

Estimation de l'incertitude de la mesure

Détermination expérimentale du degré d'acidité d'un vinaigre

Christine Ducamp, Isabelle Hallery et Frédéric Marchal

Résumé L'objectif de cet article est de présenter les notions principales à transmettre aux élèves pour aborder la métrologie et plus particulièrement l'estimation de l'incertitude dans le cas de mesures en relation avec les nouveaux programmes de terminale scientifique, mais aussi dans le cadre d'enseignements post-bac (CPGE, BTS, 1^{ère} année de licence...). Un exemple d'application est proposé dans le cas de la détermination du degré d'acidité d'un vinaigre commercial. Les différentes étapes d'identification, de quantification et de calculs des incertitudes relatives aux titrages acido-basiques avec utilisation d'un indicateur coloré de fin de réaction seront développées.

Mots-clés Métrologie, incertitude de mesure, atelier JIREC 2012, enseignement.

Abstract **Estimation of uncertainty of measurements: experimental determination of the degree of acidity of a vinegar**

The objective of this article is to present the main ideas to be transmitted to the students regarding metrology, and more particularly the estimation of uncertainty in the case of measurements in connection with the new programs in the final year of high school in sciences, but also within the framework of post-baccalaureate teachings (CPGE (preparatory classes for entrance to "grandes écoles"), BTS (two-year technical degree), 1st year of license (Bachelor's degree)). One example of the application, the degree of acidity of a commercial vinegar, will be determined. In particular, we will study the various stages of identification, quantification and calculations of the uncertainties relevant to acid-base titrations with use of an indicator of the end of reaction.

Keywords Metrology, uncertainty of measurement, JIREC workshop on 2012, teaching.



Mesurer des grandeurs identifiées est une activité fondamentale dans les laboratoires de recherche scientifique comme dans l'industrie. Mesurer n'est pas simplement rechercher la valeur d'une grandeur, mais c'est aussi lui associer une incertitude afin de pouvoir estimer la qualité de la mesure [1]. Cette exigence de qualité s'impose aux laboratoires comme aux industriels sous la forme de normes à respecter : norme ISO/IEC 17025 pour la réalisation d'essais ou d'étalonnage, normes 9000 pour la fabrication de produits commercialisés.

La métrologie est la science de la mesure. Elle comprend tous les aspects théoriques et pratiques des mesurages [2]. Ses domaines d'application sont multiples dans une société où les échanges commerciaux, les réglementations et les exigences de qualité et de sécurité vont en croissant.

Il est essentiel que nos étudiants intègrent au plus tôt que le résultat d'une mesure n'a de sens que si on évalue sa fiabilité de façon méthodique.

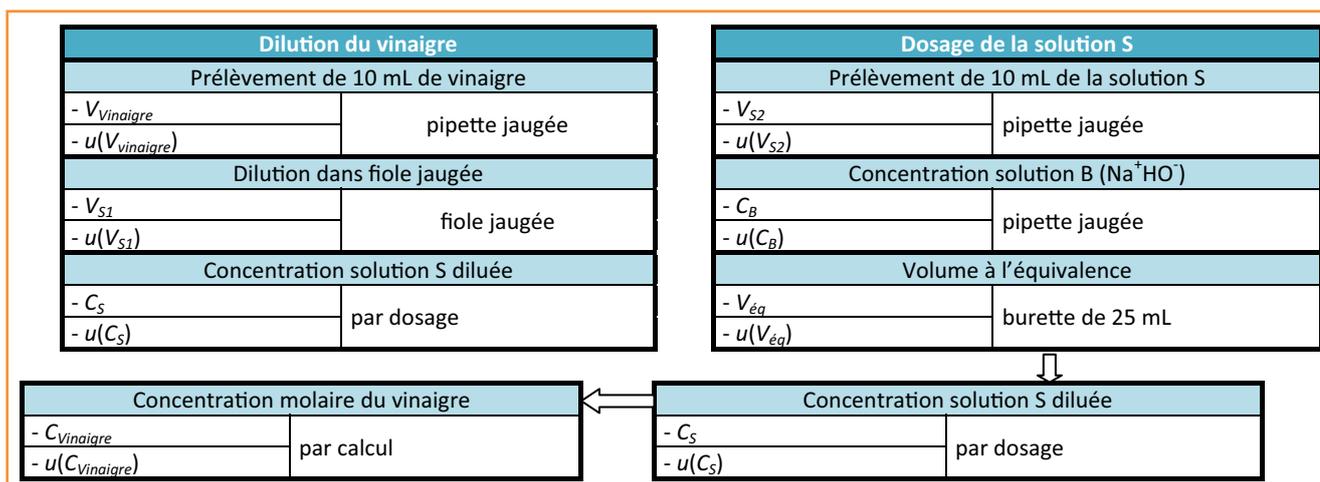
Cet article rend compte de l'atelier « Mesure et incertitude dans l'enseignement » présenté aux JIREC 2012. Le choix de cet atelier a été motivé par l'introduction de ce thème dans les nouveaux programmes du secondaire [3]. Les notions et notations nécessaires à l'estimation de l'incertitude d'une mesure sont reportées dans l'*annexe I**.

Leur mise en application est présentée ici dans le cadre de la détermination du degré d'acidité d'un vinaigre, activité expérimentale proposée en licence QSE (Qualité, Sécurité, Environnement, ENFA) option laboratoire. Cette activité ne présente aucune difficulté particulière du point de vue chimique puisque les étudiants prennent un vinaigre commercial qu'ils diluent pour ensuite le doser par titrage acidobasique. La partie métrologie de la verrerie, faite en amont de la dilution et du dosage, est fastidieuse et demande beaucoup de rigueur et d'organisation de la part des étudiants.

Protocole

On procède tout d'abord à une dilution au dixième d'un vinaigre blanc (solution S de concentration C_S). Matériel : pipette jaugée de classe A de 10 mL, fiole jaugée de classe A de 100 mL.

La solution S est ensuite dosée par une solution d'hydroxyde de sodium commerciale (solution B) en présence de phénolphaléine.



Vision globale de la manipulation et notations adoptées.

Matériel : pipette jaugée de classe A de 10 mL, burette graduée de classe B de 25 mL.

Produit : solution commerciale d'hydroxyde de sodium à $0,10 \pm 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Résultats et exploitation

Pour chaque phase de la manipulation, la détermination de l'incertitude se fait en quatre étapes :

- **Étape 1** : identification du mesurande ;
- **Étape 2** : identification et analyse des sources d'incertitude ;
- **Étape 3** : quantification des composantes des sources d'incertitude ;
- **Étape 4** : calcul de l'incertitude composée.

L'exploitation des résultats est faite à l'aide d'un tableau. Les résultats intermédiaires nécessaires aux calculs d'incertitude sont fournis à titre indicatif pour faciliter la compréhension **mais** ne sont jamais exploités avec les arrondis présentés. En effet, pour limiter le cumul des erreurs, l'arrondissement est effectué sur le résultat final en fonction de la valeur de l'incertitude. Pour les calculs intermédiaires, on gardera donc des chiffres qui peuvent être non significatifs [2].

Détermination de la concentration C_S par dosage

• **Étape 1** : le mesurande est la concentration C_S en acide éthanoïque de la solution diluée.

• **Étape 2** : les sources d'incertitude qui affectent le mesurande sont ici :

- le volume V_{S2} de solution S prélevé (1) ; il est soumis à trois sources majeures d'incertitude : la température (a), l'incertitude donnée par le fabricant (b), la lecture du volume (c) ;
- le volume lu à l'équivalence $V_{\text{éq}}$ (2) : il est soumis principalement à quatre sources d'incertitude : la température (a), l'incertitude donnée par le fabricant (b), la lecture du volume (c), et l'incertitude sur la lecture du point à l'équivalence lors de l'emploi d'un indicateur coloré (d) ;
- la concentration C_B de la solution d'hydroxyde de sodium (3).
- La méthode de détermination des composantes (a), (b) et (c) est décrite dans l'annexe II*.

• **Étape 3** :

(1) **Quantification de l'incertitude sur V_{S2}** (voir annexe II*)
On obtient $V_{S2} = 0,00997 \text{ L}$ et $u(V_{S2}) = 1,57369 \times 10^{-5} \text{ L}$.

L'analyse des contributions relatives de chaque composante montre que l'influence de la température peut être négligée.

(2) **Quantification de l'incertitude sur $V_{\text{éq}}$**
Incertitude sur la lecture du point à l'équivalence lors de l'emploi d'un indicateur coloré (d)

L'emploi d'un indicateur coloré introduit une erreur lors de la détection visuelle du changement de couleur : le changement intervient avec un excès de volume versé (erreur systématique) ; dans le cas de la phénolphthaléine, des études comparatives entre dosage colorimétrique et dosage pH-métrique ont montré que le volume en excès est proche de 0,05 mL, avec une incertitude à la détection visuelle de 0,03 mL [2].

Après un premier dosage rapide, un dosage précis a conduit à la valeur $V_{\text{éq}} = 13,4 \text{ mL}$. On prendra donc $V_{\text{éq}} = 13,35 \text{ mL}$ avec $u(\text{détection}) = 0,03 \text{ mL}$.

Bilan des incertitudes sur le volume à l'équivalence

L'incertitude-type sur le volume lu est donc :

$$u(V_{\text{éq}}) = \sqrt{\Sigma(u^2)} = 6,28951 \times 10^{-5} \text{ L (voir tableau I)}.$$

La composante prépondérante de l'incertitude est ici la composante (b). L'incertitude liée à la température est négligeable.

(3) **Quantification de l'incertitude sur C_B**

Le fournisseur donne $C_B = (0,10 \pm 0,01) \text{ mol/L}$. On suppose la distribution statistique triangulaire.

L'incertitude-type sur la concentration de la solution B est $u(C_B) = 4,08248 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (voir tableau II).

• **Étape 4** :

La concentration C_S est donnée par la relation :

$$C_S = \frac{C_B \times C_{\text{éq}}}{V_{S2}}$$

D'après la loi de propagation des incertitudes, on a :

$$\frac{u(C_S)}{C_S} = \left(\sqrt{\left(\frac{u(C_B)}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{S2})}{V_{S2}}\right)^2} \right)$$

L'incertitude-type sur la concentration de S est (voir récapitulatif dans le tableau III) :

$$u(C_S) = C_S \times \sqrt{\Sigma\left(\frac{u(x)}{x}\right)^2} = 0,13390171 \times 4,11261 \times 10^{-2} \\ = 5,50685 \times 10^{-3} \text{ mol/L}.$$

La composante prépondérante de l'incertitude est ici l'incertitude sur C_B .

Tableau I

volume équivalent lu $V_{\text{éq}} = 0,001335 \text{ L}$

		distribution	valeur x	formule $u(x)$	$u(x)$	$u(x)^2$
température (a)	$2,1 \times 10^{-4} \times \Delta T \times V_{\text{éq}}$	rectangulaire	$7,31640 \times 10^{-6}$	$\frac{x}{\sqrt{3}}$	$4,20836 \times 10^{-6}$	$1,77103 \times 10^{-11}$
fabricant (b)	$\text{EMT} = 0,5 \% \times V_{\text{total}}$	triangulaire	$1,25000 \times 10^{-4}$	$\frac{x}{\sqrt{6}}$	$5,10310 \times 10^{-5}$	$2,60417 \times 10^{-9}$
répétabilité-ajustage (c)	Résultat d'étalonnage	normale			$2,08305 \times 10^{-5}$	$4,33911 \times 10^{-10}$
détection visuelle (d)		normale			0,00003	9×10^{-10}
Variance composée $\Sigma(u^2)$						$3,95579 \times 10^{-9}$

Tableau II

concentration de B $C_B = 0,10 \text{ mol/L}$

		distribution	valeur x	formule $u(x)$	$u(x)$
fabricant	$0,10 \pm 0,01$	triangulaire	$1,00 \times 10^{-2}$	$\frac{x}{\sqrt{6}}$	$4,08248 \times 10^{-3}$

Tableau III

	description	valeur x	$u(x)$	$\frac{u(x)}{x}$	$\left(\frac{u(x)}{x}\right)^2$
C_B (mol/L)	concentration solution B	0,1	$4,08248 \times 10^{-3}$	$4,08248 \times 10^{-2}$	$1,66667 \times 10^{-3}$
$V_{\text{éq}}$ (L)	volume versé	0,01335	$6,28951 \times 10^{-5}$	$4,71124 \times 10^{-3}$	$2,21958 \times 10^{-5}$
V_{S2} (L)	volume prélevé solution S	0,00997	$1,57369 \times 10^{-5}$	$1,57842 \times 10^{-3}$	$2,49142 \times 10^{-6}$
Variance composée $\Sigma\left(\frac{u(x)}{x}\right)^2$					$1,69135 \times 10^{-3}$

Détermination de la concentration C_{vinaigre}

• **Étape 1 :** le mesurande dans cette partie est la concentration C_{vinaigre} du vinaigre.

• **Étape 2 :** les sources d'incertitude qui affectent les mesurandes sont :

- le volume prélevé du vinaigre V_{vinaigre} (1) ; il est soumis principalement à trois sources majeures d'incertitude : la température (a), l'incertitude donnée par le fabricant (b) et la lecture du volume (c) ;

- le volume final V_{S1} de la solution S (2) ; il est soumis principalement à trois sources d'incertitude : la température (a), l'incertitude donnée par le fabricant (b) et la lecture du volume (c) ;

- la concentration de la solution S (3).

• **Étape 3 :**

(1) Quantification de l'incertitude sur V_{vinaigre}

On utilise la même pipette jaugée que pour la détermination de la concentration C_S par dosage (voir précédemment) :

$$V_{\text{vinaigre}} = 0,00997 \text{ L et } u(V_{\text{vinaigre}}) = 1,57369 \times 10^{-5} \text{ L}$$

(2) Quantification de l'incertitude sur V_{S1}

On obtient $V_{S1} = 0,10034 \text{ L et } u(V_{S1}) = u(V_{S1}) = 1,08174 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

(3) Quantification de l'incertitude sur C_S

Voir précédemment :

$$C_S = 0,13390171 \text{ mol/L et } u(C_S) = 5,50685 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

• **Étape 4 :**

La concentration C_{vinaigre} est donnée par la relation :

$$C_{\text{vinaigre}} = \frac{C_S \times V_{S1}}{V_{\text{vinaigre}}}$$

D'après la loi de propagation des incertitudes, on a :

$$\frac{u(C_{\text{vinaigre}})}{C_{\text{vinaigre}}} = \left(\sqrt{\left(\frac{u(C_S)}{C_S}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{S1})}{V_{S1}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{vinaigre}})}{V_{\text{vinaigre}}}\right)^2} \right)$$

L'incertitude-type sur la concentration du vinaigre est (voir récapitulatif dans le tableau IV) :

$$u(C_{\text{vinaigre}}) = C_{\text{vinaigre}} \times \sqrt{\Sigma\left(\frac{u(x)}{x}\right)^2}$$

$$= 1,34761255 \times 4,11705 \times 10^{-2} = 5,54818 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

La composante prépondérante de l'incertitude provient de l'incertitude sur la concentration C_S .

Calcul du degré d'acidité D du vinaigre

Le degré d'acidité d'un vinaigre est la masse d'acide éthanoïque en g contenu dans 100 g de vinaigre.

	description	valeur x	u(x)	$\frac{u(x)}{x}$	$\left(\frac{u(x)}{x}\right)^2$
C_S (mol/L)	concentration solution S	0,13390171	$5,50685 \times 10^{-3}$	$4,11261 \times 10^{-2}$	$1,69135 \times 10^{-3}$
V_{vinaigre} (L)	volume prélevé de vinaigre	0,00997	$1,57369 \times 10^{-5}$	$1,57842 \times 10^{-3}$	$2,49142 \times 10^{-6}$
V_{S1} (L)	volume de la solution S	0,10034	$1,08174 \times 10^{-4}$	$1,07807 \times 10^{-3}$	$1,16224 \times 10^{-6}$
Variance composée $\Sigma\left(\frac{u(x)}{x}\right)^2$					$1,69501 \times 10^{-3}$

	description	valeur x	u(x)	$\frac{u(x)}{x}$	$\left(\frac{u(x)}{x}\right)^2$
M (g/mol)	masse molaire acide éthanoïque	60,05196	$9,87404 \times 10^{-4}$	$1,64425 \times 10^{-5}$	$2,70356 \times 10^{-10}$
C_{vinaigre} (mol/L)	concentration molaire du vinaigre	1,34761255	$5,54818 \times 10^{-2}$	$4,11705 \times 10^{-2}$	$1,69501 \times 10^{-3}$
Variance composée $\Sigma\left(\frac{u(x)}{x}\right)^2$					$1,69501 \times 10^{-3}$

La masse volumique du vinaigre est de 1 020 g/L (on néglige ici l'incertitude sur cette masse volumique car nous n'avons aucune indication).

Le degré d'acidité est donc donné par la relation :

$$D = \frac{C_{\text{vinaigre}} \times M}{1020} \times 100, \text{ où } M \text{ est la masse molaire de}$$

CH_3COOH en g/mol.

D'après la loi de propagation des incertitudes, on a :

$$\frac{u(D)}{D} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{vinaigre}})}{C_{\text{vinaigre}}}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2}$$

L'évaluation de l'incertitude sur la masse molaire M est écrite dans l'annexe III* et les valeurs de masses atomiques sont données par l'IUPAC [4] avec une distribution rectangulaire pour le calcul de l'incertitude.

Le tableau V récapitule les valeurs et incertitudes pour la détermination du degré d'acidité du vinaigre.

L'incertitude-type sur le degré du vinaigre est déterminée par :

$$u(D) = D \times \sqrt{\Sigma\left(\frac{u(x)}{x}\right)^2} = 4,11705 \times 10^{-2} \times 7,93399752$$

$$\times 4,11705 \times 10^{-2} = 3,26646 \times 10^{-1}$$

La composante de l'incertitude liée à l'incertitude sur la masse molaire de l'acide acétique est négligeable.

Le résultat final est donc : $D = (7,93 \pm k u(D)) = (7,93 \pm 0,66)^\circ$, avec $k = 2$ pour un niveau de confiance de 95 %.

Conclusion

La prise en compte et la quantification de toutes les composantes de l'incertitude liées à ce dosage ont permis de repérer les composantes négligeables : l'incertitude liée à une masse molaire peut être négligée dès lors que sa valeur numérique est donnée avec suffisamment de chiffres significatifs ; l'incertitude liée à la température peut être négligée tant que ΔT reste faible.

Le degré d'acidité du vinaigre blanc dosé est $D = (7,93 \pm 0,66)^\circ$ avec $k = 2$. Pour être commercialisé, la législation française impose que D soit supérieur à 6° [5]. L'intervalle d'incertitude obtenu est $[7,27 ; 8,59]$ avec un

niveau de confiance de 95 %. On peut donc déclarer que ce vinaigre est commercialisable.

Note et références

- * Les annexes sont téléchargeables librement à partir de la page liée à cet article sur le site www.lactualitechimique.org.
- [1] http://eduscol.education.fr/ressources_physique-chimie_lycee (rubrique « Nombres, mesures et incertitudes »), consulté le 10/02/2013.
- [2] Guide ERACHEM/CITAC : *Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques*, www.lne.fr/publications/eurachem_guide_incertainite_fr.pdf, consulté le 10/02/2013.
- [3] *Programme de l'enseignement spécifique et de spécialité de physique-chimie. Classe terminale de la série scientifique, 2011, Bulletin officiel spécial, 8*, http://cache.media.education.gouv.fr/file/special_8_men/99/0/physique_chimie_S_195990.pdf, consulté le 10/02/2013.
- [4] Wieser M.E., Coplen T.B., Atomic weights of the elements 2009, *Pure Appl. Chem.*, **2011**, 83, p. 359.
- [5] Décret n° 88-1207 du 30 décembre 1988 portant application de la loi du 1^{er} août 1905 modifiée sur les fraudes et falsifications en matière de produits ou de services en ce qui concerne les vinaigres, *Journal Officiel*, 31 décembre 1988.



C. Ducamp



I. Hallery



F. Marchal

Christine Ducamp

est maître de conférences chimie et didactique de la chimie à l'Université de Toulouse*.

Isabelle Hallery

est professeur agrégé de chimie à l'Université Toulouse 3**.

Frédéric Marchal

est maître de conférences au Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie***

* UMR CNRS 5174 « Évolution et Diversité Biologique », Université de Toulouse - ENFA, 2 route de Narbonne, BP 22687, F-31326 Castanet Tolosan Cedex. Courriel : christine.ducamp@educagri.fr

** 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 9. Courriel : isabelle.hallery@univ-tlse3.fr

*** UMR 50213 Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 9. Courriel : marchal@laplace.univ-tlse.fr