

Traitement des incertitudes sur le calcul d'une concentration depuis un titrage direct

La semaine dernière, vous avez étudié le titrage direct d'une solution mère de permanganate par une solution de sel de Mohr fabriquée par vos soins après calculs.

Vous avez obtenu une relation à l'équivalence qui lie la concentration de la solution mère étudiée, ma masse de sel de Mohr pesée, les volumes des fioles et pipettes utilisé pour la dilution et le

volume versé à l'équivalence selon :
$$C_{\text{mère}} = \frac{m \times V_{\text{fiole}}}{5 \times V_{\text{pipette}} \times V_{\text{equivalence}}}$$

Traitement de l'ensemble des données obtenues par les deux classes

Dans ce tableau sont regroupés les résultats obtenus par chaque groupe pour la concentration de la solution mère en permanganate :

N° groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Conc. (mol/L)	0,183983	0,187	0,183983	0,18492206	0,1999	0,192	0,2026303	0,23147	0,196087
N° groupe	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Conc. (mol/L)	0,19826680	0,193479	0,21575	0,2	0,19607843	0,21685105	0,1863	0,206	0,19860456

Travail à faire N°1

En utilisant un tableur :

- Déterminer la moyenne de ces valeurs, puis l'incertitude type de cette moyenne.
Nous avons répété 18 fois la même expérience aussi, le calcul de l'incertitude type se fera par l'écart -type divisé par $\sqrt{n}$, n étant le nombre de mesures.
- On conservera 2 chiffres pour l'incertitude puis on fera l'affichage du résultat sous la forme : $C_{\text{mère}} = (\text{valeur} \pm \text{incertitude})$ en mol/L en adaptant le bon nombre de chiffres significatifs.

Détermination de l'incertitude associée à une mesure unique

Comment faire le calcul d'incertitude quand on ne dispose pas d'un ensemble de valeurs obtenues par une répétition de l'expérience mise en jeu.

La composition des incertitudes type

On dispose de la relation littérale qui nous indique les paramètres de variabilité de notre grandeur. C'est à l'expérimentateur d'estimer la variabilité de chaque grandeur x_i intervenant dans la mesure de y . On utilise alors la formule de composition des incertitudes de type produit :

$$\text{Pour } y(x_1, x_2) = a \cdot x_1^\alpha \cdot x_2^\beta \text{ alors } \frac{u(y)}{y} = \sqrt{\left(\alpha \frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\beta \frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2}$$

On appelle : - $\frac{u(y)}{y}$ l'incertitude relative sur la grandeur y et

- $u(y)$ est appelé l'incertitude type ou aussi incertitude absolue.

Incertitude absolue sur les volumes mesurés au laboratoire de chimie :

Nous utilisons une verrerie jaugée qui nous indique la tolérance sur le matériel utilisé. Cela représente la variabilité minimale sur les mesures de volume fait avec une pipette, une fiole...

Dans le cas d'une **mesure unique d'un volume v** , en notant **t la tolérance** et en supposant **une distribution uniforme des valeurs prises dans l'intervalle $[v-t ; v+t]$** , alors **$u(v) = t/\sqrt{3}$** .

Vous trouverez en annexe un tableau des tolérances de la verrerie utilisée au laboratoire.

Incertitudes type composée quelconque : La méthode de Monte-Carlo

Plutôt que d'utiliser une formule plus ou moins complexe dépendant de l'expression littérale de la grandeur mesurée notée y , on peut aussi générer pour chaque variable x_i , des valeurs aléatoires dans l'intervalle $[x_i - u(x_i) ; x_i + u(x_i)]$.

Sous excel, pour générer une valeur aléatoire de la grandeur y dans un intervalle Δ autour de la valeur b , on utilise la formule : $y = b + \Delta \cdot (2 \cdot \text{ALEA}() - 1)$

On cherche $u(y)$ avec $y(x_1, x_2, \dots, x_n)$.

On génère ainsi par un tableur ou par python, un ensemble de valeurs aléatoires de chaque grandeur x_i , puis on calcule les valeurs de y : cela permet le calcul de la valeur moyenne et de l'écart type sur y . Cet écart-type représente alors l'incertitude type sur y notée $u(y)$.

On peut donc afficher notre résultat sous la forme **$y = \text{valeur moyenne de } y \pm u(y)$** en adaptant le bon nombre de chiffres significatifs.

Travail à faire N°2 :

Dans le cas du calcul de la concentration mère de solution de permanganate :

1. Calculer son incertitude type à partir de la formule des compositions.
Faire l’affichage du résultat final obtenu sous la forme $C_{\text{mère}} = \text{valeur calculée} \pm u(C_{\text{mère}})$ en prenant deux chiffres significatifs pour $u(C_{\text{mère}})$ et le nombre de chiffres significatifs adaptés pour la valeur calculée.
2. Utiliser un tableur excel pour appliquer la méthode de Monte-Carlo au calcul de la concentration de la solution mère. Pour chaque grandeur utilisée, $V_{\text{mère}}$, V_{fil} , V_{eq} et m dans la formule de $C_{\text{mère}}$, vous générerez 50 valeurs aléatoires en indiquant clairement l’intervalle utilisé. Attention, vous avez ainsi une distribution uniforme de valeurs dans votre intervalle.

En déduire :

- le calcul de la moyenne de $C_{\text{mère}}$ par la formule =MOYENNE (cellule de départ sélectionnée : cellule d’arrivée sélectionnée).
- Le calcul de l’incertitude-type $u(C_{\text{mère}})$ en calculant l’écart type par la formule =ECARTYPE.PEARSON(cellule de départ sélectionnée : cellule d’arrivée sélectionnée).
- Faire l’affichage du résultat final obtenu sous la forme $C_{\text{mère}} = \text{moyenne} \pm u(C_{\text{mère}})$ en prenant deux chiffres significatifs pour $u(C_{\text{mère}})$ et le nombre de chiffres significatifs adaptés pour la valeur moyenne.

3. **Comparer les résultats obtenus dans les trois cas :** calculs statistiques sur un grand nombre de mesures, calcul avec formule de composition, calcul selon la méthode de Monte-Carlo. Vous pourrez vous aider d’un écart normalisé appelé aussi z-score.
Conclure.

Pour pouvoir comparer deux mesures entre elles, il faut un critère quantitatif pour indiquer si ces deux mesures sont considérées comme compatibles ou incompatibles.

Définition. L’écart normalisé E_N entre deux processus de mesure donnant les valeurs m_1 et m_2 et d’incertitudes types $u(m_1)$ et $u(m_2)$ est défini par

$$E_N = \frac{|m_1 - m_2|}{\sqrt{u(m_1)^2 + u(m_2)^2}} . \quad (1.1)$$

Par convention, on qualifie souvent deux résultats de **compatibles** si leur écart normalisé vérifie la propriété

$$E_N \lesssim 2 .$$

Annexe : Tolérance sur les éléments de verrerie jaugée

PIPETTES GRADUEES	Erreur sur le volume (mL)	
	Classe A	Classe B
Pipettes à un trait		
1 mL	+/- 0,006	+/- 0,010
2 mL	+/- 0,010	+/- 0,020
5 mL	+/- 0,030	+/- 0,050
10 mL	+/- 0,050	+/- 0,10
Pipettes à deux traits		
1 mL	+/- 0,006	+/- 0,010
2 mL	+/- 0,010	+/- 0,020
5 mL	+/- 0,030	+/- 0,050
10 mL	+/- 0,050	+/- 0,10

PIPETTES JAUGEES	Erreur sur le volume (mL)	
	Classe A	Classe B
1 mL	+/- 0,007	+/- 0,015
2 mL	+/- 0,010	+/- 0,020
5 mL	+/- 0,015	+/- 0,030
10 mL	+/- 0,020	+/- 0,040
15 mL	+/- 0,025	+/- 0,050
20 mL ou 25 mL	+/- 0,030	+/- 0,060
50 mL	+/- 0,050	+/- 0,10
100 mL	+/- 0,080	+/- 0,16

FIOLES JAUGEES	Erreur sur le volume (mL)	
	Classe A	Classe B
10 mL	+/- 0,025	
20 ou 25 mL	+/- 0,04	
50 mL	+/- 0,06	+/- 0,15
100 mL	+/- 0,10	+/- 0,20
200 ou 250 mL	+/- 0,15	+/- 0,30
500 mL	+/- 0,25	+/- 0,50
1000 mL	+/- 0,40	+/- 0,80