

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

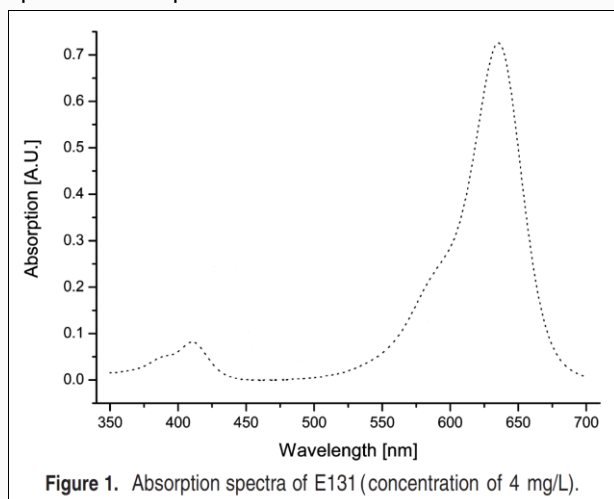
- Réaliser une gamme étalon de bleu patenté V (additif alimentaire E131).
- Tester la loi de Beer-Lambert.
- Préparer une solution de bonbons gélifiés bleus ; mesurer son absorbance ; effectuer un report de point pour déterminer la concentration en colorant - évaluer son incertitude-type.
- Utiliser la DJA (Dose Journalière Admissible) pour en déduire le nombre maximal de bonbons que l'on peut manger par jour.

Pré requis / repères de progressivité

Les élèves ont travaillé en classe de seconde sur les notions de : solution aqueuse, solvant, soluté, concentration en masse, dosage par étalonnage. Ils ont déterminé la valeur d'une concentration en masse à l'aide d'une gamme d'étalonnage (échelle de teinte).

Les notions de masse molaire d'une espèce chimique et de concentration en quantité de matière viennent d'être présentées en classe de première.

En préambule de cette activité, il est possible d'expliquer la couleur des solutions de bleu patenté V à partir du spectre d'absorption UV-visible.



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.

Références à la partie « Mesure et incertitudes » du programme

[...] Les incertitudes composées sont abordées en classe de terminale [(donc non utilisées ici)].

Notions et contenus	Capacités exigibles <i>Activités expérimentales support de la formation</i>
Variabilité de la mesure d'une grandeur physique. Incertitude-type Ecriture du résultat [...].	Exploiter une série de mesures indépendantes d'une grandeur physique : [...] moyenne, écart-type. Evaluer qualitativement la dispersion d'une série de mesures indépendantes. [...] Définir qualitativement une incertitude-type. Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une approche statistique (évaluation de type A). Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une autre approche que statistique (évaluation de type B). Ecrire, avec un nombre adapté de chiffres significatifs, le résultat d'une mesure. [...]

Éléments pour construire l'activité des élèves

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 .

En utilisant deux burettes graduées, introduire dans différents tubes à essai un volume V_1 de solution S_0 et un volume $V_2 = 10 - V_1$ d'eau distillée. Mesurer l'absorbance des différentes solutions ainsi préparées.

2. Remplir le tableau suivant :

Tube	1	2	3	4	5
V_1 (mL)	10,00				
$V_2 = 10 - V_1$ (mL)	0				
C (mol.L ⁻¹)					
A_{640nm}					

3. Modéliser les données expérimentales en utilisant la loi de Beer-Lambert.

Dissoudre un bonbon gélifié bleu dans de l'eau distillée. Ajuster le volume de solution en utilisant une fiole jaugée de $V_{f3} = 50,00$ mL.

4. Déterminer la concentration en quantité de matière C_S de la solution de bonbon gélifié bleu en effectuant un report de point.

La DJA (Dose Journalière Admissible) de l'additif alimentaire E131 est 2,5 mg par kg de masse corporelle et par jour.

5. Combien de bonbons gélifiés bleus peut-on manger par jour ?

Éléments de correction pour le professeur

1. Il s'agit ici d'exercer la capacité mathématique du programme de seconde « utiliser une grandeur quotient pour déterminer le numérateur ou le dénominateur ». On manipule les notions vues en première de : masse molaire d'une espèce chimique, quantité de matière de soluté, concentration en quantité de matière. On peut procéder à l'analyse dimensionnelle des deux expressions. Le choix des unités doit être cohérent pour effectuer l'application numérique.

Solution mère :

$$C_m = \frac{m}{M \cdot V_{f1}} = \frac{297 \cdot 10^{-3}}{582,66 \times 1,0000} = 5,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Solution S_0 :

$$C_0 = \frac{C_m \cdot V_p}{V_{f2}} = \frac{5,10 \cdot 10^{-4} \times 10,00 \cdot 10^{-3}}{250,0 \cdot 10^{-3}} = 2,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut se demander combien de chiffres significatifs conserver. On ne peut pas composer des incertitudes en classe de première. Voici une méthode pour étudier la variabilité de C_m et de C_0 . Cette variabilité est expliquée par différentes incertitudes qui s'accumulent tout au long du protocole : incertitudes de la pesée, de la masse molaire et de la fiole jaugée pour la dissolution ; incertitudes de la pipette jaugée et de la deuxième fiole jaugée pour la dilution. On prendra (évaluation des incertitudes-type par une autre approche que statistique - type B) :

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

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

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

$$C_{m \min} = \frac{296 \cdot 10^{-3}}{582,67 \times 1,0008} = 5,076 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad ; \quad C_{m \max} = \frac{298 \cdot 10^{-3}}{582,65 \times 0,9992} = 5,119 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$u(C_m) = \frac{5,119 \cdot 10^{-4} - 5,076 \cdot 10^{-4}}{2} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

$$C_{0 \min} = \frac{5,076 \cdot 10^{-4} \times 9,98 \cdot 10^{-3}}{250,3 \cdot 10^{-3}} = 2,024 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad ; \quad C_{0 \max} = \frac{5,119 \cdot 10^{-4} \times 10,02 \cdot 10^{-3}}{249,7 \cdot 10^{-3}} = 2,054 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$u(C_0) = \frac{2,054 \cdot 10^{-5} - 2,024 \cdot 10^{-5}}{2} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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)	$2,04 \cdot 10^{-5}$	$1,53 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
A_{640nm}	1,765	1,376	0,813	0,428	0,138

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

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)

Par exemple pour le tube n°4 :

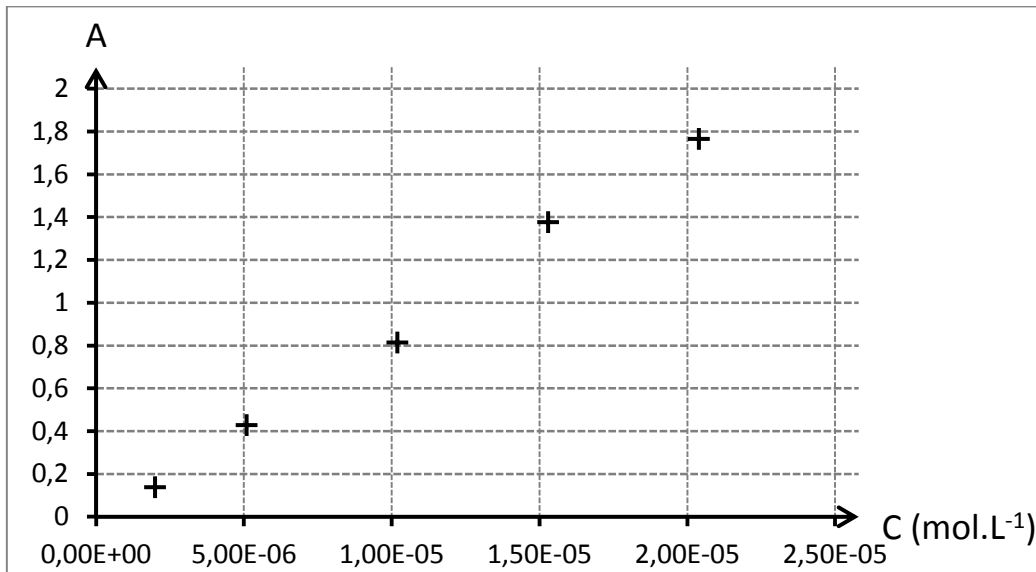
$$C_{min} = \frac{2,024 \cdot 10^{-5}}{1 + \frac{7,55}{2,45}} = 4,959 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} ; C_{max} = \frac{2,054 \cdot 10^{-5}}{1 + \frac{7,45}{2,55}} = 5,238 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$u(C) = \frac{5,238 \cdot 10^{-6} - 4,959 \cdot 10^{-6}}{2} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

On a noté l'absorbance affichée par le spectrophotomètre préalablement étalonné. D'autres tableaux de données expérimentales sont présentés dans les annexes 1 et 2.

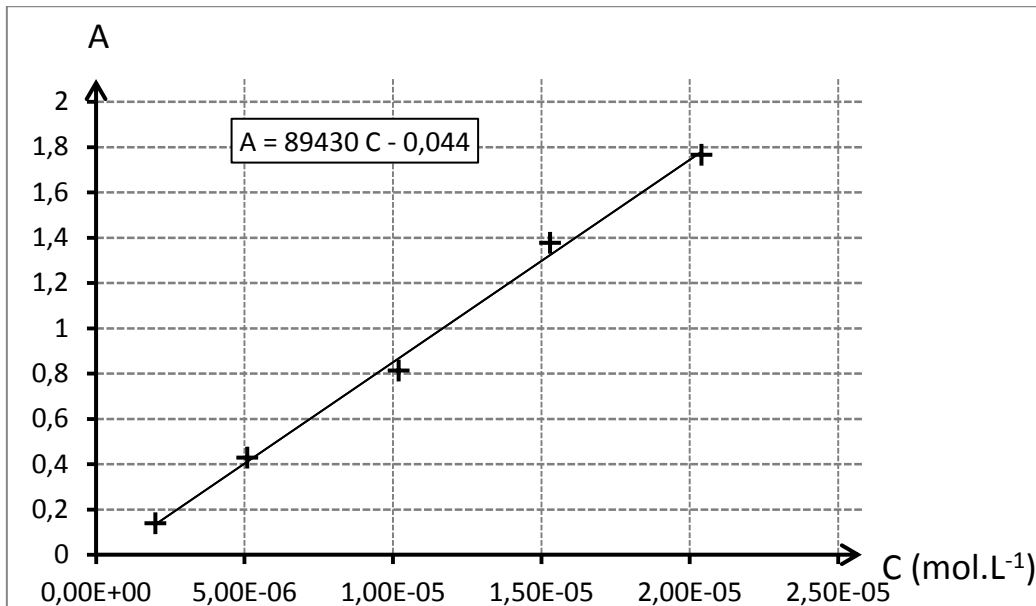


3. Les élèves commencent par représenter graphiquement $A = f(C)$. Ils vérifient à ce stade que les abscisses des points sont bien réparties (pas d'amas). Pour le groupe 1 :



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

Pour cela, ils cherchent à ajuster les points expérimentaux avec la loi affine $y = ax + b$. La "méthode des moindres carrés" peut être utilisée¹. 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.



¹ Il existe cependant d'autres méthodes d'ajustement ! L'article "Quelle est la « meilleure » droite ?" du B.U.P. Vol. 113, février 2019, par Thierry Pré et François Hernandez, présente des méthodes alternatives à la méthode des moindres carrés pour l'ajustement de données expérimentales : moindres carrés des écarts horizontaux, moindres carrés des distances orthogonales, moindres écarts verticaux absolus.

Tester la loi de Beer-Lambert par régression linéaire revient à² :

- 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.

Les deux élèves du groupe 1 ont bien vérifié visuellement l'alignement des points expérimentaux. L'ajustement effectué permet d'obtenir la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression.

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	Incetitude-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

² A la suite d'un ajustement par cette méthode, il ne faudra pas vouloir affirmer que le modèle utilisé est « bon » ou « mauvais ». Le résultat d'un ajustement de données par la méthode des moindres carrés ne peut être apprécié de façon absolue, comme le montre le [quartet d'Anscombe](#). On vérifie simplement la compatibilité du modèle avec les données expérimentales.

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 à³ :

$$\begin{aligned} \overline{Pente} &= 89.10^3 \text{ L.mol}^{-1} & u(\overline{Pente}) &= 1.10^3 \text{ L.mol}^{-1} \\ \overline{Ordonnée \text{ à l'origine}} &= -0,02 & u(\overline{Ordonnée \text{ à l'origine}}) &= 0,01 \end{aligned}$$

« 0 » est compatible avec l'ordonnée à l'origine à 2u près.

D'autres données ont été obtenues sans imposer les volumes V_1 , elles sont traitées dans l'annexe 2.

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 linéaire⁴ peut fournir la pente, l'ordonnée à l'origine et leur incertitude-type associée⁵.

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
```

$$\begin{aligned} \text{Pente} &= 89.10^3 \text{ L.mol}^{-1} & u(\text{Pente}) &= 3.10^3 \text{ L.mol}^{-1} \\ \text{Ordonnée à l'origine} &= -0,04 & u(\text{Ordonnée à l'origine}) &= 0,04 \end{aligned}$$

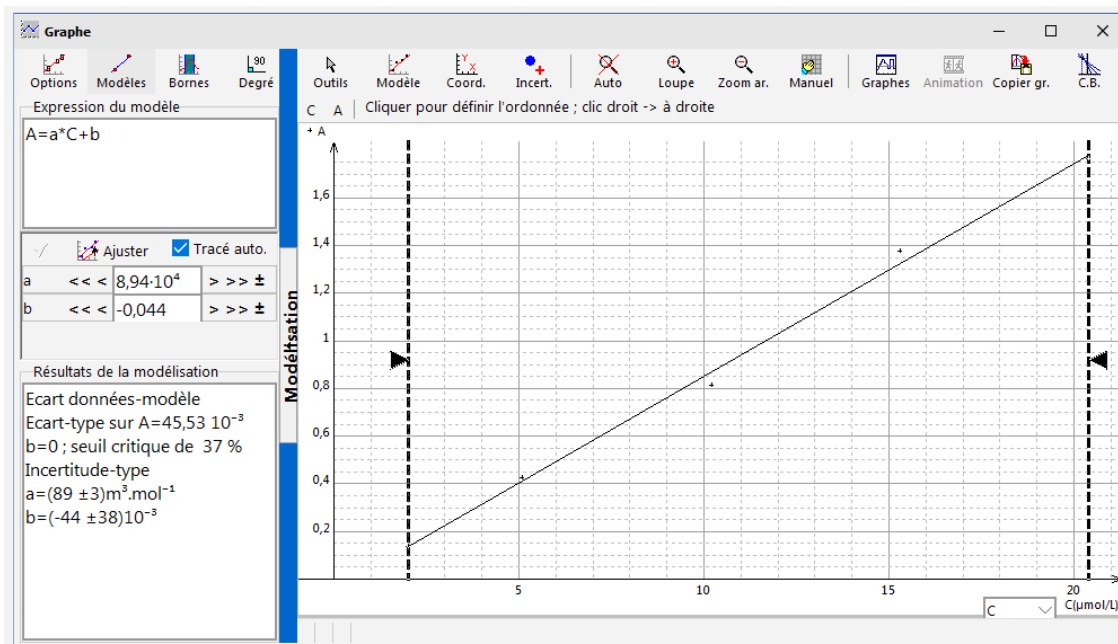
« 0 » est compatible avec l'ordonnée à l'origine à 1u près.

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

³ On ne garde qu'un ou deux chiffres significatifs sur l'incertitude-type, ce qui fixe alors le nombre de décimales dans le résultat, et donc son nombre de chiffres significatifs.

⁴ Avec Regressi (J.M. Millet) : choisir "Options" de la fenêtre "Graphe", sélectionner "Options de modélisation", puis cocher "incertitudes-type". Pour Microsoft Excel, utiliser le complément « Utilitaire d'analyse ».

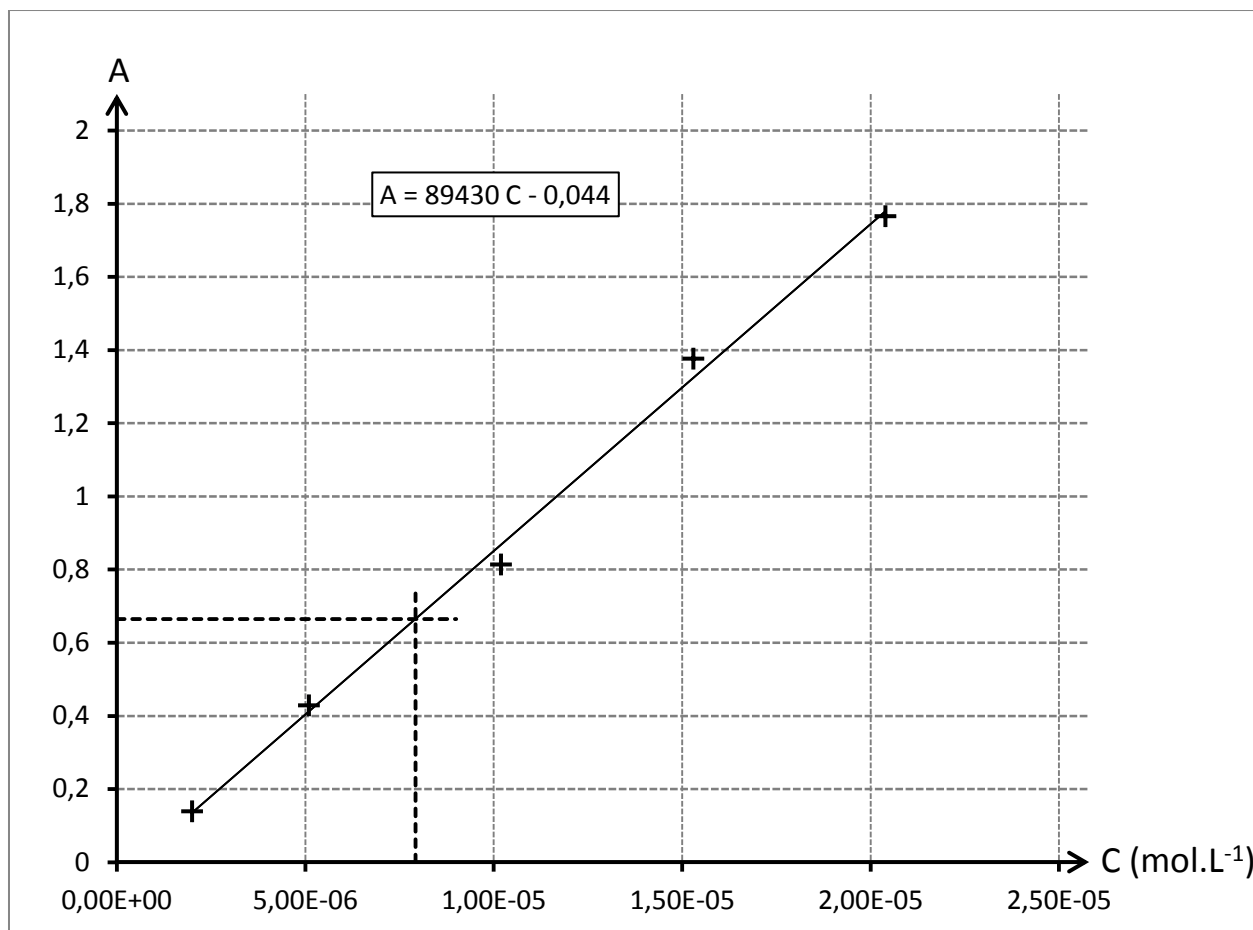
⁵ Les incertitudes-type de la pente et de l'ordonnée à l'origine peuvent être calculées de façon analytique. Les expressions sont données en annexe 3 pour information. Nous y indiquons également un programme Python permettant de calculer ces grandeurs.



4. L'objectif est maintenant d'effectuer un report de point pour en déduire une concentration. Le groupe 1 a trouvé une absorbance de la solution de bonbon gélatifié bleu :

$$A_{640\text{nm,S}} = 0,665$$

Les élèves peuvent tout d'abord effectuer ce report de point graphiquement. Pour le groupe 1 :



$$C_S = 7,928 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

Combien de chiffres significatifs garde-t-on ici ? Quelle est l'incertitude-type de la concentration en quantité de matière C_S ?

Deux approches sont présentées dans ce document :

- *(i) exploitation d'une série de reports de point* : variabilité de la mesure de C_S (calcul de moyenne, d'écart-type, évaluation de la dispersion) ; évaluation de l'incertitude-type de C_S par une approche statistique (type A) ; écriture du résultat ;
- *(ii) étude d'un seul report de point* : calcul de l'incertitude-type de C_S ; écriture du résultat.

Approche (i) : exploitation d'une série de reports de point

Résultats des 10 groupes de TP (annexe 1) :

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
$A_{640\text{nm,S}}$	0,665	0,553	0,710	0,578	0,633
C_S (mol.L^{-1})	$7,928 \cdot 10^{-6}$	$6,121 \cdot 10^{-6}$	$8,925 \cdot 10^{-6}$	$7,084 \cdot 10^{-6}$	$6,813 \cdot 10^{-6}$
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
$A_{640\text{nm,S}}$	0,579	0,781	0,738	0,587	0,660
C_S (mol.L^{-1})	$7,091 \cdot 10^{-6}$	$9,137 \cdot 10^{-6}$	$8,950 \cdot 10^{-6}$	$6,373 \cdot 10^{-6}$	$6,695 \cdot 10^{-6}$

On peut effectuer une étude statistique (type A) sur $A_{640\text{nm,S}}$ et sur C_S :

	Min	Max	Moyenne	Ecart-type	Incertitude-type
$A_{640\text{nm,S}}$	0,553	0,781	0,648	0,077	0,024
C_S (mol.L^{-1})	$6,121 \cdot 10^{-6}$	$9,137 \cdot 10^{-6}$	$7,512 \cdot 10^{-6}$	$1,137 \cdot 10^{-6}$	$0,359 \cdot 10^{-6}$

On montre ainsi les variabilités de la mesure de $A_{640\text{nm,S}}$ et de C_S . Les valeurs min et max permettent d'apprécier la dispersion des deux séries de mesures.

Cette première approche aboutit à :

$$\overline{A_{640nm,S}} = 0,65 \quad u(\overline{A_{640nm,S}}) = 0,02$$
$$\overline{C_S} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \quad u(\overline{C_S}) = 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

Approche (ii) : étude d'un seul report de point

Lorsque l'on ne dispose que d'un seul report de point (un seul binôme de TP, pas de mise en commun des résultats avec les autres binômes), l'incertitude-type peut être calculée⁶.

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

```
Ordonnée pour le report : 0.665
Abscisse du report : 7.927522087424996e-06
Incrtitude-type de l'abscisse du report : 5.65151052232152e-07
```

$$C_S = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \quad u(C_S) = 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

5. Pour conclure ce document, nous calculons la masse⁷ de colorant E131 présent dans un bonbon gélifié bleu.

En prenant les résultats des 10 groupes de TP :

$$m = M \times C_S \times V_{f3} = 582,66 \times 7,5 \cdot 10^{-6} \times 50,00 \cdot 10^{-3} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ g} = 0,22 \text{ mg}$$

La DJA (Dose Journalière Admissible) de l'additif alimentaire E131 étant 2,5 mg par kg de masse corporelle et par jour, un élève de 70 kg peut manger :

$$N = \frac{2,5 \times 70}{0,22} = 8,0 \cdot 10^2$$

Un élève pourrait manger maximum $8,0 \cdot 10^2$ bonbons en une journée...

On peut évaluer l'incertitude-type sur ce nombre de bonbons :

- masse molaire : $u(M) = 0,01 \text{ g.mol}^{-1}$ (dernier chiffre significatif, incertitude-type négligeable)
- $C_S = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ $u(C_S) = 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$
- fiole jaugée : $u(V_{f3}) = 0,05 \text{ mL}$ (à lire sur la fiole jaugée)

$$N_{min} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \times 70}{582,67 \times 7,9 \cdot 10^{-6} \times 50,05 \cdot 10^{-3}} = 7,6 \cdot 10^2 \quad ; \quad N_{max} = \frac{2,5 \times 70}{582,65 \times 7,1 \cdot 10^{-6} \times 49,95 \cdot 10^{-3}} = 8,5 \cdot 10^2$$

$$u(N) = \frac{8,5 \cdot 10^2 - 7,6 \cdot 10^2}{2} = 0,5 \cdot 10^2$$

On trouve une incertitude-type de $0,5 \cdot 10^2$ bonbons.

⁶ L'expression est donnée en annexe 4 pour information. Nous présentons également un programme Python permettant d'effectuer le calcul.

Annexes

Annexe 1

Rappel du protocole

On obtient tout d'abord une solution mère S_m par dissolution de $m = 297$ mg de bleu patenté V ($M = 582,66 \text{ g.mol}^{-1}$) 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 .

En utilisant deux burettes graduées, introduire dans différents tubes à essai un volume V_1 de solution S_0 et un volume $V_2 = 10 - V_1$ d'eau distillée. Mesurer l'absorbance des différentes solutions ainsi préparées.

Résultats expérimentaux de dix groupes

Le choix des volumes V_1 a été imposé pour cette première série d'expériences :

	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4	Tube 5	Pente (L.mol^{-1})	Ordonnée à l'origine
V_1 (mL)	10,00	7,50	5,00	2,50	1,00		
$10 - V_1$ (mL)	0	2,50	5,00	7,50	9,00		
C (mol.L^{-1})	$2,04 \cdot 10^{-5}$	$1,53 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$		
$A_{640\text{nm}}$ Groupe 1	1,765	1,376	0,813	0,428	0,138	89 430	-0,0440
$A_{640\text{nm}}$ Groupe 2	1,885	1,300	0,956	0,490	0,160	90 470	-0,0008
$A_{640\text{nm}}$ Groupe 3	1,751	1,208	0,854	0,330	0,140	87 536	-0,0713
$A_{640\text{nm}}$ Groupe 4	1,740	1,300	0,868	0,397	0,128	87 778	-0,0438
$A_{640\text{nm}}$ Groupe 5	1,756	1,300	1,060	0,447	0,197	84 234	0,0591
$A_{640\text{nm}}$ Groupe 6	1,788	1,237	0,828	0,419	0,152	87 161	-0,0391
$A_{640\text{nm}}$ Groupe 7	1,729	1,382	0,760	0,449	0,206	84 919	0,0051
$A_{640\text{nm}}$ Groupe 8	1,824	1,307	0,764	0,420	0,128	91 244	-0,0786
$A_{640\text{nm}}$ Groupe 9	1,862	1,475	1,029	0,386	0,184	94 666	-0,0163
$A_{640\text{nm}}$ Groupe 10	1,940	1,420	0,995	0,545	0,203	92 336	0,0418

⁷ On peut calculer de façon intermédiaire la concentration en masse de la solution de bonbon gélifié bleu (programme de la classe de seconde).

Annexe 2 : résultats expérimentaux complémentaires

Le choix des volumes V_1 n'est pas imposé pour cette série d'expériences :

Groupe 11	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4	Tube 5	Pente (L.mol ⁻¹)	Ordonnée à l'origine
V_1 (mL)	10,00	8,00	6,00	4,00	2,00		
$10 - V_1$ (mL)	0	2,00	4,00	6,00	8,00		
C (mol.L ⁻¹)	$2,04 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$		
A_{640nm}	1,865	1,522	1,121	0,775	0,423		

Groupe 12	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4	Tube 5	Pente (L.mol ⁻¹)	Ordonnée à l'origine
V_1 (mL)	10,00	8,00	6,00	4,00	2,00		
$10 - V_1$ (mL)	0	2,00	4,00	6,00	8,00		
C (mol.L ⁻¹)	$2,04 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$		
A_{640nm}	1,901	1,459	1,114	0,732	0,373		

Groupe 13	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4	Tube 5	Pente (L.mol ⁻¹)	Ordonnée à l'origine
V_1 (mL)	10,00	9,00	6,00	4,00	1,00		
$10 - V_1$ (mL)	0	1,00	4,00	6,00	9,00		
C (mol.L ⁻¹)	$2,04 \cdot 10^{-5}$	$1,84 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$		
A_{640nm}	1,752	1,576	0,881	0,535	0,103		

Groupe 14	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4	Tube 5	Pente (L.mol ⁻¹)	Ordonnée à l'origine
V_1 (mL)	10,00	9,50	7,50	5,00	2,00		
$10 - V_1$ (mL)	0	0,50	2,50	5,00	8,00		
C (mol.L ⁻¹)	$2,04 \cdot 10^{-5}$	$1,94 \cdot 10^{-5}$	$1,53 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$		
A_{640nm}	1,882	1,772	1,400	0,920	0,363		

Groupe 15	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4	Tube 5	Pente (L.mol ⁻¹)	Ordonnée à l'origine
V ₁ (mL)	10,00	7,00	4,00	2,00	1,00		
10 - V ₁ (mL)	0	3,00	6,00	8,00	9,00		
C (mol.L ⁻¹)	2,04.10 ⁻⁵	1,43.10 ⁻⁵	8,2.10 ⁻⁶	4,1.10 ⁻⁶	2,0.10 ⁻⁶		
A _{640nm}	1,899	1,297	0,730	0,377	0,237	030	0,0159

Groupe 16	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4	Tube 5	Pente (L.mol ⁻¹)	Ordonnée à l'origine
V ₁ (mL)	10,00	7,50	5,00	2,50	1,00		
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}	1,877	1,433	0,965	0,466	0,204	91 804	0,0159

Groupe 17	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4	Tube 5	Pente (L.mol ⁻¹)	Ordonnée à l'origine
V ₁ (mL)	10,00	9,00	7,00	5,00	3,00		
10 - V ₁ (mL)	0	1,00	3,00	5,00	7,00		
C (mol.L ⁻¹)	2,04.10 ⁻⁵	1,84.10 ⁻⁵	1,43.10 ⁻⁵	1,02.10 ⁻⁵	6,1.10 ⁻⁶		
A _{640nm}	1,866	1,702	1,335	0,970	0,516	93 565	-0,0209

Analyse type A de la pente et de l'ordonnée à l'origine sur cette série de 7 mesures :

	Min	Max	Moyenne	Ecart-type	Incertitude-type
Pente (L.mol ⁻¹)	89 215	93 565	91 911	1 460	552
Ordonnée à l'origine	-0,1560	0,0492	-0,0199	0,0657	0,0248

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 approche aboutit à :

$$\overline{Pente} = 91,9. \text{ L.mol}^{-1} \quad u(\overline{Pente}) = 0,6.10^3 \text{ L.mol}^{-1}$$

$$\overline{Ordonnée \text{ à l'origine}} = -0,02 \quad u(\overline{Ordonnée \text{ à l'origine}}) = 0,02$$

« 0 » est compatible avec l'ordonnée à l'origine à 1u près.

Annexe 3

Expressions analytiques⁸ des grandeurs statistiques liées à la méthode des moindres carrés :

L'équation de la droite de régression $y = ax + b$ peut être déterminée à partir de deux listes : les abscisses x_i et les ordonnées y_i des n points expérimentaux.

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$

\bar{x} est la moyenne des abscisses x_i . \bar{y} est la moyenne des ordonnées y_i .

L'incertitude-type de la pente est donné par :

$$u(a) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - (ax_i + b))^2}{(n-2) \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

L'incertitude-type de l'ordonnée à l'origine est donné par :

$$u(b) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - (ax_i + b))^2 \sum_{i=1}^n x_i^2}{n(n-2) \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

⁸ Les intervalles de confiance ne sont pas élargis, ils sont ici de 68 %.

```

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

#####
#Procédure Regression Linéaire ; tableaux np X et Y
def RegLin(X,Y):
    N=len(X)
    moyX=sum(X)/N
    moyY=sum(Y)/N
    pente=sum((X-moyX)*(Y-moyY))/(sum((X-moyX)**2))
    ordor=moyY-pente*moyX
    return [pente,ordor]

#Tracé d'une droite px+o entre les abscisses a et b, n points
def Droite(p,o,a,b,n):
    xx=np.linspace(a,b,n)
    yy=p*xx+o
    plt.plot(xx,yy,linewidth=0.5)

#Renvoie l'incertitude-type de la pente ; tableaux np X et Y
def PenteIncerType(X,Y):
    N=len(X)
    Ypredict=RegLin(X,Y)[0]*X+RegLin(X,Y)[1]
    moyX=sum(X)/N
    return np.sqrt(sum((Y-Ypredict)**2)/((N-2)*sum((X-moyX)**2)))

```



```

#Renvoie l'incertitude-type de l'ordonnée à l'origine ; tableaux np X et Y
def OrdOrIncerType(X,Y):
    N=len(X)
    Ypredict=RegLin(X,Y)[0]*X+RegLin(X,Y)[1]
    moyX=sum(X)/N
    return np.sqrt(sum((Y-Ypredict)**2)*sum(X**2)/(N*(N-2)*sum((X-moyX)**2)))
#####

#####
#Entrées (groupe 1)
C=np.array([2.04e-5,1.53e-5,1.02e-5,5.1e-6,2.0e-6])
A=np.array([1.765,1.376,0.813,0.428,0.138])
#####

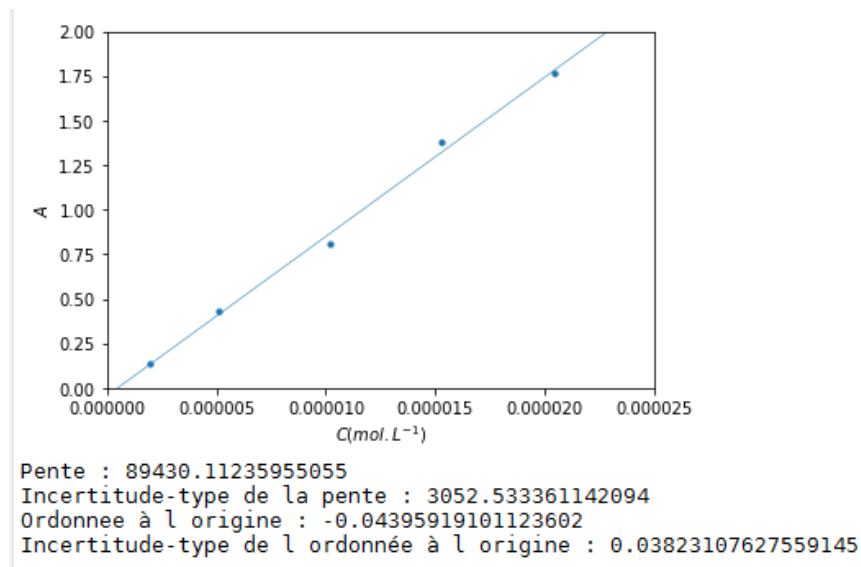
#####
#Régression linéaire
RegBeerLamb=RegLin(C,A)
plt.figure(1)
plt.scatter(C,A,s=10)
Droite(RegBeerLamb[0],RegBeerLamb[1],0,2.5e-5,10)
plt.xlabel(r"$C$ (mol.L-1)")
plt.ylabel(r"$A$")
plt.axis([0,2.5e-5, 0, 2])
plt.savefig('BeerLambert.eps')
plt.show()
#####

#####
#Calcul statistique des incertitudes-type de la pente et de
#l'ordonnée à l'origine (loi normale supposée pour X et Y)
uP=PenteIncerType(C,A)
uOrdOr=OrdOrIncerType(C,A)
print('Pente :',RegBeerLamb[0])
print('Incertitude-type de la pente :',uP)
print('Ordonnée à l'origine :',RegBeerLamb[1])
print('Incertitude-type de l'ordonnée à l'origine :',uOrdOr)
#####

```

Ce code écrit en langage python est disponible dans l'annexe téléchargeable depuis la page [éduscol du GRIESP](#).

On obtient avec les données du groupe 1 (*affichage brut*) :



$$\text{Pente} = 89.10^3 \text{ L.mol}^{-1} \quad u(\text{Pente}) = 3.10^3 \text{ L.mol}^{-1}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = -0,04 \quad u(\text{Ordonnée à l'origine}) = 0,04$$

Annexe 4

Calcul⁹ de l'incertitude-type de l'abscisse X_R après un report de point (X_R, Y_R) :

$$u(X_R) = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - (ax_i + b))^2}{n - 2} \left(1 + \frac{1}{n} + \frac{(Y_R - \bar{y})^2}{a^2 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right)}$$

L'équation de la droite de régression est $y = ax + b$ (abscisses x_i et ordonnées y_i des n points expérimentaux). \bar{x} est la moyenne des abscisses x_i . \bar{y} est la moyenne des ordonnées y_i .

⁹ L'intervalle de confiance n'est pas élargi, il est ici de 68 %.

```

import numpy as np

#####
#Procédure Regression Linéaire ; tableaux np X et Y
def RegLin(X,Y):
    N=len(X)
    moyX=sum(X)/N
    moyY=sum(Y)/N
    pente=sum((X-moyX)*(Y-moyY))/(sum((X-moyX)**2))
    ordor=moyY-pente*moyX
    return [pente,ordor]

#Calcul de l'incertitude-type de l'abscisse après un report de point
#Tableaux np X et Y ; ordonnée pour le report
def IncerType(X,Y,Yreport):
    N=len(X)
    p=RegLin(X,Y)[0]
    oo=RegLin(X,Y)[1]
    Ypredict=p*X+oo
    RSD=np.sqrt(sum((Y-Ypredict)**2)/(N-2))
    moyX=sum(X)/N
    moyY=sum(Y)/N
    uXPred=1/p*RSD*np.sqrt(1+1/N+(Yreport-moyY)**2/(p**2*sum((X-moyX)**2)))
    Xpred=(Yreport-oo)/p
    return [Yreport,Xpred,uXPred]
#####

#####
#Entrées (groupe 1)
C=np.array([2.04e-5,1.53e-5,1.02e-5,5.1e-6,2.0e-6])
A=np.array([1.765,1.376,0.813,0.428,0.138])
Report=0.665
#####

#####
#Report de point
#Affichage de l'incertitude-type de CS
print('Ordonnée pour le report :',IncerType(C,A,Report)[0])
print('Abcisse du report :',IncerType(C,A,Report)[1])
print('Incertitude-type de l' abscisse du report :',IncerType(C,A,Report)[2])
#####

```

Ce code écrit en langage python est disponible dans l'annexe téléchargeable depuis la page [éduscol du GRIESP](#).

Annexe 5 : références aux programmes

Programme de seconde

Notions et contenus	Capacités exigibles
	Activités expérimentales support de la formation
Dosage par étalonnage.	Déterminer la valeur d'une concentration en masse [...] à partir de résultats expérimentaux Déterminer la valeur d'une concentration en masse à l'aide d'une gamme d'étalonnage (échelle de teinte [...]) Capacité mathématique : utiliser une grandeur quotient pour déterminer le numérateur ou le dénominateur.

Programme de première en voie générale

Préambule

La démarche de **modélisation** [...] [forme] les élèves à établir un lien entre le "monde" des objets, des expériences, des faits et celui des modèles et des théories.

Contenus disciplinaires

Notions et contenus	Capacités exigibles
	Activités expérimentales support de la formation
Absorbance [...] loi de Beer-Lambert	[...] Déterminer la concentration d'un soluté à partir de données expérimentales relatives à l'absorbance de solutions de concentrations connues. <i>Proposer et mettre en œuvre un protocole pour réaliser une gamme étalon et déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution par des mesures d'absorbance. Tester les limites d'utilisation du protocole.</i>