

DESCRIPTIF DE SUJET DESTINE AU PROFESSEUR

Objectifs pédagogiques	Réaliser un titrage colorimétrique permettant d'introduire les incertitudes-types composées
Notions et contenus	Terminale spécialité
	<p>1. <u>Déterminer la composition d'un système par des méthodes physiques et chimiques</u> <u>C) Analyser un système par des méthodes chimiques</u></p> <p>–Titrage avec suivi colorimétrique</p> <p style="text-align: center;"><u>Mesure et incertitudes</u></p> <p>–Incertitudes-types composées –Ecriture du résultat. Valeur de référence</p>
Capacités exigibles	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Réaliser et exploiter un titrage direct avec repérage colorimétrique de l'équivalence pour déterminer une concentration en masse d'une espèce dans un échantillon. ▪ Evaluer, à l'aide d'une relation fournie, l'incertitude-type d'une grandeur s'exprimant en fonction d'autres grandeurs dont les incertitudes-types associées sont connues. ▪ Simuler, à l'aide d'un langage de programmation, un processus aléatoire illustrant la détermination de la valeur d'une grandeur avec incertitudes-types composées. ▪ Ecrire, avec un nombre de chiffres significatifs, le résultat d'une mesure. ▪ Comparer le résultat d'une mesure m_{mes} à la valeur de référence $m_{réf}$ en utilisant le quotient $\frac{m_{mes} - m_{réf}}{u(m)}$ où $u(m)$ est l'incertitude-type associée au résultat.
Prérequis	<p><u>1^{ère} spécialité – Constitution et transformations de la matière</u></p> <p>– Evolution des quantités de matière lors d'une transformation – Tableau d'avancement, état initial, état final, mélange stœchiométrique – Titrage avec suivi colorimétrique, définition et repérage de l'équivalence</p> <p><u>Tle spécialité – Constitution et transformations de la matière</u></p> <p>– Acide et base de Brønsted, couple acide/base, réaction acide-base</p>
Type d'activité	Activité expérimentale
Description succincte	Vérifier, à l'aide d'un titrage colorimétrique, les indications d'une étiquette sur la quantité d'acide oxalique contenue dans une solution permettant d'éradiquer un parasite, le varroa, pouvant décimer des colonies d'abeilles
Compétences travaillées	<p>S'approprier : Rechercher et organiser l'information en lien avec la problématique étudiée. Réaliser : Mettre en œuvre les étapes d'une démarche de résolution. Effectuer des procédures courantes. Mettre en œuvre un protocole expérimental. Valider : Estimer une incertitude, comparer à une valeur de référence.</p>
Mise en œuvre	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Place dans la progression de la séquence et/ou de l'année</u> : Début de séquence sur « Analyser un système par des méthodes chimiques », cela permet de faire les rappels de première sur les dosages par titrage. • <u>Cadre de mise en œuvre de l'activité</u> : Activité expérimentale. Séance de 2h. Possibilité de mettre en œuvre la méthode Monte-Carlo

Source(s)	GRIESP (2018-2019 Mesure et incertitudes) : https://eduscol.education.fr/225/recherche-et-innovation-en-physique-chimie Ressource titrage colorimétrique du GRIESP : https://eduscol.education.fr/document/16057/download Ressource sur l'utilisation de la méthode Monte-Carlo du GRIESP : https://eduscol.education.fr/document/16060/download Mesures et incertitudes au Lycée (IREM) : https://eduscol.education.fr/document/7067/download
Auteur(s)	Nadia MARION – Lycée en Forêt - Montargis

ACTIVITÉ

CONTEXTE

Le varroa, un acarien parasite des abeilles

L'acide oxalique $H_2C_2O_4$ est une molécule présente dans de nombreux fruits et légumes comme les épinards, l'oseille, la rhubarbe etc... Depuis quelques années, on l'utilise pour protéger les abeilles domestiques contre le varroa, un acarien parasite qui peut décimer rapidement des colonies entières d'abeilles. En pharmacie, on trouve des solutions constituées d'un mélange d'eau sucrée et d'acide oxalique qui, pulvérisées sur les abeilles, permettent d'éradiquer le parasite.



<https://fr.wikipedia.org/wiki/Varroa>

Sur l'étiquette d'une solution achetée sur le net, on lit : **39,4 g d'acide oxalique dihydraté par Litre de solution.**

Votre mission consiste à vérifier cette information car un surdosage en acide oxalique peut être fatal aux abeilles.

SUPPORT(S) D'ACTIVITÉ

Document n° 1 : Données

- Équation de la réaction support du titrage : $H_2C_2O_{4(aq)} + 2 OH^-_{(aq)} \rightarrow C_2O_4^{2-}_{(aq)} + 2 H_2O_{(l)}$
- Masse molaire de l'acide oxalique dihydraté : $M (H_2C_2O_4, 2 H_2O) = 126,065 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Document n° 2 : Protocole du dosage par titrage

1. La solution S d'acide oxalique est trop concentrée donc on doit la diluer : Prélever $V_{\text{mère}} = 10,0 \text{ mL}$ de la solution à doser que l'on dilue dans une fiole jaugée de $50,0 \text{ mL}$.
2. Prélever $V_0 = 10,00 \text{ mL}$ de la solution d'acide oxalique diluée, notée S_0 , que l'on introduit dans un erlenmeyer, ajouter environ 10 mL d'eau distillée et 4 gouttes de bleu de thymol. Mettre sous agitation.
2. Titrer la solution S_0 avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) de concentration en quantité de matière $c_1 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Relever la valeur de $V_{E,\text{min}}$, **volume équivalent minimal** pour lequel la teinte sensible verte vient juste d'apparaître. Continuer à verser la solution titrante jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de changement de teinte de la solution dosée, et que celle-ci soit bleue. Relever la valeur de $V_{E,\text{max}}$, **volume équivalent maximal**.

Document n° 3 : Incertitudes-types

- Pour les incertitudes-types :
 - fiole jaugée de 50,0 mL : $u(V_f) = \dots\dots\dots$ mL (à lire sur la fiole)
 - pipette jaugée de 10,0 mL : $u(V_p) = \dots\dots\dots$ mL (à lire sur la pipette)
 - burette de 25,0 mL : $u(V_b) = \dots\dots\dots$ mL (à lire sur la burette) et qui sera prise en compte dans celle de $u(V_E)$
 - incertitude sur la lecture du volume équivalent : $u(V_E) = \frac{V_{E,max} - V_{E,min}}{2}$
 - incertitude sur la concentration du titrant : négligeable
 - incertitude sur la masse molaire: négligeable

• Relation pour évaluer l'incertitude -type de la concentration en masse d'acide :

$$u(C_m) = C_m \sqrt{\left(\frac{u(M_{acide})}{M_{acide}}\right)^2 + \left(\frac{u(c_1)}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{mère})}{V_{mère}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_o)}{V_o}\right)^2}$$

• Relation pour comparer le résultat de la mesure à la valeur de référence :

Il y a compatibilité si $|valeur_{mesurée} - valeur_{référence}| \leq 2 u(valeur\ mesurée)$

CONSIGNES DONNÉES À L'ÉLÈVE

- Vous allez réaliser le titrage colorimétrique de la solution d'acide oxalique par une solution d'hydroxyde de sodium.
- Votre résultat devra comporter la concentration en masse d'acide oxalique dihydraté, accompagnée de son incertitude-type ainsi qu'une comparaison quantitative avec la valeur figurant sur l'étiquette.

ÉLÉMENTS de CORRECTION

➤ Calcul de la concentration en masse d'acide oxalique dans S :

$$V_{E,min} = 12,2\text{mL et } V_{E,max} = 12,4\text{mL d'où } u(V_E) = \frac{V_{E,max} - V_{E,min}}{2} = 0,1\text{ mL}$$

$$V_{E, moy} = \frac{V_{E,max} + V_{E,min}}{2} = 12,3\text{ mL}$$

Remarque : La teinte sensible est parfois difficile à apprécier d'où le calcul de $V_{E, moy}$. Avec un indicateur coloré comme le BBT, on prend le V_E qui permet d'accéder à la teinte sensible verte car celle-ci est bien visible.

On prendra comme incertitude-type pour la verrerie, la tolérance indiquée sur celle -ci :

- fiole jaugée de 50,00 mL : $u(V_f) = 0,06$ mL (à lire sur la fiole)
- pipette jaugée de 10,00 mL : $u(V_p) = 0,02$ mL (utilisée pour la dilution et pour le volume à doser)
- burette de 25,00 mL : $u(V_b) = 0,02$ mL prise en compte dans celle de $u(V_E)$
- incertitude sur la concentration du titrant : négligeable
- incertitude sur la masse molaire: négligeable

$$C_m = \frac{c_1 \times V_E \times V_f \times M}{2 \times V_o \times V_p} = \frac{0,100 \times 12,3 \times 50,00 \times 126,065}{2 \times 10,00 \times 10,00} = 38,76\text{ g.L}^{-1}$$

$$u(C_m) = C_m \sqrt{\left(\frac{u(M_{acide})}{M_{acide}}\right)^2 + \left(\frac{u(c_1)}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{mère})}{V_{mère}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_o)}{V_o}\right)^2}$$

$$= 38,76 \times \sqrt{\left(\frac{0,1}{12,3}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{50,00}\right)^2 + 2\left(\frac{0,02}{10,00}\right)^2} = 0,34 \text{ g.L}^{-1}$$

d'où $C_m = 38,8 \text{ g.L}^{-1}$ et $u(C_m) = 0,3 \text{ g.L}^{-1}$

➤ **Comparaison avec la valeur indiquée sur l'étiquette :**

$$\frac{|C_{m,\text{mesurée}} - C_{m,\text{réf}}|}{u(C_{m,\text{mesurée}})} = \frac{|38,8 - 39,4|}{0,3} = 2$$

Il y a compatibilité si on est au maximum à $2u(C_m)$ près

La concentration en masse d'acide oxalique trouvée expérimentalement peut être compatible avec sa valeur de référence indiquée sur l'étiquette de la solution achetée sur le net à $2u(C_m)$ près.

REPÈRES ÉVENTUELS POUR L'ÉVALUATION

Critères et indicateurs de réussite :

Domaine de Compétences évaluées	Indicateurs de réussite correspondant au niveau A
S'approprier (APP) Rechercher et organiser l'information en lien avec la problématique étudiée	<ul style="list-style-type: none"> • Savoir qu'il faut réaliser le titrage colorimétrique de la solution, • Déterminer le volume à l'équivalence, • En déduire la concentration en masse d'acide oxalique contenu dans la solution, • Comparer cette valeur à une valeur de référence afin d'éviter un surdosage et le décès d'abeilles.
Réaliser (REA) Mettre en œuvre les étapes d'une démarche de résolution. Effectuer des procédures courantes. Mettre en œuvre un protocole expérimental.	<ul style="list-style-type: none"> • Utiliser la pipette jaugée (1 ou 2 traits) et la propipette pour le prélèvement de solution à titrer • Utiliser une fiole jaugée (remplir aux $\frac{3}{4}$, agiter avant de compléter au trait de jauge et effectuer l'homogénéisation finale) • Rincer puis remplir la burette graduée de solution titrante (ajuster le zéro, pas de bulle d'air) • Mettre en œuvre le titrage (agencement de la verrerie, agitation, verser le réactif titrant lentement, stopper au vert puis à la persistance bleue pour noter l'encadrement du volume à l'équivalence, lecture du volume sur la burette)
Valider (VAL) Extraire des informations des données expérimentales et les exploiter. Estimer une incertitude, comparer à une valeur de référence.	<ul style="list-style-type: none"> • Utiliser les documents pour exprimer l'incertitude sur la concentration en masse de la solution d'acide oxalique • Comparer l'écart entre la valeur expérimentale et la valeur de référence avec l'incertitude-type pour conclure.

Niveau A : les indicateurs choisis apparaissent dans leur (quasi)totalité

Niveau B : les indicateurs choisis apparaissent partiellement

Niveau C : les indicateurs choisis apparaissent de manière insuffisante

Niveau D : les indicateurs choisis ne sont pas présents

Sur le site du Griesp, on trouve un programme en python pour déterminer le titre massique et l'incertitude -type par la méthode de Monte-Carlo pour le titrage du Destop par une solution d'acide chlorhydrique. Cette méthode permet de s'affranchir des formules d'incertitudes composées. Elle utilise un jeu de données (M, V_f, V_p, c_1, V_E) tiré au sort pour calculer C_m . La procédure est répétée un certain nombre de fois (100 000).

Travail à réaliser : transposer le programme Python du Griesp au cas étudié

Programme adapté :

```
import numpy as np
from matplotlib import pyplot
#####
#Renvoie une valeur aléatoire de la variable L[0] d'incertitude-type L[1]
def Alea(L):
    tirage=np.random.normal()
    return L[0]+L[1]*tirage
#####

#####
#Entrées

Vf=[50.00e-3,0.035e-3]
Vmere=[10.00e-3,0.012e-3]
Vp=[10.00e-3,0.012e-3]
Veq=[12.3e-3,0.1e-3]
c1=[0.1000,0]
M=[126.065,0]
#####

#####
#Méthode de Monte Carlo pour le titre massique de l'acide oxalique
LCm =[]
Iteration=100000

for j in range(Iteration):
    AleaCm=Alea(M)*Alea(c1)*Alea(Veq)*Alea(Vf)/(2*Alea(Vmere)*Alea(Vp))
    LCm.append(AleaCm)

MoyCm=sum(LCm)/Iteration
uCm=(1/(Iteration-1)*sum((np.array(LCm)-MoyCm)**2.))**0.5 # racine carré

print('Concentration en masse de l'acide oxalique:', MoyCm, ' g/L')
print('u(Cm) :', uCm, ' g/L')
pyplot.hist(LCm, range = (36, 41), bins = 50, color = 'blue', edgecolor = 'black') # bins est le nombre de
batonnets
pyplot.xlabel('Cm')
pyplot.ylabel('effectif')
pyplot.title('Pour 100 000 iterations')
pyplot.show()
```

Estimation d'une incertitude-type par la méthode de Monte-Carlo Principe de la méthode - Exemple du dosage d'un acide fort. d'après : <https://jlamerenx.fr/python/>

Le résultat d'une mesure correspond à l'ensemble des valeurs raisonnablement attribuables à la grandeur mesurée.

L'écart-type de cet ensemble de valeurs est appelée à l'incertitude-type.

Evaluation de type A : Lorsque la mesure est répétée plusieurs fois, l'expérimentateur obtient plusieurs valeurs de la grandeur mesurée. L'incertitude-type est l'écart-type de cet ensemble de valeurs.

Evaluation de type B : Lorsque l'expérience n'est pas répétée plusieurs fois, il faut mettre en œuvre une autre méthode pour évaluer l'incertitude-type. Dans ce contexte, la méthode de Monte-Carlo consiste à simuler numériquement la répétition de l'expérience. L'écart-type de l'ensemble des valeurs obtenues lors de ces répétitions fournit l'incertitude-type recherchée.

La méthode de Monte-Carlo est très utile à mettre en œuvre dans le cas d'une **propagation d'incertitudes**, c'est-à-dire lorsque l'on souhaite déterminer l'incertitude-type sur une grandeur calculée à partir de grandeurs expérimentales, mesurées ou fournies.

Exemple dans le cadre d'un titrage acido-basique

☐ Contexte du titrage

Dans le cas d'un titrage acido-basique visant à déterminer la concentration (C_a) d'un acide fort dans une solution, un expérimentateur :

- **prélève un volume** V_{sol} de la solution à titrer à l'aide d'une pipette jaugée,
- choisit une **solution titrante** basique de concentration C_b qu'il verse pas à pas à l'aide d'une burette graduée,
- met en place un **suivi pH-métrique** pour évaluer le volume équivalent V_{eq} .

L'équation de réaction support du titrage s'écrit :



La concentration en acide de la solution titrée s'obtient par une relation du type :

$$C_a = C_b \cdot V_{eq} / V_{sol}$$

☐ Sources d'incertitudes

L'incertitude sur la concentration en acide est donc le résultat d'incertitudes sur les grandeurs V_{sol} , C_b et V_{eq} . Celles-ci doivent être évaluées.

Proposition à adapter en fonction de la situation :

- **volume de solution titrée :** l'expérimentateur a utilisé une pipette jaugée de 10mL pour prélever le volume V_{sol} . Selon l'habileté du manipulateur et la classe de la pipette, le volume effectivement prélevé a de grandes chances d'appartenir à l'intervalle [9,9 , 10,1] mL (*valeurs à adapter selon le contexte et l'expérimentateur*),
- **concentration de la solution titrante :** selon la qualité des réactifs utilisés, la nature de la verrerie utilisée et l'habileté du préparateur, la solution titrante de concentration affichée $C_b = 0,10$ mol/L a de grandes chances d'appartenir à l'intervalle [0.099 , 0.101] mol/L (*valeurs à adapter selon le contexte et l'expérimentateur*),
- **volume équivalent :** selon l'espacement entre les points de mesure sur la courbe de titrage, selon la méthode retenue pour évaluer le volume équivalent, selon la précision de la burette

graduée utilisée, la capacité de l'expérimentateur à lire les volumes sur les graduations et à régler le zéro, on peut penser que le volume équivalent $V_{eq}=9.6$ mL a de grandes chances d'appartenir à l'intervalle $[9.6, 9.8]$ mL (*valeurs à adapter selon le contexte et l'expérimentateur*).

❑ Etapes de la méthode

1. Lister les grandeurs expérimentales utiles pour le calcul de Ca et associer à chacune, un intervalle au sein duquel on peut raisonnablement penser que celle-ci appartient.
2. Faire procéder à un tirage au sort aléatoire d'un jeu de valeurs pour chaque grandeur expérimentale C_b , V_{sol} et V_{eq} et faire calculer la valeur de la concentration Ca obtenue avec ce jeu de valeurs.
3. Stocker la valeur dans une liste de résultats.
4. Calculer la moyenne des valeurs de concentration Ca obtenues : meilleur estimateur de la concentration recherchée,
5. Calculer l'écart-type de l'ensemble des valeurs de concentration : incertitude-type associée à Ca.

❑ Fonctions pour réaliser le tirage au sort

La bibliothèque `numpy` est ici utilisée pour simuler un processus aléatoire (`numpy.random`).
Pour réaliser le tirage au sort :

- Si l'on suppose que la *valeur centrale* de l'intervalle **n'est pas plus probable** que les valeurs latérales de l'intervalle, on peut utiliser la commande `numpy.random.uniform(borne_inf, borne_sup)`.
- Si l'on suppose que la *valeur centrale* de l'intervalle **est plus probable** que les valeurs latérales de l'intervalle, on peut utiliser la commande `numpy.random.triangular(borne_inf, centre, borne_sup)`.
- Si l'**incertitude-type sur la grandeur est fournie** (rare), on peut utiliser la commande `numpy.random.normal(valeur centrale, incertitude-type)`.

❑ Exemple de code

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

N=100000                                #Nombre de tirages simulés

Ca = []                                  #Liste des valeurs calculées de la concentration Ca

for k in range(N):                       #Procédure de tirage
    Vsol = np.random.uniform(9.9,10.1)
    Veq = np.random.triangular(9.6, 9.7, 9.8)
    Cb = np.random.uniform(.099, .101)
    Ca.append(Cb * Veq / Vsol)            #Calcul de Ca

Ca_moy = sum(Ca)/N                       #Calcul de la valeur moyenne
uCa = np.std(Ca)                          #Calcul de l'écart-type

print(f'Concentration Ca : {Ca_moy} mol/L') #Affichage des résultats
```

```
print(f'Incertitude-type u(Ca) : {uCa} mol/L')
```

Concentration Ca : 0.09700147737363778 mol/L

Incertitude-type u(Ca) : 0.0008893468324514736 mol/L

❑ Conclusion

L'incertitude-type pourra être donnée avec deux chiffres :

Ca=0,09700mol/L et uCa=0,00089mol/L

La question du \sqrt{N} .

Pourquoi, dans la méthode de Monte-Carlo, l'incertitude-type u(Ca) est-elle prise égale à l'écart-type et non à l'écart-type divisé par \sqrt{N} ?

** Quand on écrit $u(\text{Ca}) = s/\sqrt{N}$, s correspond à l'écart-type **d'UN SEUL** échantillon de N mesures indépendantes.

Prenons par exemple N = 8 (on fait 8 fois le même dosage), on trouve les résultats suivants :

Ca(mol/l)	0,096	0,095	0,0097	0,0098	0,99	0,095	0,097	1,00
-----------	-------	-------	--------	--------	------	-------	-------	------

On a alors, en utilisant la calculatrice : $Ca_{\text{moy}} = 0,097$ mol/L et $s = 1,7 \cdot 10^{-3}$ mol/L

On estime alors que l'incertitude-type vaut : $u(\text{Ca}) = s/(8^{0,5}) = 0,7 \cdot 10^{-3}$ mol/L

** Si on voulait **déterminer expérimentalement u(Ca)**, il faudrait opérer de la manière suivante :

- Effectuer E fois l'opération précédente avec E très grand (par exemple 100). E désigne le nombre d'échantillons de N mesures.
- Calculer pour chaque échantillon la valeur moyenne Ca. On obtient ainsi E valeurs de Ca_{moy}
- Calculer en fin l'écart-type s_E sur cet ensemble de E valeurs.

On constate que pour N très grand $s_E \approx s/\sqrt{N}$

Le programme Python ci-dessous illustre cette propriété :

```
import numpy as numpy
import numpy.random as rd
# Un seul échantillon de N = 8 mesures
Ca=[0.094,0.096,0.095,0.097, 0.098,0.099, 0.095,0.097, 0.100]
s = np.std(Ca)

# E échantillons de 8 mesures
E = 100
moy=np.zeros(E)# crée un tableau de E zéros
# calcule de la moyenne de chacun des E échantillons de 8 mesures générés aléatoirement et
de l'écart type sur l'ensemble des moyennes :
for i in range(E) :
    moy[i]=np.average(rd.uniform(0.094,0.1,8))
uCa = np.std(moy) # calcule l'écart type sur l'ensemble des E moyennes

print(s/8**0.5, uCa)#compare s/racine de N et s_E
```

**La méthode de Monte-Carlo simule la deuxième méthode (détermination expérimentale de $u(\text{Ca})$).
Le « N » du programme de la page 7 (exemple de code) correspond en fait au « E » du programme ci-dessus, c'est le nombre d'échantillons.**

Chacune des N valeurs de V_{sol} , V_{eq} , C_b , correspond en fait à une valeur moyenne d'un échantillon fictif (dont on ne connaît pas le nombre de mesures)