COMBIEN DE BONBONS GÉLIFIÉS BLEUS PEUT-ON MANGER PAR JOUR ? TESTER LA LOI DE BEER-LAMBERT

INCERTITUDE DE TYPE A ET B

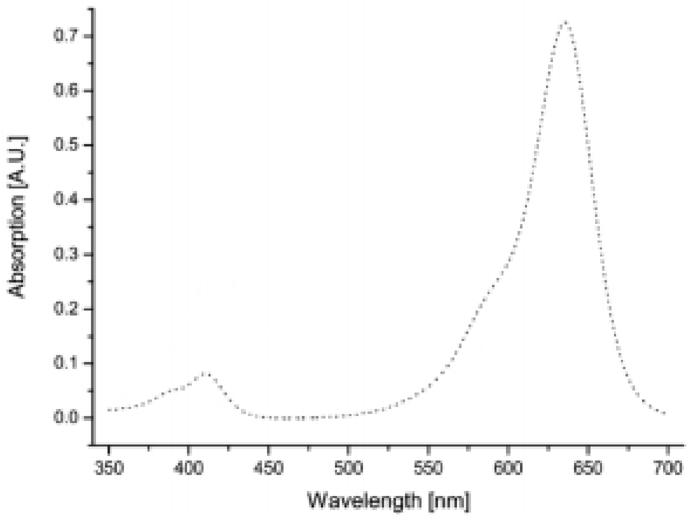


Figure 1. Absorption spectra of E131 (concentration of 4 mg/L).

La longueur d'onde de travail choisie est $640\ nm$, longueur d'onde du maximum d'absorption. Ce choix permet d'augmenter la sensibilité de mesure (détection de faibles variations de concentration) et de limiter les imprécisions liées aux erreurs de monochromaticité du spectrophotomètre.

On dispose d'une solution de bleu patenté V, notée S_0, préparée selon le protocole suivant :

On obtient tout d'abord une solution mère S_m par dissolution de m = 297 mg de bleu patenté V (M = 582,66 $g.mol^{-1}$) dans une fiole jaugée de V_{f1} = 1,0000 L. On prélève, avec une pipette jaugée, V_p = 10,00 mL de solution mère S_m, que l'on dilue dans une fiole jaugée de V_{f2} = 250,0 mL. On obtient ainsi la solution S_0.

1. Calculer la concentration en quantité de matière de la solution mère S_m et de la solution S_0.

Solution mère :

$$C_m = \frac{m}{M.V_{f1}} = \frac{297.10^{-3}}{582{,}66 \times 1{,}0000} = 5{,}10.10^{-4}\ mol.L^{-1}$$

Solution S_0 :

$$C_0 = \frac{C_m.V_p}{V_{f2}} = \frac{5{,}10.10^{-4} \times 10{,}00.10^{-3}}{250{,}0.10^{-3}} = 2{,}04.10^{-5}\ mol.L^{-1}$$

On peut se demander combien ce CS, chiffres significatifs conserver.

En effet, la variabilité des mesures est expliquée par différentes incertitudes qui s'accumulent tout au long du protocole.

Listez où sont ces incertitudes.

- pesée : d'après la notice de la balance, on prendra u(m) = 1 mg ;
- masse molaire : u(M) = 0,01 $g.mol^{-1}$ (dernier chiffre significatif, incertitude-type négligeable) ;
- fiole jaugée : $u(V_{f1})$ = 0,0008 L (à lire sur la fiole jaugée) ;
- pipette jaugée : $u(V_p)$ = 0,02 mL (à lire sur la pipette jaugée) ;
- fiole jaugée : $u(V_{f2})$ = 0,3 mL (à lire sur la fiole jaugée).

Cherchons à estimer l'incertitude type.

$\frac{x_{max}-x_{min}}{2}$ est une première estimation de l'incertitude-type u(x).

Premier exemple, ensemble.

Estimation de l'incertitude-type de la concentration en quantité de matière de la solution mère :

$$C_m min = \frac{296.10^{-3}}{582,67 \times 1,0008} = 5,076.10^{-4}\ mol.L^{-1} \quad ; \quad C_m max = \frac{298.10^{-3}}{582,65 \times 0,9992} = 5,119.10^{-4}\ mol.L^{-1}$$

$$u(C_m) = \frac{5,119.10^{-4} - 5,076.10^{-4}}{2} = 2.10^{-6}\ mol.L^{-1}$$

Deuxième exemple, vous seul.

Estimez l'incertitude-type de la concentration en quantité de matière de la solution S_0.

Estimation de l'incertitude-type de la concentration en quantité de matière de la solution S_0 :

$$C_0 min = \frac{5,076.10^{-4} \times 9,98.10^{-3}}{250,3.10^{-3}} = 2,024.10^{-5}\ mol.L^{-1} \quad ; \quad C_0 max = \frac{5,119.10^{-4} \times 10,02.10^{-3}}{249,7.10^{-3}} = 2,054.10^{-5}\ mol.L^{-1}$$

$$u(C_0) = \frac{2,054.10^{-5} - 2,024.10^{-5}}{2} = 2.10^{-7}\ mol.L^{-1}$$

2. Deux élèves (groupe 1) ont obtenu :

Tube	1	2	3	4	5
V_1 (mL)	10,00	7,50	5,00	2,50	1,00
$V_2 = 10 - V_1$ (mL)	0	2,50	5,00	7,50	9,00
C ($mol.L^{-1}$)	$2,04.10^{-5}$	$1,53.10^{-5}$	$1,02.10^{-5}$	$5,1.10^{-6}$	$2,0.10^{-6}$
A_{640nm}	1,765	1,376	0,813	0,428	0,138

$$C = \frac{C_0.V_1}{V_1 + V_2} = \frac{C_0}{1 + \frac{V_2}{V_1}}$$

On peut à nouveau se demander combien de chiffres significatifs garder pour C. On cherche à évaluer l'incertitude-type de C. Sa variabilité est expliquée par toutes les incertitudes précédentes ainsi que par l'incertitude des deux burettes graduées (évaluation de l'incertitude-type par une autre approche que statistique - type B) :

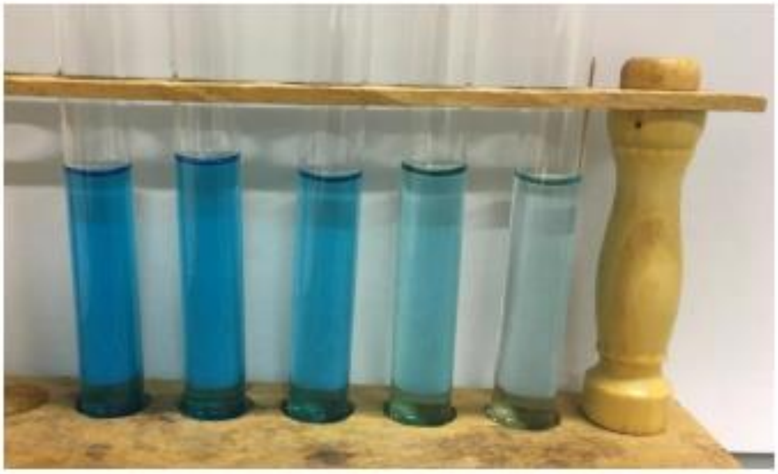
Burette graduée : $u(V_1) = u(V_2) = 0,05$ mL (à lire sur la burette graduée)

Estimez l’incertitude-type sur la concentration C pour le tube n°4.

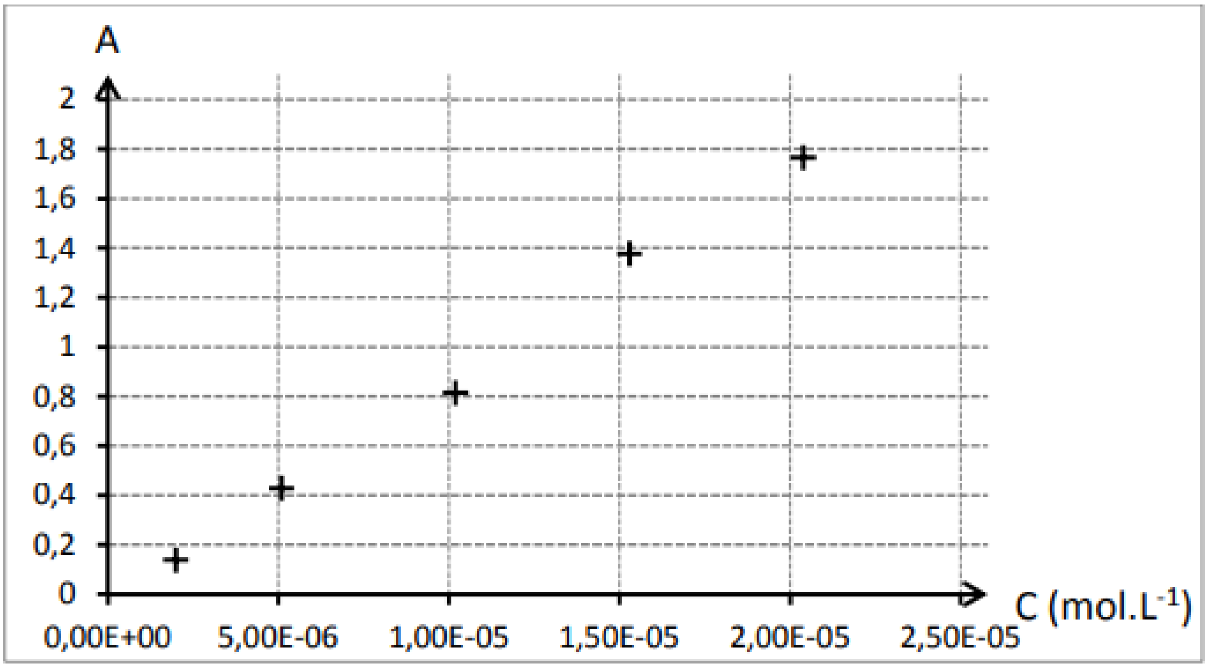
$$Cmin = \frac{2{,}024.10^{-5}}{1+\frac{7{,}55}{2{,}45}} = 4{,}959.10^{-6}\ mol.L^{-1} \quad ; \quad Cmax = \frac{2{,}054.10^{-5}}{1+\frac{7{,}45}{2{,}55}} = 5{,}238.10^{-6}\ mol.L^{-1}$$

$$u(C) = \frac{5{,}238.10^{-6} - 4{,}959.10^{-6}}{2} = 1.10^{-7}\ mol.L^{-1}$$

On a noté l'absorbance affichée par le spectrophotomètre préalablement étalonné.

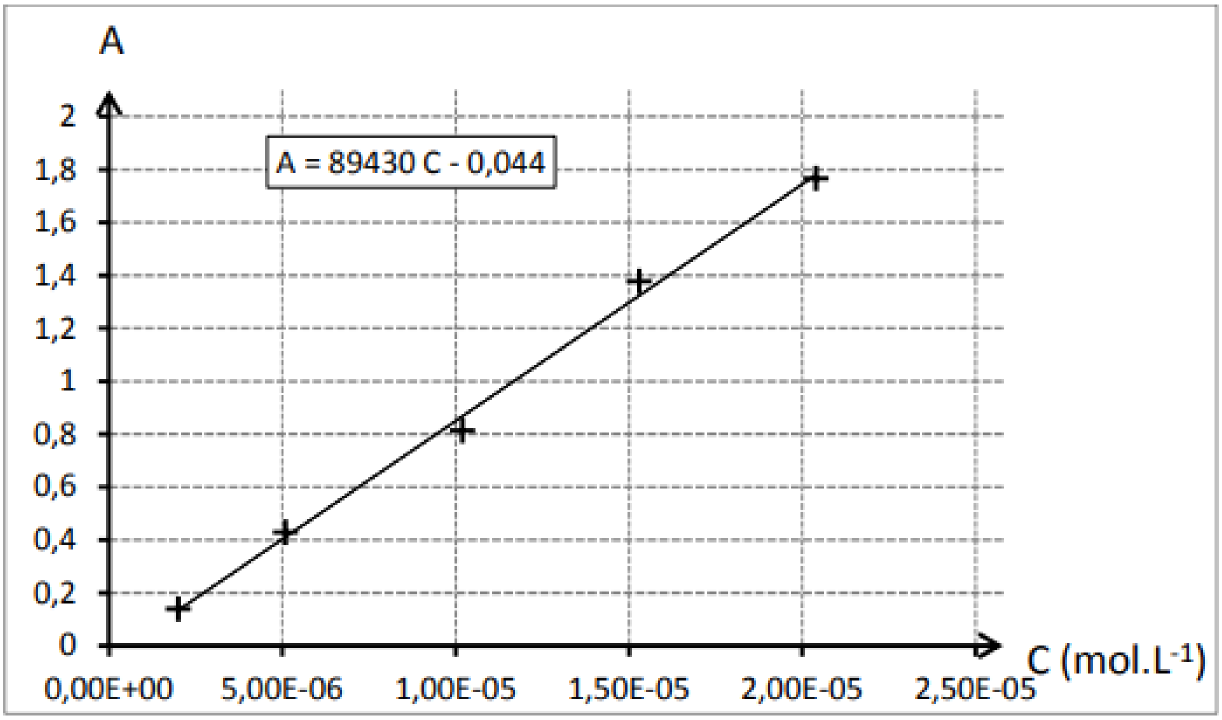


3. Les élèves commencent par représenter graphiquement A = f(C). Ils vérifient à ce stade que les abscisses des points sont bien réparties (pas d’amas). Pour le groupe 1 :



Les élèves doivent ensuite tester la loi de Beer-Lambert : $A = k.c$

Pour cela, ils cherchent à ajuster les points expérimentaux avec la loi affine $y = ax + b$. La "méthode des moindres carrés" peut être utilisée[1]. Elle présente l'avantage d'être implantée dans les calculatrices, les logiciels de traitement de données. C'est cette méthode qui est utilisée lorsque l'on fait une régression linéaire à l'aide d'un tableur.



Tester la loi de Beer-Lambert par régression linéaire revient à :

- vérifier visuellement l'alignement des points et leur répartition aléatoire autour de la droite d'ajustement ;
- vérifier la compatibilité de « 0 » avec l'ordonnée à l'origine.

Quelle est l'incertitude-type de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression ? Combien de chiffres significatifs conserver ? « 0 » est-il compatible avec l'ordonnée à l'origine ?

Pour répondre à ces questions, deux approches sont présentées dans ce document :

- *(i) l'exploitation d'une série de gammes étalon* : variabilité de la mesure de la pente et de l'ordonnée à l'origine (calcul de moyenne, d'écart-type, évaluation de la dispersion) ; évaluation de l'incertitude-type de la pente et de l'ordonnée à l'origine par une approche statistique (type A) ; écriture du résultat ;

- *(ii) l'étude d'une seule gamme étalon :* calcul de l'incertitude-type de la pente et de l'ordonnée à l'origine ; écriture du résultat.

Approche (i) : exploitation d'une série de gammes étalon

L'annexe 1 regroupe les données expérimentales obtenues par 10 groupes de TP. Les régressions linéaires ont été réalisées en appliquant la méthode des moindres carrés. On obtient :

Groupe	1	2	3	4	5
Pente (L.mol^{-1})	89 430	90 470	87 536	87 778	84 234
Ordonnée à l'origine	-0,0440	-0,0008	-0,0713	-0,0438	0,0591
Groupe	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Pente (L.mol^{-1})	87 161	84 919	91 244	94 666	92 336
Ordonnée à l'origine	-0,0391	0,0051	-0,0786	-0,0163	0,0418

On peut alors effectuer une étude statistique (type A) sur la pente et l'ordonnée à l'origine :

	Min	Max	Moyenne	Ecart-type	Incertitude-type
Pente (L.mol^{-1})	84 234	94 666	88 977	3 283	1 038
Ordonnée à l'origine	-0,0786	0,0591	-0,0188	0,0455	0,0144

On montre ainsi la variabilité de la mesure de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Les valeurs min et max permettent d'apprécier la dispersion de la série de mesures. Cette première approche aboutit à :

> $\overline{Pente}$ = 89.10^3 L.mol^{-1} u($\overline{Pente}$) = 1.10^3 L.mol^{-1}
> $\overline{Ordonnée\ à\ l'origine}$ = -0,02 u($\overline{Ordonnée\ à\ l'origine}$) = 0,01
> « 0 » est compatible avec l'ordonnée à l'origine à 2u près.

Approche (ii) : étude d'une seule gamme étalon

Lorsque l'on ne dispose que d'une seule série de mesures (un seul binôme de TP, pas de mise en commun des résultats avec les autres binômes), un logiciel de régression linéaire[4] peut fournir la pente, l'ordonnée à l'origine et leur incertitude-type associée[5].

Pour la gamme étalon du groupe 1, cette approche aboutit à *(affichage brut)* :

```
Pente : 89430.11235955055
Incertitude-type de la pente : 3052.533361142094
Ordonnee à l origine : -0.04395919101123602
Incertitude-type de l ordonnée à l origine : 0.03823107627559145
```

> Pente = 89.10^3 L.mol^{-1} u(Pente) = 3.10^3 L.mol^{-1}
> Ordonnée à l'origine = -0,04 u(Ordonnée à l'origine) = 0,04
> « 0 » est compatible avec l'ordonnée à l'origine à 1u près.

Ces résultats sont ceux que l'on peut obtenir avec le logiciel Régressi (J.M. Millet), par exemple :

Pages 398 à 403 de votre manuel.

L'évaluation portera sur :

- Type A : un tableau de valeur ; calculer le meilleur estimateur de la mesure (moyenne à la calculatrice) et son incertitude-type, (écart-type expérimental à la calculatrice divisé par la racine carrée du nombre de mesures conservées). Les relations sont données.
- Type B : soit une évaluation facile à repérer, on utilise la relation donnée, soit difficile à repérer auquel cas on calcule les deux valeurs maximale et minimale.