $u(V_0) = \sqrt{u_{lec}^2 + u_{mat}^2} = 0,06 \text{ mL} \implies \frac{u(V_0)}{V_0} \sim \frac{1}{1000}$

▷ c_0 : donnée sur l'étiquette : $u(c_0) = 0,01 \text{ mol.L}^{-1} \implies \frac{u(c_0)}{c_0} \sim \frac{1}{10}$

► 3) Traitement et interprétation

On va utiliser un code Python pour obtenir l'incertitude finale sur la concentration en acide oxalique à partir des incertitudes sur les grandeurs mesurées. (cf. code Monte carlo)

On obtient $c = 0,0103 \pm 0,0013 \text{ mol.L}^{-1}$ par la mesure conductimétrique, et $c = 0,0108 \pm 0,0011 \text{ mol.L}^{-1}$ par la mesure colorimétrique. La valeur donnée sur la bouteille rentre bien dans les barres d'erreur des deux résultats. On a donc une mesure qui semble juste (faible écart avec la valeur de référence) mais avec une fidélité moyenne (10% d'incertitude).

Si on avait eu une meilleure précision sur la concentration de soude, on pourrait avoir une bien meilleure précision sur c . On verrait alors une nette différence entre l'incertitude sur V_{eq1} et sur V_{eq2} .

Conclusion

On a vu les différentes étapes à mettre en avant, pendant et après un TP pour s'assurer d'avoir des mesures fiables. Point important, on a comparé notre résultat à une valeur attendue. Ce contrôle de qualité est très important.

4 Bibliographie pour construire la leçon

- ▷ livre incertitudes 1^{ère} STL-SPCL

5 Questions et remarques du correcteur

5.1 Questions

- ▷ Pourquoi ne pas porter de gants ? Car on a des solutions diluées, au maximum à $\text{pH} = 2$, ce qui n'est pas encore dangereux (le coca aussi est à $\text{pH} = 2$) et aussi pour ne pas en mettre sur le clavier quand je rentre les points.
- ▷ Principe d'une sonde de conductimètre : deux plaques métallique entre lesquelles on impose une différence de potentiel et on mesure le courant traversant, ce qui donne une résistance et donc un conductivité.
- ▷ Qu'est-ce que la chimie analytique ? Chimie des laboratoires d'analyse, des mesures des propriétés chimiques.
- ▷ Qu'est-ce que la fiabilité ? L'association de la justesse (écart entre la moyenne d'une infinité de mesure et la valeur de référence) et la fidélité (écart moyen entre les différentes mesures).
- ▷ Différence exactitude/précision : l'exactitude traduit la justesse, la précision traduit la fidélité.
- ▷ Comment évaluer la justesse : on compare à une valeur de référence.
- ▷ Inscription sur une pipette :
 - ★ la contenance ;
 - ★ la classe : représentant le degré de précision de la verrerie ($A > B$; S pour speed) ;
 - ★ la tolérance : incertitude constructeur sur le volume versé ;
 - ★ la température d'étalonnage ;
 - ★ le type d'étalonnage : Ex ou In
- ▷ Qu'est ce que le Z-score ? $Z = \frac{\bar{X} - X_{ref}}{\sigma_X / \sqrt{N}}$ l'écart à la valeur de référence en nombre d'écart-type (*info à vérifier*) ; ça remplace le coef de corrélation dans les classes Prépa.

5.2 Remarques

- ▷ Bien expliquer l'intérêt du choix des protocoles
- ▷ Insister sur les poids relatifs des incertitudes

- LA BISE -