Annexes

Christophe Boisseleau & Jean-Christophe Pelhate

Formation inter-académique – Académies de Versailles & Créteil

2015-2016

Plan de la présentation

Plan de la présentation

- Considérons 6 mesures de période d'un pendule : 3,8 s; 3,5 s; 3,9 s; 3,9 s; 3,4 s; 1,8 s
- Moyenne : $\overline{x} = 3{,}4\,\text{s}$
- Écart-type expérimental : $s_x = 0{,}8\,\text{s}$

Peut-on tenter de quantifier de combien la valeur 1,8 s est "anormale" ?

- La valeur suspecte 1,8 s est éloignée de la moyenne de 1,6 s (soit 2σ)
- Si on fait l'hypothèse que nos mesures suivent une loi normale centrée sur $\overline{x} =$ 3,4 s et de largeur caractéristique $s_x =$ 0,8 s, on peut calculer la probabilité d'obtenir des mesures qui diffèrent par au moins 2σ de la moyenne.
  - $Prob($en dehors de $2\sigma) = 1 - Prob($à l'interieur des $2\sigma) = 1 - 0,95 = 0,05$
  - On peut espérer que 1 mesure sur 20 sera distante distante d'au moins 1,6 s de la moyenne
  - On a aucune raison de la rejetée.... sauf que l'on a que 6 mesures d'effectuées...

- Le nombre de mesures au moins aussi éloignée de 3,4 s que 1,8 s est en fait :
  - (nombre de valeurs aussi éloignée que 1,8 s)=(nombre de mesures) $\times Prob($en dehors de $2\sigma) = 6 \times 0,05 = 0,3$

Critère de Chauvenet

1. Soit N mesures, $x_1, \ldots, x_N$, de x. On calcule $\overline{x}$ et s_x.
2. Si une des mesures (notée x_{sus}) semble beaucoup différer de $\overline{x}$, alors, on calcule :
$$t_{sus} = \frac{|x_{sus} - \overline{x}|}{s_x}$$
3. Grace aux tables (ou avec Excel), on calcule $Prob(\text{en dehors de } t_{sus}\sigma)$
4. On calcule :
$n =$ (nombre de valeur au moins aussi éloigné que x_{sus})
$n = N \times Prob(\text{en dehors de } t_{sus}\sigma)$
5. Si n est plus petit que 1/2, d'après le critère de Chauvenet, on peut rejeter x_{sus}
6. On recalcule $\overline{x}$ et s_x.

Exemple

- On fait 10 mesures d'une longueur x dont voici les résultats (en mm)
  - 46, 48, 44, 38, 45, 47, 58, 44, 45, 43
- Peut-on rejeter la valeur 58 ?
- On a $\overline{x} = 45{,}8\,\text{mm}$ et $s_x = 5{,}1\,\text{mm}$
- $t_{sus} = \dfrac{x_{sus} - \overline{x}}{s_x} = \dfrac{58 - 45,8}{5,1} = 2,4$
- $Prob(\text{en dehors de } 2,4\sigma) = 0,016$
- Pour 10 mesures, on peut s'attendre à avoir 0,16 mesure au moins aussi éloignée que 58.
- 0,16 $<$ 0,5, d'après le critère de Chauvenet, on peut rejeter la valeur 58.
- On a la nouvelle moyenne $\overline{x} = 44,4$ et le nouvel ecart-type de la moyenne $s_x = 2,9$

Plan de la présentation

Verrerie jaugée

- Les incertitudes sur la verrerie jaugée ont principalement trois sources :
  - une incertitude liée à la tolérance indiquée par le constructeur. Exemple : pour une pipette de 25 mL de classe A, $\pm 0,03\ mL$ soit $u_{tol} = \dfrac{0,03}{\sqrt{3}} = 0,0173...\ mL$.
  - une incertitude sur la répétabilité de la pipette (instrument et expérimentateur). Il faudrait prélever des volumes plusieurs fois (typiquement 10 fois) pour évaluer la répétabilité de la pipette. Prendre la moitié de la tolérance semble une approximation correcte même si elle a tendance à surestimée cette incertitude (sauf petits volumes).
    $u_{rep} = \dfrac{0,015}{\sqrt{3}} = 0,0086......\ mL$

Verrerie jaugée : pour une mesure unique

- une incertitude liée à la dilatation de l'eau. La température d'un laboratoire est de $(20,0 \pm 4,0)$ °C (AFNOR).
  $V = V_{20}(1 + a(\theta - 20))$ (avec $a = 2,1 \times 10^{-4}$ °C^{-1})
  $V_{20}a(\theta - 20) = \epsilon_{dilatation}$: erreur aléatoire qui représente la variation de V autour de V_{20} lorsque θ varie.
  Si θ varie de $\pm\Delta\theta$ autour de 20°C ce terme varie de
  $u_{V_{dilatation}} = aV_{20}.u_\theta$.
  $u_\theta = \dfrac{4}{\sqrt{3}} = 2,30$°C.
  $u_{V_{dilatation}} = aV_{20}.u_\theta = 2,309.aV_{20} = 0,0121\ mL$
  (distribution rectangulaire).

- Résultat : $u_{pip} = \sqrt{u_{tol}^2 + u_{dilatation}^2 + u_{rep}^2} = 0,0205\ mL$ (quasiment une loi normale).

Verrerie graduée : pour une mesure unique

- Les incertitudes sur la verrerie graduée, il y a les mêmes soures d'incertitudes :
  - une incertitude liée à la tolérance indiquée par le constructeur. Exemple : pour une burette de 25 mL de classe A, $\pm 0,05\ mL$ soit $u_{tol} = \dfrac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,028...\ mL$
  - une incertitude liée à l'ajustage/resolution (double lecture) appelée répétabilité, on estime être capable de diviser en 4 la division. $u_{lec} = \sqrt{2.\left(\dfrac{0,025}{\sqrt{12}}\right)^2} = 0,0102\ldots\ mL$
  - une incertitude liée à la dilatation de l'eau. Pour l'exemple, on prend la burette entièrement vidée : $u_{dilatation} = u_\theta.a.V_{20} = 0,0121\ldots\ mL$
- Résultat : $u_{bur} = \sqrt{u_{tol}^2 + u_{rep}^2 + u_{dilatation}^2} = 0,0329$ mL (quasiment une loi normale)

Dosage colorimétrique d'un acide fort par une base forte

- Principe
  - On titre de l'acide chlorhydrique de concentration C_a inconnue par de l'hydroxyde de sodium de concentration connue C_b.
  - On prend un volume $V_a = 10$ mL de prise d'essai de la solution acide. On effectue le titrage 9 fois.
  - On utilise pour déterminer le volume à l'équivalence V_E du BBT.

Préparation de la solution d'hydroxyde de sodium

- On pèse une masse $m = 4,04$g d'hydroxyde de sodium sur une balance au 1/100e avec une tolérance $\pm 0,01$ g soit $u_m = \dfrac{0,01}{\sqrt{3}} = 0,00577\ldots$ g

- On utilise une fiole de volume $V = 1$ L
  - la tolérance est $\pm$ 0,4 mL : $u_{tol} = \dfrac{0,4}{\sqrt{3}} = 0,2309\ldots$ mL.
  - pour la répétabilité, on peut prendre la moitié de la valeur de la tolérance $\pm 0,2$ mL : $u_{rep} = \dfrac{0,2}{\sqrt{3}} = 0,1154\ldots$ mL.
  - pour la dilatation du volume de la solution
    $u_{V_{dilatation}} = aV_{20}u_{\theta}$.
    $u_{V_{dilatation}} = 2,1 \times 10^{-4} \times 10000 \times \dfrac{4}{\sqrt{3}} = 0,4849\ldots$ mL
  - $u_V = \sqrt{u_{tol}^2 + u_{rep}^2 + u_{dilatation}^2} = 0,549\ldots$ mL

- Meilleur estimateur de C_b :

$$\hat{C}_b = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{\frac{4{,}04}{40{,}1}}{1} = 0,100748\ldots \text{ mol/L}$$

- Incertitude-type :

$$u_{C_b} = \hat{C}_b\sqrt{\left(\frac{u_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_V}{V}\right)^2} = 0,000154\ldots \text{ mol/L}$$

Meilleur estimateur de V_E

- Résultats des volumes à l'équivalence V_E (en mL) : 10,42 ; 10,12 ; 10,50 ; 10,41 ; 10,15 ; 10,05 ; 10,07 ; 10,32 ; 10,38.
- Meilleur estimateur de V_E :
  $\bar{V}_E = \sum_{i=1}^{9} \frac{V_{E_i}}{n} = 10,2688\ldots$ mL

Détermination de l'incertitude sur V_E

- estimation de type A :
  - $s_{\bar{V}_E} = \frac{s_{V_E}}{\sqrt{n}} = \frac{0,17135}{\sqrt{9}} = 0,05711\ldots$ mL
- estimation de type B dûe à la burette
  - incertitude dûe à la tolérance de la burette, $\pm$ 0,05 mL
    $u_{tol} = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,028\ldots$ mL
  - incertitude dûe à la dilatation de l'eau :
    $u_{dilatation} = \frac{\Delta V_{dilatation}}{\sqrt{3}} = \frac{0,021}{\sqrt{3}} = 0,01212\ldots$ mL
  - incertitude totale dûe à la burette :
    $u_{bur} = \sqrt{u^2_{dilatation} + u^2_{tol}} = 0,030\ldots$ mL
- incertitude-type de V_E : $u_{V_E} = \sqrt{s^2_{\bar{V}_E} + u^2_{bur}} = 0,0651\ldots$ mL

- Incertitude sur le volume V_A de la prise d'essai :
  - incertitude dûe à la tolérance : pipette jaugée de type A $\pm 0,02$ mL : $u_{tol} = \dfrac{0,02}{\sqrt{3}} = 0,0115\ldots$ mL
  - incertitude dûe à la répétabilité : évaluée dans la répétabilité globale sur V_E
  - incertitude dûe à la dilatation de l'eau : $u_{dilatation} = \dfrac{0,0084}{\sqrt{3}} = 0,004849\ldots$ mL
  - incertitude-type sur V_A : $u_{V_A} = \sqrt{u_{tol}^2 + u_{dilatation}^2} = 0,0124\ldots$ mL

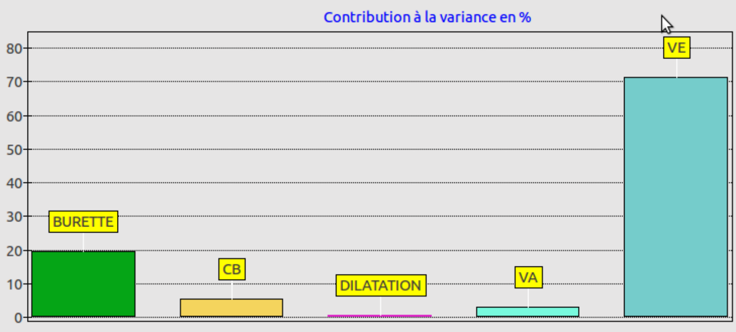
- Meilleur estimateur de C_A :
$\hat{C}_A = \dfrac{\hat{C}_b \bar{V}_E}{V_A} = \dfrac{0,10075 \times 0,01026}{0,010} = 0,1034\ldots$ mol/L
- Incertitude-type :
$u_{C_A} = \hat{C}_A \sqrt{\left(\dfrac{u_{C_b}}{\hat{C}_b}\right)^2 + \left(\dfrac{u_{V_E}}{\bar{V}_E}\right)^2 + \left(\dfrac{u_{V_A}}{V_A}\right)^2} =$
$0,000681\ldots$ mol/L
- On peut écrire :

Écriture du résultat

$$C_A = 0,1034 \pm 0,0015 \text{ mol/L } (\mathrm{t}_{15} = 2,12) \text{ à } 95\%$$

ou

$$C_A = 0,1034 \pm 0,0014 \text{ mol/L (k=2) associé à } 95\%$$



- La source d'incertitude prépondérante est dûe à celle sur V_E.

- Si on ne tient compte que de la variabilité de V_E, on peut simplifier le travail.
- Pour chaque V_E obtenu, on calcule C_A (chaque groupe calcule son C_A).

	A	B	C	D	E
1	VE	CA		CB=	0,10075
2	10,42	0,1049815		VA=	0,01
3	10,12	0,101959			
4	10,5	0,1057875			
5	10,41	0,10488075			
6	10,15	0,10226125			
7	10,05	0,10125375			
8	10,07	0,10145525			
9	10,32	0,103974			
10	10,38	0,1045785			
11					
12					
13	CA=	0,103459056			
14	s_{CA} =	0,00172636			
15	s_{CA} moy=	0,000575453			
16	Coef. Elarg.=	2,306004135			
17	U=	0,001326998			

Écriture du résultat

$$C_A = 0,1034 \pm 0,0014 \text{ mol/L } (\mathrm{t}_8 = 2,12) \text{ à } 95\%$$

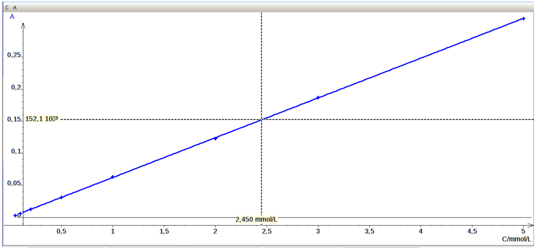
ou

$$C_A = 0,103 \pm 0,002 \text{ mol/L } (\mathrm{t}_8 = 2,12) \text{ à } 95\%$$

Plan de la présentation

Introduction

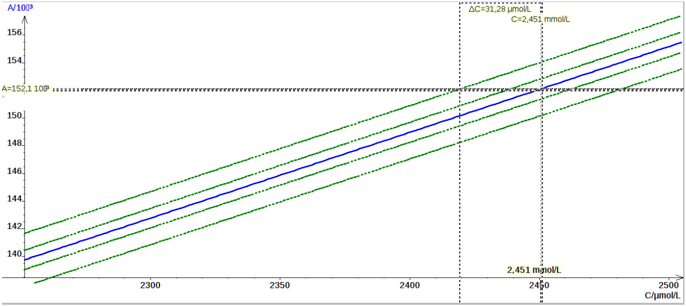
- Lorsque l'on a un dosage par étalonnage, dans le cas d'une mesure de concentration à l'aide de la mesure de l'absorbance, on obtient la situation suivante :



- Comment peut-on déterminer l'incertitude sur la concentration pour la solution dont on cherche la concentration ?

Détermination de l'incertitude

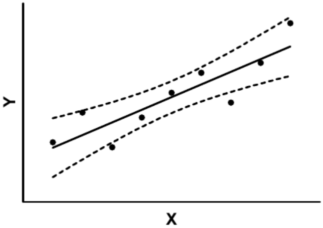
- Il existe un outil statistique donné par Regressi qui est l'enveloppe de prédiction :



- par simple lecture graphique, on obtient : $C = 2,45 \pm 0{,}03\,\text{mmol/L}$ pour un niveau de confiance de 95%

Enveloppe de confiance

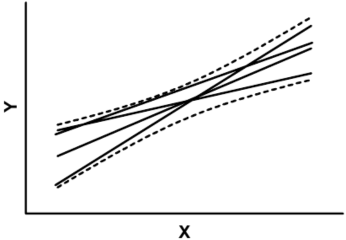
- On a vu qu'il est possible de déterminer un intervalle de confiance à 95% pour la pente et l'ordonnée à l'origine.
- On peut combiner et tracer les deux et obtenir un intervalle de confiance pour la régression elle-même :



- La meilleure droite est en trait plein et l'intervalle de confiance à 95% de la régression linéaire est encadrée par les deux courbes en pointillées.

Enveloppe de confiance (suite)

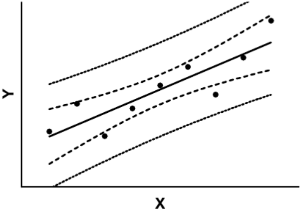
- Les courbes en pointillées représentent les limites de toutes les droites possibles que l'on peut tracer :



- Cela signifie que vous avez 95% des chances d'avoir vos droites de régression entre les deux courbes en pointillées (à condition d'être dans les mêmes conditions expérimentales).
- Cela ne veut absolument pas dire que 95% des points expérimentaux sont dans cet intervalle !

Enveloppe de prédiction

- Pour avoir l'intervalle dans lequel se trouve 95% des mesures expérimentales, il faut tracer les droites de prédiction



- C'est cet intervalle de prédiction que l'on utilise pour déterminer l'incertitude (à 95%) sur une concentration pour un dosage par étalonnage puisque l'on effectue qu'une seule mesure sur le paramètre physique (absorbance ou conductivité, par exemple) de notre échantillon

Justification mathématique

- Écart-type des résidus (écart données/régression linéaire)

$$s_{stat} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

- Écart-type en x pour l'enveloppe de confiance :

$$s_c = \frac{s_{stat}}{a} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{a^2 \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$x_{conf} = x_0 \pm t_{95\%}^{n-2} . s_c$$

- Écart-type en x pour l'enveloppe de prédiction :

$$s_p = \frac{s_{stat}}{a} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{a^2 \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$x_{pred} = x_0 \pm t_{95\%}^{n+1-2} . s_p$$