

(c) Alexis Castelain, 2023



TP-COURS



EXPLOITATION DES RÉSULTATS EN TP DE CHIMIE

Je remercie Jean-François Olivieri et Léa Chocron pour la conception des fichiers Regressi.

Manon Leconte – manon.leconte@ens.psl.eu

Plan du cours

| | | |
|-------|---|----|
| I - | Variabilité d'une mesure | 2 |
| II - | Expression de l'incertitude de mesure – Méthode GUM | 3 |
| | A/ Inventaire des sources d'incertitudes – "Méthode des 5 M" | 3 |
| | B/ Évaluation des incertitudes-type | 4 |
| | C/ Composition et propagation des incertitudes-type | 8 |
| | D/ Élargissement et écriture du résultat final | 10 |
| III - | Utilisation de la modélisation – Méthode Monte-Carlo | 11 |
| | A/ Application à la détermination d'une incertitude-type composée | 11 |
| | B/ Application à une régression linéaire | 12 |
| IV - | Acceptation du résultat de la mesure | 13 |
| | A/ Etude de la fidélité | 13 |
| | B/ Étude de la justesse | 13 |
| | C/ Régression linéaire | 15 |

Mots-clés : mesurage, mesurande, variabilité de la mesure, incertitude, erreur, méthode GUM, chiffres significatifs, méthode Monte-Carlo, régression linéaire, test de Grubbs, z-score, écart normalisé.

Bibliographie :

- "Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM)", *JCGM. 100* (2008)
- "International vocabulary of metrology (VIM)", *JCGM. 200* (2012)
- "Guide to the expression of uncertainty in measurement — Part 6 : Developing and using measurement models", *JCGM. (2020)*
- "Comparaisons interlaboratoires en étalonnage et en essai - Retour d'expérience" 17th International Congress of Metrology, 02006 (2015)
- "Mesures et incertitudes au lycée", document Eduscol (2021) <https://eduscol.education.fr/document/7067/download>
- *Le guide de métrologie pour les laboratoires*. Joffin, Lafont et Mathieu. Ed. Lexitis
- *Chimie générale expérimentale*. Piard. Ed. de Boeck

Pour se familiariser avec Python

- Fiche méthode P "Mathématiques : Outils numériques, programmation (programme Python)" sur [levivrescolaire.fr](https://www.levivrescolaire.fr) : <https://www.levivrescolaire.fr/page/7987813>

Introduction

La chimie et la physique sont des sciences expérimentales. Elles ont notamment pour objectif de rationaliser des phénomènes observés, en passant par l'établissement de modèles, la définition de grandeurs, etc. La mesure est par conséquent une part importante de ces deux matières.

Les données nécessaires pour les exercices sont disponibles sur Moodle.

I - Variabilité d'une mesure

Définition

Mesurage : processus consistant à obtenir expérimentalement une ou plusieurs valeurs que l'on peut raisonnablement attribuer à une grandeur. Cette grandeur est appelée **mesurande**.

La science des mesurages est appelée **métrologie**.

A l'issue d'un mesurage, on obtient une **valeur mesurée**. Si l'on répète plusieurs fois le mesurage, on peut obtenir différentes valeurs mesurées. La **variabilité** de la mesure peut aussi bien être due au protocole de mesure, au dispositif expérimental qu'à l'expérimentateur.

Exercice n° 1 – TP de calorimétrie

Lors d'un TP de calorimétrie, un groupe d'agrégatifs a répété 5 mesures indépendantes de la capacité calorifique de l'eau liquide à 298,15 K. Les valeurs suivantes ont été obtenues : 5,10 kJ/kg/K ; 4,23 kJ/kg/K ; 3,75 kJ/kg/K ; 4,56 kJ/kg/K ; 3,98 kJ/kg/K.

1. Calculer la moyenne de cette série de données ainsi que l'écart-type associé.
2. A l'aide du code Python `trace_hist_calor.py` disponible sur Moodle, représenter l'histogramme de distribution des données. Commenter.

Exercice n° 2 – TP de mécanique

Lors d'un TP de mécanique, ce même groupe d'agrégatifs a obtenu 106 valeurs indépendantes. Elles sont disponibles dans le fichier `donnees_chute_libre.txt`.

1. A l'aide du code Python `trace_hist_chute.py`, calculer la moyenne de cette série de données ainsi que l'écart-type associé.
2. Observer l'influence du nombre de classes sur le tracé de l'histogramme de distribution des données.

Remarque On peut retenir la **règle de Rice** pour tracer un histogramme avec le bon nombre de classes :

$$k \simeq 2\sqrt[3]{N} \quad (1)$$

Au travers de cet exercice, on comprend l'importance de reproduire le mesurage pour obtenir un ensemble de valeurs possibles pour une même grandeur. Cependant, il n'est pas encore possible à

ce stade d'isoler les valeurs aberrantes dues à des soucis de mesure. Pour y arriver, il est nécessaire de déterminer l'intervalle des valeurs acceptables, et pour cela l'incertitude associée à la mesure.

II - Expression de l'incertitude de mesure – Méthode GUM

Depuis la réforme du lycée (2019-2022), la quantification des incertitudes liées à un résultat fait partie intégrante des compétences expérimentales à maîtriser dans le secondaire (filières générale et technologiques) et dans le supérieur (CPGE et BTS).

Définition

Incertitude : paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande.

On distingue l'incertitude de l'**erreur**, notion purement théorique correspondant à l'écart entre la valeur mesurée et la valeur vraie. Elle ne doit pas être confondue avec l'erreur humaine. On distingue au sein de l'erreur les **erreurs systématiques**, communes à l'ensemble des mesurages et que l'on ne peut donc pas estimer, des **erreurs aléatoires** dont les amplitudes varient à chaque mesurage.

Remarque Depuis 1995, l'objectif de la mesure n'est pas de déterminer la **valeur vraie** associée à une grandeur (approche "erreur"), mais de déterminer l'ensemble des valeurs compatibles avec la définition d'une grandeur (approche "incertitudes").

Pour évaluer l'incertitude de mesure, on suit la méthode de référence appelée GUM (*Guide to the expression of uncertainty in measurement*).

Méthode – Évaluer l'incertitude de mesure

1. Identifier les sources d'incertitude ;
2. Évaluer les incertitudes-type ;
3. Déterminer l'incertitude-type composée ;
4. Déterminer l'incertitude élargie.

A/ Inventaire des sources d'incertitudes – "Méthode des 5 M"

Lors d'un mesurage, on considère que cinq facteurs peuvent être sources d'incertitudes :

- **Moyen** : instrument de mesure, verrerie, ...
- **Méthode** : si l'opérateur introduit des biais au cours du mesurage. Cela ne concerne pas l'utilisation incorrecte de la verrerie.
- **Matière** : impuretés ou interférants dans les réactifs ;
- **Milieu** : conditions environnementales (température, pression, hygrométrie, ...) ;
- **Main d'œuvre** : erreurs de répétabilité.

Exercice n° 3 – Un simple titrage colorimétrique

Identifier l'ensemble des sources d'incertitudes existant lors de la réalisation d'un titrage colorimétrique.

B/ Évaluation des incertitudes-type**Définition**

Incertitude-type : incertitude du résultat d'un mesurage exprimée sous la forme d'un écart-type.

En fonction de la mesure, on peut évaluer les incertitudes-type selon une approche **statistique** (de type A) ou **probabiliste** (de type B).

1) Incertitudes de type A

Si les résultats de la mesure conduisent à plusieurs valeurs mesurées obtenues indépendamment, il est possible de suivre une approche statistique.

Théorème central limite

Une somme de variables aléatoires et indépendantes converge vers une loi normale, c'est-à-dire une distribution gaussienne.

Si l'on considère que les erreurs associées à la mesure sont uniquement aléatoires, on peut utiliser ce théorème pour évaluer l'incertitude-type sur la valeur mesurée. La valeur mesurée retenue pour la mesurande x est alors la moyenne de l'échantillon \bar{x} et l'incertitude-type s'exprime :

$$u(x) = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \times \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

où σ est l'écart-type de la distribution et N le nombre de mesurages.

Remarque Lorsque l'on effectue une mesure unique et que l'on a accès à la distribution des valeurs mesurées déjà obtenues par une précédente mesure, l'incertitude-type associée à la mesure est l'écart-type de l'ancienne distribution.

2) Incertitudes de type B

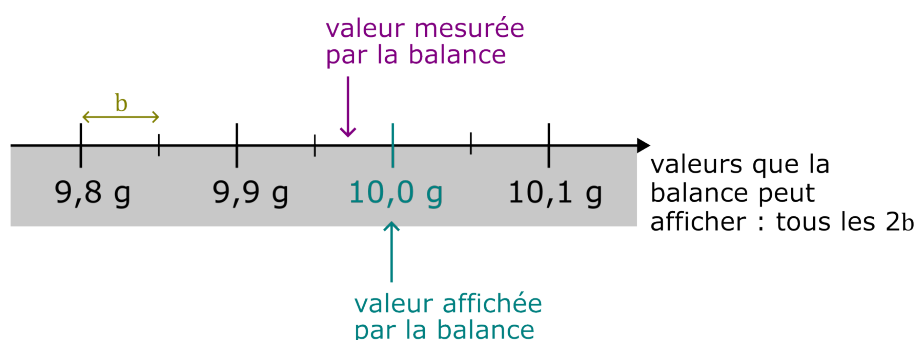
Les sources d'incertitudes ne pouvant être évaluées statistiquement suivent une loi de probabilité qui peut généralement être normale, triangulaire ou rectangulaire.

Incertitudes-type liées aux moyens et à la matière Le fabricant fournit un certificat d'étalement qui peut indiquer :

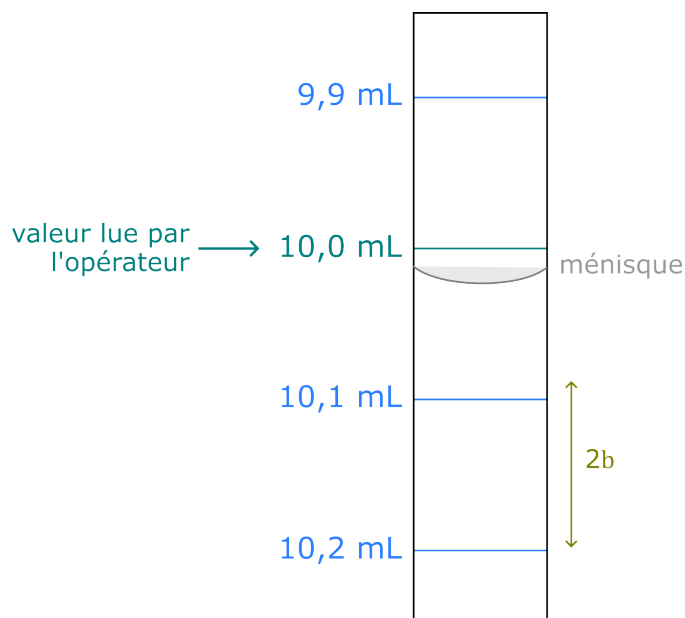
- une **tolérance** ou une **erreur maximale tolérée (EMT)** qui correspondent à un intervalle de confiance à presque 100 %. Cela se retrouve sous la forme $\pm a$, avec a l'EMT dans le certificat d'étalonnage. La loi de distribution est triangulaire ;
- une **incertitude** exprimée à partir d'un à trois écarts-type σ . On suppose que la loi de distribution est normale donc l'incertitude-type est égale à un écart-type.

Incertitudes-type liées à la main d'œuvre En chimie, on considérera que la seule source d'incertitude liée à la main d'œuvre est la lecture, et parfois le temps de réaction.

- Lorsqu'il faut lire une valeur sur un cadran numérique, la valeur réellement mesurée par la balance est tronquée à cause de l'affichage des digits. On considérera donc que la valeur mesurée suit une loi de distribution uniforme autour des valeurs pouvant être affichées.



- Lorsqu'il faut lire un volume sur une verrerie graduée, par exemple une burette, on considérera une loi de distribution uniforme entre les deux graduations (éventuellement triangulaire si le ménisque est très proche d'une graduation).



Incertitudes-type liées au milieu La seule composante du milieu que l'on prend en compte dans le traitement des incertitudes en chimie est la température. La verrerie volumétrique étant étalonnée à 20 °C, si la température du laboratoire où la mesure est effectuée est différente, la dilatation du liquide change le volume prélevé.

L'écart de volume correspondant s'exprime :

$$b = \beta \times V \times |\Delta T| \quad (3)$$

où β est le coefficient de dilatation thermique ($2,1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour l'eau), V le volume de liquide mesuré et $|\Delta T|$ l'écart de température absolu par rapport à 20°C .

On suppose que la loi de distribution associée à cette erreur est rectangulaire donc l'incertitude-type associée vaut :

$$u(V) = \frac{b}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

Remarque On ne considère pas la dilatation du verre, ni du plastique.

| Loi de distribution | Triangulaire | Normale | Rectangulaire |
|-----------------------------|--|---|--|
| Source d'incertitude | Verrerie volumétrique (jaugée et graduée). | Concentration d'une solution commerciale. | Lecture sur un cadran numérique. Lecture sur une verrerie graduée. Dilatation thermique. |
| Incetitude-type | $u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$ | $u(x) = \sigma$ | $u(x) = \frac{b}{\sqrt{3}}$ |

Tableau 1 – Lois de distribution associées aux verreries et appareils de mesure classiques au laboratoire.

Exercice n° 4 – Un simple pipetage

Des agrégatifs réalisent un pipetage de 10 mL d'eau distillée. Le laboratoire est à une température de 25°C . Ils utilisent (correctement) la pipette jaugée de 10 mL (classe A/Blaubrand, $\pm 0,02 \text{ mL}$).

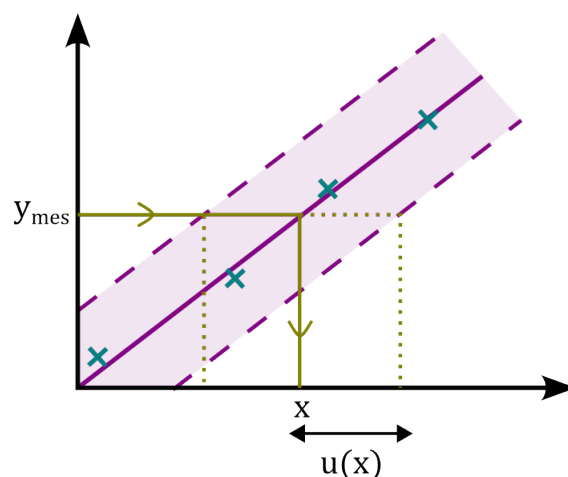
1. Indiquer l'ensemble des sources d'incertitudes à considérer.
2. Evaluer les incertitudes-type.

Incetitudes-type liées à la méthode Dans ce paragraphe, on se focalisera sur les méthodes d'analyse graphique.

- **Droite d'étalonnage** : si l'on cherche à déterminer une valeur de concentration, l'incertitude-type sur la concentration correspond au plus grand écart entre la droite d'étalonnage et l'intervalle de confiance à 95 %.

Remarques Pour faire apparaître les intervalles de confiance d'une modélisation sur Regressi, allez dans l'onglet Modélisation, puis dans Options sélectionner Options de modélisation et cocher la case Affichage intervalle de confiance à 95 %.

La méthode des ajouts dosés est plus précise que l'établissement d'une droite d'étalonnage. Elle permet de plus de prendre en compte la présence d'interférants dans le produit à doser, notamment s'il s'agit d'un produit du quotidien.

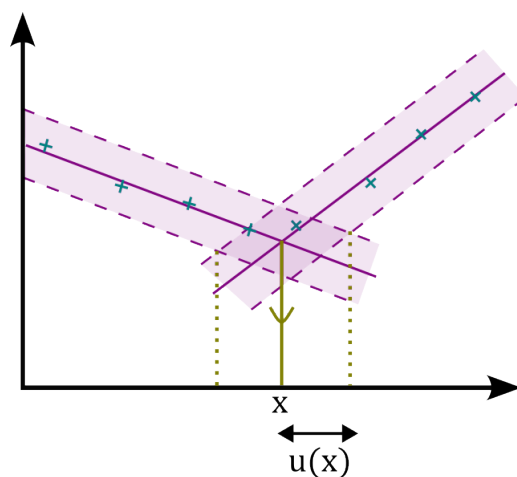


 **Exercice n° 5 – Dosage spectrophotométrique du bleu brillant dans le curaço**

Les données permettant de tracer la droite d'étalonnage d'absorbance dans le cas du dosage du bleu brillant dans le curaço sont disponibles dans le fichier Dosage_etalonnage.rw3.

Déterminer la concentration en bleu brillant dans la prise d'essai (ainsi que l'incertitude sur celle-ci), sachant que l'absorbance de la solution vaut $A_{mes} = 0,58$.

- **Titrage conductimétrique** : le volume de fin de titrage d'une courbe de titrage conductimétrique correspond à l'intersection de deux portions de droite. L'incertitude-type associée correspond au plus grand écart entre l'intersection des droites de modélisation et l'intersection des intervalles de confiance à 95 %.



Remarque Pour modéliser chaque portion de droite avec Regressi, il faut écrire deux équations dans l'onglet modélisation. Vous pouvez ensuite changer les bornes de chaque équation dans l'onglet correspondant.

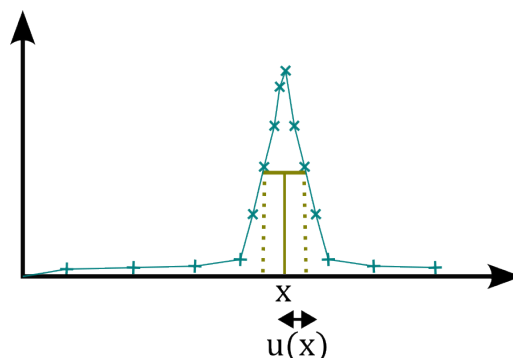
 **Exercice n° 6 – Titrage conductimétrique d'un sérum physiologique**

Les données du titrage conductimétrique de l'acide éthanoïque par la soude avec un volume de 20,0 mL pour la prise d'essai sont disponibles dans le fichier Do-

sage_conducti.rw3.

1. Tracer la conductivité corrigée en fonction du volume de solution versé.
2. Déterminer le volume de fin de titrage ainsi que l'incertitude sur celui-ci.

- **Titrages potentiométriques** : le volume de fin de titrage correspond au point d'inflexion du saut de potentiel. Pour déterminer l'incertitude-type associée, on trace la dérivée première du potentiel en fonction du volume versé. On obtient une courbe en forme de pic de largeur non nulle. L'incertitude-type correspond à la demi-largeur à mi-hauteur de la courbe dérivée. Le volume de fin de titrage se situe au centre de l'intervalle.



Remarque Je vous conseille de relier les points expérimentaux pour cette méthode afin de mieux tracer la largeur à mi-hauteur.

Exercice n° 7 – Titrage pH-métrique d'un vinaigre blanc

Les données permettant de tracer les courbes de titrage pH-métrique sont disponibles dans les fichiers Dosage_pH.rw3 et Dosage_pH_bis.rw3.

1. Tracer les courbes de titrage pour les deux séries de données et les dérivées premières associées.
2. Déterminer le volume de fin de titrage ainsi que l'incertitude sur celui-ci pour les deux séries de données.

Remarque Il existe d'autres techniques pour déterminer le volume de fin de titrage en pH-métrie (tangente, dérivée seconde). Cependant, il n'y a pas de méthode systématique d'évaluation de l'incertitude-type pour celles-ci.

C/ Composition et propagation des incertitudes-type

Composition des incertitudes-type pour un même mesurande Soit u_c l'incertitude-type composée associée au mesurande x , son expression est :

$$u_c = \sqrt{\sum_i u_i(x)^2} \quad (5)$$

avec $u_i(x)$ l'ensemble des incertitudes-type associées à x .

 **Exercice n° 8 – Un simple pipetage**

Des agrégatifs réalisent un pipetage de 10 mL d'eau distillée. Le laboratoire est à une température de 25 °C. Ils utilisent (correctement) la pipette jaugée de 10 mL (classe A/Blaubrand, $\pm 0,02$ mL).

1. Calculer la valeur de l'incertitude-type composée.
2. Y a-t-il des incertitudes-type que l'on aurait pu négliger pour le calcul ?

Propagation des incertitudes-type pour une grandeur fonction de plusieurs mesurandes

On distingue le cas des sommes et des différences :

| | Expression de x | Expression de l'incertitude-type composée |
|----------------|----------------------------|---|
| Somme | $x = A + B - C$ | $u_c = \sqrt{u(A)^2 + u(B)^2 + u(C)^2}$ |
| Produit | $x = \frac{A \times B}{C}$ | $u_c = x \times \sqrt{\left(\frac{u(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{u(B)}{B}\right)^2 + \left(\frac{u(C)}{C}\right)^2}$ |

Tableau 2 – Formules de propagation des incertitudes.

Remarque On appelle la grandeur $\frac{u(x)}{x}$ **incertitude relative**.

 **Exercice n° 9 – Une simple dilution**

Des agrégatifs réalisent une dilution par 20 d'une solution d'acide chlorhydrique. Le laboratoire est à une température de 25 °C. Ils utilisent (correctement) le matériel suivant :

- solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (incertitude relative de 0,2 % correspondant à deux écarts-type) ;
- pipette jaugée de 10 mL (classe A/Blaubrand, $\pm 0,02$ mL) ;
- fiole jaugée de 200 mL (classe B/Silberbrand, $\pm 0,25$ mL).

On cherche à déterminer la concentration de la solution fille d'acide chlorhydrique ainsi que sa précision.

1. Indiquer l'ensemble des sources d'incertitudes à considérer.
2. Évaluer les incertitudes-type.
3. Calculer la valeur de l'incertitude-type composée.
4. Y a-t-il des incertitudes-type que l'on aurait pu négliger pour le calcul ?

Remarque Au laboratoire, on distingue les verreries de classe A (Blaubrand) et de classe B (Silberbrand). Les premières sont beaucoup plus précises que les secondes. Privilégiez donc celles-ci pour vos mesures de chimie analytique.

D/ Élargissement et écriture du résultat final

1) Incertitude élargie

Définition

Incertitude élargie : grandeur définissant un intervalle, autour du résultat d'un mesurage, dont on puisse s'attendre à ce qu'il comprenne une fraction élevée de la distribution des valeurs qui pourraient être attribuées raisonnablement au mesurande.

L'élargissement de l'incertitude-type composée permet de définir un intervalle auquel correspond un niveau de confiance, probabilité que le résultat de la mesure se trouve dans l'intervalle.

Incertitudes de type A On ne peut pas considérer que la distribution des valeurs mesurées est une loi normale. Il s'agit plutôt d'une loi de Student. Le facteur d'élargissement dépend du niveau de confiance mais aussi du nombre de degrés de liberté associés à la mesure (pour N mesurages, on prend $N - 1$ degrés de liberté).

 **Table de Student**

En chimie, on prend généralement un niveau de confiance à 95 %.

 **Exercice n° 10 – Élargissement des incertitudes**

- Lors d'un TP de calorimétrie, un groupe d'agrégatifs a répété 5 mesures indépendantes de la capacité calorifique de l'eau liquide à 298,15 K. Les valeurs suivantes ont été obtenues : 5,10 kJ/kg/K ; 4,23 kJ/kg/K ; 3,75 kJ/kg/K ; 4,56 kJ/kg/K ; 3,98 kJ/kg/K.
Déterminer l'incertitude élargie pour cette série de mesures (niveau de confiance à 95 %).
- Lors d'un TP de mécanique, ce même groupe d'agrégatifs a obtenu 106 valeurs indépendantes. Elles sont disponibles dans le fichier `donnees_chute_libre.txt`.
Déterminer l'incertitude élargie pour cette série de mesures (niveau de confiance à 95 %).

Incertitudes de type B On peut considérer que les valeurs mesurées suivent une loi normale d'écart-type égal à l'incertitude-type composée u_c . L'incertitude élargie s'exprime :

$$U = k \times u_c \quad (6)$$

où k est le **facteur d'élargissement**. Si la grandeur x que l'on cherche à mesurer suit une loi normale, on a :

| Niveau de confiance | 68,2 % | 95,5 % | 99,7 % |
|---------------------|--------|--------|--------|
| k | 1 | 2 | 3 |

Tableau 3 – Correspondance entre facteur d'élargissement et niveau de confiance pour une loi normale.

 Il n'est plus exigible d'étendre les incertitudes en CPGE.

2) Écriture du résultat

Le résultat d'une mesure doit être écrit sous la forme $x = \bar{x} \pm U(x)$, sans oublier les unités et le niveau de confiance.

Si jusqu'à présent la question ne s'est pas posée (et ne doit pas se poser), le résultat de la mesure doit être écrit avec le bon nombre de **chiffres significatifs**. Celui-ci est donné par l'incertitude élargie, qui doit être écrite avec deux chiffres significatifs (parfois 1). On tronque alors les décimales du résultat (ou on ajoute des zéros à droite) pour que les mantisses soient de même longueur.

Exemple Il ne faut pas écrire $c = 4,324 \pm 0,503$ kJ/kg/K (95 %), ni $c = 4,3 \pm 0,50$ kJ/kg/K (95 %) ou $c = 4,320 \pm 0,50$ kJ/kg/K (95 %), mais $c = 4,32 \pm 0,50$ kJ/kg/K (95 %).

Exercice n° 11 – Une belle dilution

Des agrégatifs réalisent une dilution par 20 d'une solution d'acide chlorhydrique. Le laboratoire est à une température de 25 °C. Ils utilisent (correctement) le matériel suivant :

- solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol·L⁻¹ (incertitude relative de 0,2 % correspondant à deux écarts-type) ;
- pipette jaugée de 10 mL (classe A/Blaubrand, ± 0,02 mL) ;
- fiole jaugée de 200 mL (classe B/Silberbrand, ± 0,25 mL).

1. Écrire la valeur de la concentration de la solution fille, avec l'incertitude associée.
2. Répéter la méthode en utilisant le logiciel GUM_MC.

III - Utilisation de la modélisation – Méthode Monte-Carlo

Depuis la réforme de 2021, une compétence numérique exigible en CPGE est l'écriture de scripts pour évaluer la variabilité d'une grandeur composée et les incertitudes-types sur les paramètres d'un modèle de régression linéaire.

A/ Application à la détermination d'une incertitude-type composée

Un code Python mis en ligne sur le site de l'académie d'Aix-Marseille

Dans la méthode de Monte-Carlo, on propage les lois de probabilité des variables aléatoires (sources d'incertitudes) plutôt que les variances comme dans la méthode GUM. Cela permet de mieux prendre en compte la variabilité de la mesure : on crée virtuellement un échantillon de taille suffisamment grande pour chaque variable aléatoire puis on combine les distributions pour obtenir l'incertitude-type composée. L'avantage de cette méthode est que l'on peut obtenir l'incertitude élargie même si la distribution finale n'est pas normale.

Méthode – Déterminer une incertitude-type composée

1. Inventorier l'ensemble des sources d'incertitudes ;
2. Déterminer la distribution de chaque source d'incertitude ;
3. Créer l'échantillon des valeurs du mesurande par tirage au sort des valeurs de chaque

grandeur le constituant ;

4. Calculer la moyenne et l'écart-type de l'échantillon.

L'incertitude-type composée est alors égale à l'écart-type calculé. Pour élargir l'incertitude, il suffit de prendre deux écarts-types.

Exercice n° 12 – La méthode Monte-Carlo appliquée à la dilution

Des agrégatifs réalisent une dilution par 20 d'une solution d'acide chlorhydrique. Le laboratoire est à une température de 20 °C. Ils utilisent (correctement) le matériel suivant :

- solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (incertitude relative de 0,2 % correspondant à deux écarts-type) ;
- pipette jaugée de 10 mL (classe A/Blaubrand, $\pm 0,02 \text{ mL}$) ;
- fiole jaugée de 200 mL (classe B/Silberbrand, $\pm 0,25 \text{ mL}$).

A l'aide du script Python Monte-Carlo_incertainitudes.py disponible sur Moodle, écrire la valeur de la concentration de la solution fille, avec l'incertitude associée.

B/ Application à une régression linéaire

La méthode Monte-Carlo permet d'obtenir les incertitudes-type associées à une régression-linéaire pour chaque coefficient en simulant un grand nombre de séries de points et donc de régressions linéaires.

Méthode – Déterminer les incertitudes associées à une régression linéaire

1. Acquérir les points expérimentaux qui seront modélisés par une droite ;
2. Déterminer pour chaque point la distribution des incertitudes en abscisses et en ordonnées ;
3. Réaliser un grand nombre de régressions linéaires pour des séries de points tirés au sort ;
4. Calculer la moyenne et l'écart-type de l'échantillon.

Exercice n° 13 – Dosage spectrophotométrique du bleu brillant dans le curacao

A l'aide du script Python Monte-Carlo_regression.py et du fichier regression.csv, déterminer la valeur du coefficient d'absorption molaire du bleu brillant ainsi que l'incertitude élargie associée.

IV - Acceptation du résultat de la mesure

A/ Etude de la fidélité

Lorsque la mesure conduit à l'acquisition d'un échantillon de valeurs, on peut s'attendre à ce que certaines soit aberrantes, correspondant à un défaut de fidélité (non répétabilité ou non reproductibilité).

Définitions

Fidélité : étroitesse de l'accord entre les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même objet ou d'objets similaires.

Répétabilité : fidélité de mesures ayant suivies la même procédure, réalisées par le même opérateur, avec le même système (équipement), au même lieu (laboratoire) pendant une courte période de temps. Les objets peuvent être changés à condition qu'ils soient similaires.

Reproductibilité : fidélité de mesures ayant suivies la même procédure, mais dont l'une des conditions suivantes est différente : opérateur, système, conditions et/ou temporalité. Les objets peuvent être changés à condition qu'ils soient similaires.

Pour déterminer s'il existe des valeurs aberrantes dans l'échantillon, on peut utiliser le test de Grubbs à condition qu'il soit suffisamment grand (au moins 20 valeurs).

Définition

Test de Grubbs :

$$G_{max} = \frac{x_{max} - \bar{x}}{\sigma} ; G_{min} = \frac{\bar{x} - x_{min}}{\sigma} \quad (7)$$

où x_{min} est la valeur mesurée minimale de l'échantillon, x_{max} la valeur mesurée maximale, \bar{x} la valeur moyenne et σ l'écart-type de la distribution.

On peut retenir le critère $G_{max} < 3$ et $G_{min} < 3$ pour limiter le risque de rejeter une valeur non aberrante (inférieure à 1 %). S'il existe une valeur aberrante, elle est supprimée et le test est reconduit jusqu'à ce qu'il soit positif.

Exercice n° 14 – TP de mécanique

Lors d'un TP de mécanique, un groupe d'agrégatifs réalise 106 valeurs de temps de chute. A l'aide du code Python Grubbs_chute.py, indiquer les éventuelles valeurs aberrantes.

B/ Étude de la justesse

Une fois la mesure effectuée et l'évaluation des incertitudes faite, l'opérateur doit se demander si sa mesure est acceptable.

Définition

Justesse : étroitesse de l'accord entre la moyenne d'un nombre infini de valeurs mesurées répétées et une valeur de référence.

Pour cela, deux outils sont introduits : le z-score pour le lycée et l'écart normalisé pour le supérieur.

1) *z-score***Définition**

z-score :

$$z = \frac{|\bar{x} - x_{ref}|}{u(x)} \quad (8)$$

où \bar{x} est la valeur mesurée retenue, x_{ref} la valeur de référence pour le mesurande et $u(x)$ l'incertitude-type (non élargie) sur la mesure de x .

Le z-score doit être comparé à 2. En effet, si la variable x suit une loi normale, $u(x)$ est égal à l'écart-type de la distribution donc il y a 95 % de chance que l'écart $|\bar{x} - x_{ref}|$ soit inférieur à 2. Si ce n'est pas le cas, le protocole de mesure peut être remis en cause, des biais ont pu être introduits, ou une source d'incertitudes a pu être oubliée ou mal estimée.

 **Exercice n° 15 – TP de calorimétrie**

Lors d'un TP de calorimétrie, un groupe d'agrégatifs a répété 5 mesures indépendantes de la capacité calorifique de l'eau liquide à 298,15 K. Les valeurs suivantes ont été obtenues : 5,10 kJ/kg/K ; 4,23 kJ/kg/K ; 3,75 kJ/kg/K ; 4,56 kJ/kg/K ; 3,98 kJ/kg/K.

La valeur tabulée pour la capacité calorifique de l'eau liquide à 298,15 K est 4,185 kJ/kg/K. Calculer le z-score.

2) *Écart normalisé***Définition**

Écart normalisé :

$$E_n = \frac{|\bar{x} - x_{ref}|}{\sqrt{U(x)^2 + U_{ref}^2}} \quad (9)$$

où $U(x)$ l'incertitude élargie sur la mesure de x et U_{ref} l'incertitude élargie sur la valeur de référence.

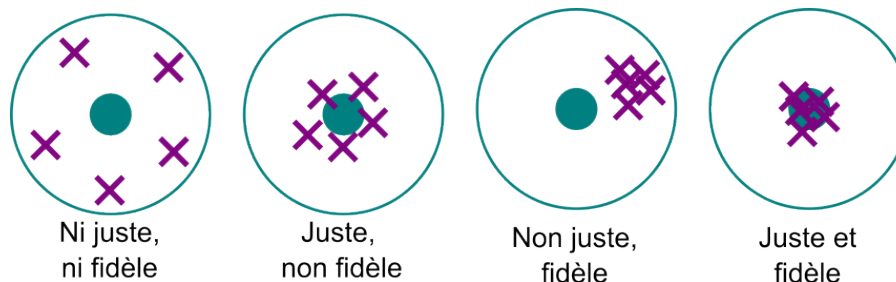
L'écart normalisé doit être comparé à 1 car on considère cette fois des incertitudes élargies.

 **Exercice n° 16 – Dosage de l'acide citrique dans une citronnade**

L'acide citrique d'une citronnade est titré par une solution de soude avec un suivi pH-métrique et un suivi conductimétrique. La première méthode donne une concentration en masse égale à $51,9 \pm 0,4$ g/L (95 %) et la seconde 54 ± 2 g/L (95 %).

Déterminer si les deux mesures sont compatibles.

Pour conclure, un petit schéma bilan :



C/ Régression linéaire

1) Coefficient de corrélation

La grandeur la plus fréquemment considérée pour valider un modèle affine est le **coefficient de corrélation** r . Il permet de quantifier à quel point les points expérimentaux sont proches du modèle : si r^2 est proche de 1, les points sont très proches de la droite ; si r^2 est proche de 0, ils en sont très éloignés.

Cependant, il ne suffit pas à valider un modèle linéaire, en témoigne l'exemple du Quartet d'Anscombe (figures 1 et 2) : les quatre courbes sont modélisées par des régressions linéaires de même coefficient de corrélation. Pourtant, seules deux courbes peuvent être modélisées par une fonction affine, et un seul modèle est acceptable au vu des points expérimentaux. La première validation d'un modèle linéaire reste donc l'observation directe du tracé des points expérimentaux !

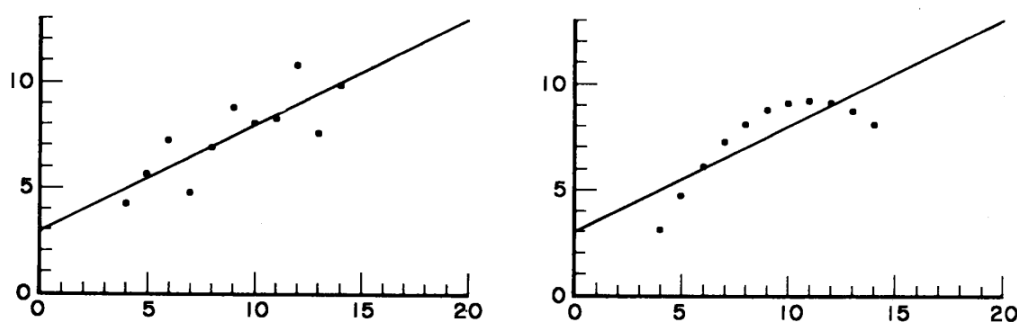


Figure 1 – Quartet d'Anscombe, sous-figure 1

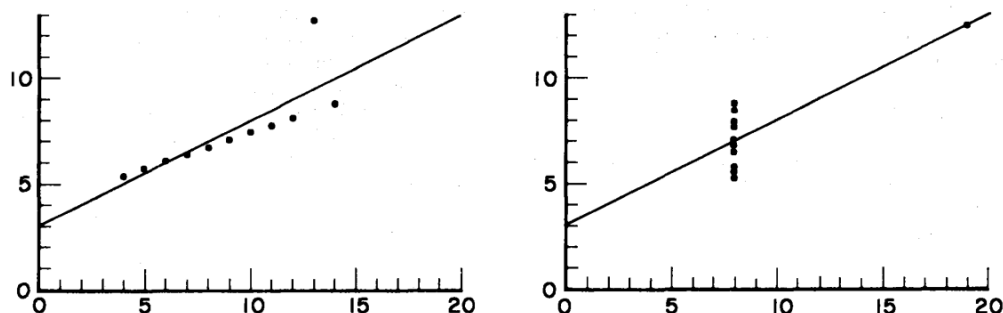
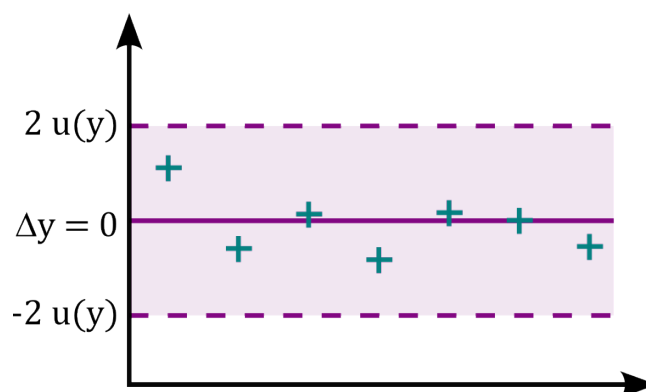


Figure 2 – Quartet d'Anscombe, sous-figure 2 (Source : *The American Statistician*. 1973, 27(1), 17–21.)

2) Résidus

La représentation des résidus, écarts en ordonnées entre le point expérimental et le modèle, peut aider à l'acceptation d'un modèle linéaire. Il faut alors qu'il y ait distribution aléatoire des résidus de part et d'autre de l'axe $\Delta y = 0$. De plus, il faut qu'une majorité des résidus se trouvent dans l'intervalle $[-2u(y_i); 2u(y_i)]$.



Exercice n° 17 – Dosage spectrophotométrique du bleu brillant dans le curaçao

Dans cet exercice, on utilise le script Python `regression_residus.py` et les fichiers `regression.csv` et `regression2.csv`.

1. Calculer le coefficient de corrélation pour les deux séries de données.
2. Indiquer si le modèle linéaire est acceptable pour les deux mesures.

3) Test du χ^2

Une autre grandeur peut être calculée pour valider ou non un modèle linéaire. Son usage est préconisé en métrologie, mais il n'apparaît pas dans les programmes officiels du secondaire ou de CPGE.

Définition

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(y_i - y_i^{mod})^2}{u_i(y)^2} \quad (10)$$

où y_i est l'ordonnée du point expérimental n° i , y_i^{mod} la valeur d'ordonnées correspondante sur le modèle et $u(y_i)$ l'incertitude-type sur l'ordonnée de y_i .

Remarque Le χ^2 peut être assimilé à une somme quadratique d'écart normalisés.

On retrouve souvent l'expression du χ^2 réduit :

$$\chi_{red}^2 = \frac{\chi^2}{N - p} \quad (11)$$

où N est le nombre de points expérimentaux et p est le nombre de paramètres de la régression qui diminuent le nombre de degrés de liberté. Ici, $p = 2$ car il faut considérer le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine.

χ_{red}^2 doit être comparé à 1 : s'il est inférieur, le modèle linéaire est validé ; s'il est supérieur, le modèle est invalidé ou l'incertitude-type sur les y_i a été sous-estimée.

Remarque χ_{red}^2 est noté Chi2/(N-p) dans le logiciel Régressi.

 **Exercice n° 18 – Dosage spectrophotométrique du bleu brillant dans le curaçao**

1. Avec le logiciel de votre choix, calculer le χ^2 pour les deux séries de données.
2. Indiquer si le modèle linéaire est acceptable pour les deux mesures.

Exercices supplémentaires

 **Exercice n° 19 – Suivi cinétique de décoloration de l'érythrosine B**

L'érythrosine B est un colorant largement utilisé dans l'industrie agroalimentaire. La réaction de l'érythrosine B avec l'eau de Javel peut être suivie par spectrophotométrie UV-visible. Le fichier Suivi_cinétique.rw3 regroupe les données expérimentales obtenues dans le cas où l'eau de Javel est en large excès par rapport à l'érythrosine B.

1. Quelle approximation peut-on appliquer ici ?
2. Déterminer l'ordre partiel associé à l'érythrosine B.
3. Exploiter les résultats de l'étude pour obtenir la valeur d'une grandeur cinétique.

 **Exercice n° 20 – Méthode de Gran**

La méthode de Gran permet d'obtenir une fonction affine à partir de la courbe d'un titrage pH-métrique. On souhaite comparer les résultats obtenus par cette méthode aux résultats obtenus dans l'exercice 7.

1. Établir la relation $V \times 10^{-pH} = f(V)$.
2. Quelle valeur particulière admet la courbe $V \times 10^{-pH} = f(V)$ à l'équivalence ?
3. Déterminer les valeurs de volumes de fin de titrage, avec incertitudes, pour les deux fichiers Régressi par cette méthode.
4. Comparer ces résultats avec ceux obtenus à l'exercice 7.