

Chapitre III : Validation et exploitation numérique de l'étalonnage

Dans toute analyse expérimentale, les mesures obtenues doivent être correctement traitées et interprétées pour être utiles. Une simple lecture des résultats ne suffit pas, il est nécessaire de les analyser afin d'en vérifier la fiabilité et la précision.

Dans ce cadre, la droite d'étalonnage joue un rôle essentiel en permettant de relier les mesures expérimentales aux valeurs recherchées. L'utilisation d'outils informatiques comme R et Python facilite le traitement des données, tandis que les méthodes statistiques permettent d'évaluer les incertitudes et les erreurs.

Ce chapitre présente :

- 1- Construction et vérification de la droite d'étalonnage
- 2- Outils informatiques pour l'analyse des données (R, Python, ...)
- 3- Statistiques appliquées : incertitudes, tests de régression, évaluation des erreurs

1. Construction et vérification de la droite d'étalonnage

A. Définition et rôle de la droite d'étalonnage

En chimie analytique, une courbe d'étalonnage est une représentation graphique qui établit une relation entre la concentration d'une solution et une grandeur physique mesurable, telle que l'absorbance, la conductivité ou l'intensité d'un signal. La droite d'étalonnage constitue l'expression graphique ou mathématique de cette relation, en reliant le signal mesuré par un instrument à la valeur réelle de la grandeur étudiée (concentration, masse ou activité). Elle est généralement décrite par une équation linéaire de type $y=ax+b$. Cette courbe est obtenue en mesurant la grandeur physique pour une série de solutions de concentrations connues, puis en reportant les résultats sur un graphique avec la concentration en abscisse (x) et la grandeur mesurée en ordonnée (y). Elle permet ainsi de déterminer la concentration d'une solution inconnue à partir de la mesure de son signal, tout en offrant la possibilité de convertir les mesures instrumentales en valeurs quantitatives, d'évaluer la précision et la justesse des résultats, et de détecter d'éventuelles anomalies ou erreurs expérimentales.

B. Étapes de construction d'une droite d'étalonnage

La construction d'une courbe d'étalonnage constitue une étape fondamentale en chimie analytique pour déterminer la concentration d'une espèce chimique dans un échantillon inconnu. Elle repose sur l'établissement d'une relation entre une grandeur physique mesurable et la concentration.

1) Préparation des solutions étalons

La première étape consiste à préparer une série de solutions étalons contenant la même espèce chimique que l'échantillon à analyser. Ces solutions doivent avoir des concentrations connues et précises, couvrant une gamme incluant les valeurs attendues pour l'échantillon inconnu.

Il est important que cette gamme soit suffisamment étendue, tout en restant dans le domaine de linéarité de l'instrument, afin d'assurer la validité de la relation entre le signal et la concentration.

2) Mesure de la grandeur physique

Pour chaque solution étalon, on mesure une grandeur physique dépendant de la concentration, telle que :

- l'absorbance (spectrophotométrie),
- l'intensité du signal,
- la conductivité ou le courant électrique.

Afin d'améliorer la fiabilité des résultats, il est recommandé de réaliser plusieurs mesures pour chaque solution et d'en calculer la moyenne.

3) Représentation graphique

Les résultats expérimentaux sont ensuite reportés sur un graphique :

- en **abscisse (x)** : la concentration
- en **ordonnée (y)** : le signal mesuré

Si les points expérimentaux sont alignés, cela indique l'existence d'une relation linéaire entre les deux grandeurs.

4) Ajustement de la droite d'étalonnage

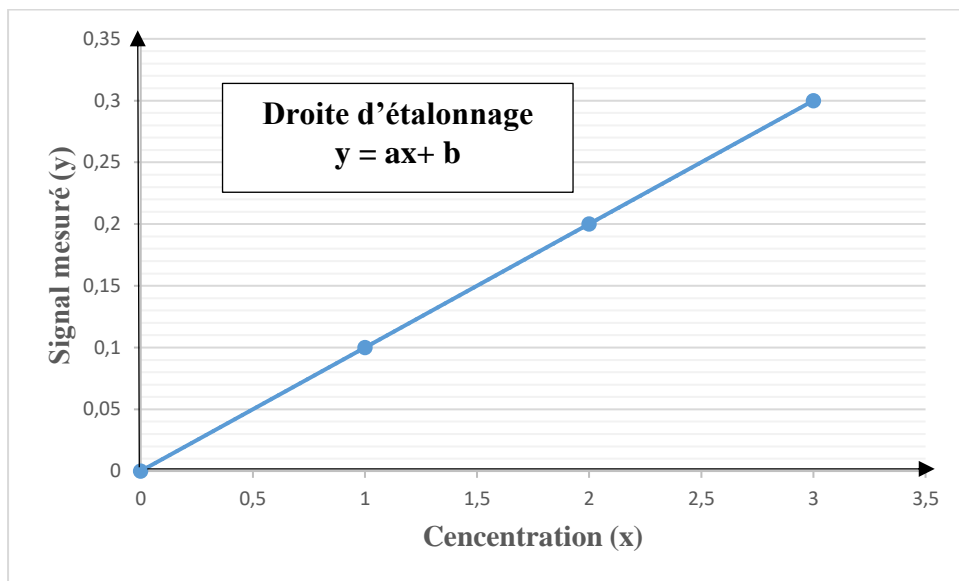
Lorsque la relation est linéaire, on détermine la droite d'étalonnage en appliquant la méthode des moindres carrés. Cette droite est généralement décrite par une équation de type : **$y = ax + b$**

Où :

- **a** représente la pente (sensibilité de l'instrument),
- **b** représente l'ordonnée à l'origine (signal en absence d'analyte).

L'ajustement peut être réalisé manuellement ou à l'aide de logiciels comme **Excel**, **R** ou **Python**, qui permettent également de calculer le coefficient de corrélation R^2 , indicateur de la qualité de la régression (proche de 1 pour une bonne linéarité).

5) Schéma explicatif



6) Exploitation de la courbe

La droite d'étalonnage permet de :

- déterminer la concentration d'un échantillon inconnu à partir de son signal,
- convertir une mesure instrumentale en valeur quantitative,
- évaluer la précision et la justesse des résultats,
- détecter d'éventuelles erreurs expérimentales (points aberrants, non-linéarité)

2. Outils informatiques pour l'analyse des données (R, Python, ...)

Dans les méthodes analytiques modernes, le traitement des données expérimentales repose largement sur l'utilisation d'outils informatiques. Ces outils permettent d'assurer une analyse précise, reproductible et rapide des résultats, en particulier lors de la construction et de l'exploitation des courbes d'étalonnage.

Les logiciels et langages de programmation facilitent :

- la visualisation des données,
- l'ajustement des modèles mathématiques,
- l'évaluation statistique des résultats.

A. Objectifs de l'analyse informatique

L'utilisation des outils informatiques en chimie analytique permet de :

- tracer des courbes d'étalonnage,
- effectuer des régressions linéaires ou non linéaires,
- déterminer les paramètres a et b de la droite $y = ax + b$,
- calculer des indicateurs statistiques (R^2 , écart-type, incertitude),
- détecter des valeurs aberrantes,
- automatiser le traitement des données expérimentales

B. Types d'outils utilisés

1) Tableurs (Excel) :

Le logiciel Microsoft Excel, développé par Microsoft, est un tableur largement utilisé pour organiser, analyser et exploiter des données numériques. Bien qu'il soit très répandu dans les domaines comptable et financier, il occupe également une place importante en sciences, notamment en chimie analytique. Il permet de traiter efficacement des données expérimentales, de tracer des courbes d'étalonnage et de déterminer des concentrations avec précision.

a) Importance d'Excel en chimie analytique

L'utilisation d'Excel en laboratoire présente plusieurs avantages :

- Analyse rapide et fiable
- Visualisation claire des résultats
- Exploitation rigoureuse des données expérimentales

Ainsi, il constitue un outil incontournable pour les chimistes.

b) Organisation des données expérimentales

➤ Structuration des tableaux

La qualité de l'analyse dépend fortement de l'organisation des données. Il est essentiel de :

- Définir chaque colonne comme une variable (concentration, absorbance, etc.)
- Utiliser chaque ligne pour une mesure ou une répétition

Une organisation rigoureuse permet de limiter les erreurs et facilite les traitements ultérieurs, alors qu'une mauvaise structuration peut conduire à des interprétations erronées.

c) Traitement statistique des données

Une fois les données correctement organisées, Excel permet de réaliser des traitements mathématiques et statistiques essentiels. En chimie analytique, les mesures sont souvent répétées afin d'évaluer leur précision.

- **Calcul de la moyenne** : Permet d'obtenir une valeur représentative.
- **Calcul de l'écart-type** : Permet d'évaluer la dispersion des mesures.

Ces indicateurs sont indispensables pour juger de la fiabilité d'une méthode expérimentale. Grâce aux fonctions intégrées du logiciel, ces calculs sont automatisés, ce qui réduit le risque d'erreur humaine et fait gagner du temps.

d) Courbes d'étalonnage

L'une des applications majeures d'Excel est la construction des courbes d'étalonnage. Ces courbes permettent de déterminer la concentration d'une espèce chimique inconnue à partir d'une relation entre une grandeur mesurée (comme l'absorbance) et la concentration, souvent décrite par la loi de Beer-Lambert. Pour cela, le chimiste prépare une série de solutions étalons de concentrations connues, mesure leur réponse expérimentale, puis saisit les données dans Excel.

➤ Représentation graphique

Le logiciel permet ensuite de représenter ces données sous forme de nuage de points, facilitant la visualisation de la relation entre les variables et la détection d'éventuelles anomalies. Une droite de régression linéaire peut être ajoutée afin d'obtenir une équation du type $y = ax + b$, où le coefficient directeur traduit la sensibilité de la méthode et l'ordonnée à l'origine peut indiquer une erreur systématique.

- **a** : sensibilité de la méthode
- **b** : erreur systématique éventuelle

L'évaluation de la qualité de cette régression est une étape essentielle. Excel fournit le coefficient de détermination R^2 , qui mesure le degré d'ajustement des points

expérimentaux à la droite. Une valeur proche de 1 indique une forte corrélation, tandis qu'une valeur plus faible peut révéler des erreurs expérimentales ou une non-linéarité du système étudié.

Une fois la droite d'étalonnage établie, elle peut être utilisée pour déterminer la concentration d'un échantillon inconnu. Il suffit de mesurer sa réponse expérimentale et d'appliquer l'équation obtenue. Excel permet d'automatiser ce calcul, améliorant ainsi la rapidité et la reproductibilité des analyses. Cette méthode est couramment utilisée en spectrophotométrie, en chromatographie et en électrochimie.

➤ **Analyses statistiques avancées**

Au-delà de la régression linéaire, Excel offre également des outils avancés pour l'analyse statistique, tels que le calcul d'intervalles de confiance et l'évaluation et l'analyse des erreurs. Ces fonctionnalités sont particulièrement importantes dans le cadre de la validation des méthodes analytiques, où la précision, la justesse et la robustesse doivent être démontrées. Ces outils sont essentiels pour garantir la fiabilité des résultats.

➤ **Bonnes pratiques**

L'utilisation d'Excel en chimie analytique exige une rigueur méthodologique constante. Il est essentiel de vérifier la cohérence des données, de respecter les unités et d'éviter les arrondis excessifs. La représentation graphique doit être systématique, car elle permet d'identifier rapidement d'éventuelles anomalies.

Microsoft Excel est un outil puissant et polyvalent qui joue un rôle central en chimie analytique. Il permet non seulement de traiter efficacement les données expérimentales, mais aussi de les interpréter de manière rigoureuse. Sa maîtrise constitue ainsi une compétence essentielle pour tout étudiant ou professionnel du domaine.

Exemple :

https://youtu.be/Fc2wBiRFF3I?si=DvVPTY5Aar3_VEDA

<https://youtu.be/u7V1LPVIHck?si=I-QXEKCTINa5jqvd>

2) Python

Le langage Python est un outil open source largement utilisé dans les domaines scientifiques pour l'analyse de données, la modélisation et la visualisation. Sa simplicité de syntaxe et sa puissance en font un langage particulièrement adapté aux chercheurs et aux étudiants. Python est compatible avec plusieurs systèmes d'exploitation et dispose d'un grand nombre de bibliothèques spécialisées qui facilitent le traitement des données expérimentales.

➤ Importance de Python en chimie analytique

En chimie analytique, l'analyse des données nécessite des outils performants capables de traiter des informations complexes avec précision. Python permet de réaliser des analyses approfondies, de manipuler de grandes quantités de données et de produire des visualisations claires et exploitables. Il est particulièrement apprécié pour sa flexibilité et sa capacité à automatiser les traitements, ce qui améliore la productivité et réduit les erreurs humaines.

➤ Avantages de Python

L'utilisation de Python offre plusieurs avantages :

- Automatisation des analyses
- Traitement rapide des données
- Réduction des erreurs humaines
- Reproductibilité des résultats

➤ Organisation des données expérimentales

L'organisation des données est une étape essentielle avant toute analyse. En Python, les données sont généralement manipulées à l'aide de la bibliothèque pandas, qui permet de créer des structures appelées « DataFrame ». Dans ces tableaux, les colonnes représentent les variables (concentration, absorbance, etc.) et les lignes correspondent aux observations expérimentales. Une bonne structuration des données facilite leur traitement et garantit la fiabilité des résultats.

➤ **Traitement statistique des données**

Python permet d'effectuer des calculs statistiques avec précision grâce à des bibliothèques comme NumPy et pandas. Il est possible de calculer des paramètres essentiels tels que la moyenne, l'écart-type ou la variance. Ces indicateurs sont indispensables pour évaluer la précision et la répétabilité des mesures en chimie analytique. L'automatisation de ces calculs permet un gain de temps important et réduit les risques d'erreurs.

➤ **Courbes d'étalonnage**

La construction des courbes d'étalonnage est une application fondamentale de Python en chimie analytique. Elle consiste à établir une relation entre la concentration d'une substance et la réponse expérimentale mesurée. Les données expérimentales sont importées dans Python, puis analysées et représentées graphiquement. Cette étape permet de visualiser la relation entre les variables et de détecter d'éventuelles anomalies.

➤ **Visualisation graphique des données**

La visualisation des données est réalisée grâce à des bibliothèques comme matplotlib ou Seaborn. Ces outils permettent de créer des graphiques précis, lisibles et personnalisables. En chimie analytique, ces représentations graphiques sont essentielles pour interpréter les résultats et communiquer efficacement les conclusions des analyses.

➤ **Régression linéaire**

La régression linéaire permet de modéliser la relation entre deux variables. En Python, elle peut être réalisée à l'aide de bibliothèques comme NumPy ou scikit-learn. Le modèle obtenu est généralement exprimé sous la forme d'une équation de type $y = ax + b$. Cette étape est essentielle pour établir une droite d'étalonnage et interpréter les résultats expérimentaux.

Python permet de calculer le coefficient de détermination R^2 , qui mesure la qualité de l'ajustement entre les données expérimentales et le modèle (R^2 proche de 1 indique une bonne corrélation).

➤ **Détermination d'une concentration inconnue**

Une fois le modèle établi, Python permet de déterminer la concentration d'un échantillon inconnu en utilisant l'équation de la droite d'étalonnage. Ce calcul est automatisé, ce qui améliore la précision et la reproductibilité des résultats. Cette étape est essentielle dans de nombreuses analyses chimiques.

➤ **Analyses statistiques avancées**

Python offre des outils puissants pour réaliser des analyses statistiques avancées, notamment grâce à la bibliothèque SciPy. Il permet d'effectuer des tests statistiques, de calculer des intervalles de confiance et de valider des méthodes analytiques. Ces fonctionnalités sont indispensables pour garantir la qualité scientifique des résultats.

➤ **Bonnes pratiques d'utilisation**

L'utilisation du langage Python nécessite une rigueur méthodologique importante. Il est essentiel de :

- Vérifier la qualité des données avant toute analyse
- Structurer correctement les scripts pour une meilleure organisation
- Documenter chaque étape du traitement (commentaires, explications)
- Assurer la reproductibilité des résultats (mêmes données + même code)
- Automatiser les analyses pour limiter les erreurs humaines
- Utiliser des bibliothèques adaptées comme pandas (gestion des données) et matplotlib (visualisation)
- Éviter les manipulations manuelles répétitives
- Tester et valider les résultats obtenus

Python est un outil puissant pour la chimie analytique moderne. Il permet une analyse rapide, précise et automatisée des données.

Exemple :

<https://youtu.be/29AMaphriVw?si=KIbjLtqcVtb6cxaP>

3) R

Le logiciel R est un environnement libre et open source dédié au calcul statistique et à la visualisation des données. Il est largement utilisé dans les domaines scientifiques pour analyser, modéliser et représenter des données expérimentales. Grâce à sa richesse fonctionnelle et à ses nombreuses bibliothèques, R permet de réaliser des analyses complexes avec une grande précision. Il est compatible avec plusieurs systèmes d'exploitation, notamment Windows, macOS et Linux, et peut être téléchargé gratuitement via le réseau CRAN.

➤ **Importance de R en chimie analytique**

En chimie analytique, l'analyse des données est une étape essentielle pour interpréter correctement les résultats expérimentaux. R se distingue par sa puissance statistique, qui permet d'effectuer des analyses approfondies avec un haut niveau de fiabilité. Il offre également une excellente qualité de visualisation graphique et garantit la reproductibilité des analyses, ce qui est fondamental dans le cadre de la recherche scientifique. Ainsi, R constitue un outil particulièrement adapté aux exigences de la chimie analytique moderne.

➤ **Organisation des données expérimentales**

L'organisation des données est une étape fondamentale avant toute analyse. Dans R, les données sont généralement stockées sous forme de tableaux appelés « data frames » ou « tibbles ». Dans ces tableaux, chaque colonne représente une variable (par exemple la concentration ou l'absorbance), tandis que chaque ligne correspond à une observation expérimentale.

Cette organisation claire et cohérente permet de faciliter le traitement des données et d'éviter les erreurs. Une bonne structuration des données est essentielle pour garantir la qualité des analyses statistiques.

➤ **Traitement statistique des données**

Une fois les données organisées, R permet d'effectuer des traitements statistiques de base avec une grande précision. Il est possible de calculer facilement des paramètres

essentiels tels que la moyenne, l'écart-type ou la variance des mesures expérimentales. Ces paramètres sont indispensables en chimie analytique pour évaluer la précision et la répétabilité des mesures. L'utilisation de R permet d'automatiser ces calculs, ce qui réduit les erreurs humaines, améliore l'efficacité du traitement des données et permet de traiter rapidement un grand nombre de données expérimentales. Cette étape est cruciale pour assurer la validité des analyses expérimentales.

➤ **Courbes d'étalonnage**

Parmi les applications les plus importantes de R en chimie analytique figure la construction des courbes d'étalonnage. Ces courbes permettent d'établir une relation entre la concentration d'une espèce chimique et la réponse expérimentale mesurée, comme l'absorbance ou l'intensité d'un signal. Le processus commence par l'importation des données dans R, suivie de leur analyse et de leur représentation graphique. Cette visualisation est essentielle pour vérifier la cohérence des données et détecter d'éventuelles anomalies. Pour cela, des solutions étalons de concentrations connues sont préparées, puis leurs réponses sont mesurées et introduites dans R. Le logiciel permet ensuite de représenter ces données sous forme graphique, ce qui facilite l'interprétation et la détection d'éventuelles anomalies.

➤ **Visualisation graphique des données**

La visualisation des données est un point fort de R, notamment grâce à la bibliothèque `ggplot2`. Cet outil permet de créer des graphiques de haute qualité, à la fois précis et esthétiques. Il offre de nombreuses possibilités de personnalisation, permettant d'adapter les représentations aux besoins spécifiques de l'analyse. En chimie analytique, ces graphiques facilitent la compréhension et l'interprétation des résultats et leur communication scientifique.

➤ **Régression linéaire**

La régression linéaire est une étape clé dans l'exploitation des données expérimentales et les courbes d'étalonnage. Dans R, elle est réalisée à l'aide de la fonction « `lm()` », qui permet d'ajuster un modèle mathématique aux données expérimentales. Ce modèle est généralement exprimé sous la forme d'une équation de type $y = ax + b$. Les coefficients obtenus permettent d'interpréter la relation entre les variables étudiées,

tandis que l'analyse des résidus aide à évaluer la qualité du modèle. R fournit également des outils pour analyser les erreurs et évaluer la qualité de l'ajustement.

➤ **Qualité du modèle et coefficient R^2**

L'évaluation de la qualité du modèle est une étape essentielle. R permet de calculer le coefficient de détermination R^2 , qui mesure le degré de corrélation entre les variables. Une valeur proche de 1 indique une excellente adéquation entre le modèle et les données expérimentales. Cette analyse permet de valider la pertinence de la régression et d'identifier d'éventuels problèmes dans les données ou dans le modèle utilisé.

➤ **Détermination d'une concentration inconnue**

Une fois la courbe d'étalonnage établie, il est possible de déterminer la concentration d'un échantillon inconnu. Cette opération consiste à utiliser l'équation de la droite obtenue pour calculer la concentration à partir de la réponse expérimentale mesurée. R permet d'effectuer ces calculs de manière automatique, reproductible et précise, ce qui améliore la fiabilité des résultats et garantit leur reproductibilité.

➤ **Analyses statistiques avancées**

Au-delà des analyses de base, R offre des outils très puissants pour les analyses statistiques avancées. Il permet de réaliser des tests statistiques tels que les tests de Student ou les analyses de variance (ANOVA), ainsi que de calculer des intervalles de confiance. Ces outils sont indispensables pour valider les résultats expérimentaux et pour comparer différentes méthodes analytiques. Ils permettent également d'évaluer la précision, la justesse et la robustesse des méthodes utilisées.

➤ **Bonnes pratiques d'utilisation**

L'utilisation du logiciel R exige une rigueur méthodologique indispensable pour garantir la qualité des analyses réalisées. Avant toute exploitation des données, il est primordial de vérifier leur cohérence, leur exactitude et l'absence d'erreurs ou de valeurs aberrantes. Une attention particulière doit également être portée à l'organisation du travail, notamment à travers une structuration claire et logique des scripts, permettant de suivre facilement les différentes étapes du traitement.

Par ailleurs, il est essentiel de documenter chaque phase de l'analyse afin de rendre le travail compréhensible et traçable, que ce soit pour soi-même ou pour d'autres chercheurs. La reproductibilité constitue un principe fondamental en chimie analytique : elle implique que les résultats obtenus puissent être reproduits à partir des mêmes données et du même code. Cette exigence est facilitée par l'utilisation de scripts bien organisés et commentés.

Ainsi, le respect de ces bonnes pratiques permet d'assurer la fiabilité, la transparence et la crédibilité des analyses, qui sont des critères essentiels dans tout travail scientifique.

En conclusion, le logiciel R constitue un outil extrêmement puissant pour l'analyse des données en chimie analytique. Il permet de réaliser des traitements statistiques avancés, de produire des visualisations de haute qualité et d'assurer une grande rigueur scientifique. Sa maîtrise constitue donc une compétence essentielle pour les étudiants et les chercheurs en chimie analytique.

Exemple :

```
# Charger un jeu de données intégré
data(mtcars)

# Résumé statistique
summary(mtcars)

# Graphique de dispersion
plot(mtcars$wt, mtcars$mpg,
     main = "Consommation vs Poids",
     xlab = "Poids (1000 lbs)",
     ylab = "Miles par gallon",
     pch = 19, col = "blue")
```

<https://youtu.be/tdFg-VQ0irU?si=ZE16EKmDkZEX5oRR>

https://youtu.be/42Wvkj-TyjQ?si=ORm445_trJ-RaDTi

<https://youtu.be/iHfRY9tHgBc?si=ChJVSsXF84C9WyBB>

3. Statistiques appliquée : incertitudes, tests de régression, évaluation des erreurs.

La statistique appliquée est une branche de la statistique qui utilise des méthodes et des outils statistiques pour analyser des données réelles et résoudre des problèmes concrets dans divers domaines comme l'économie, la médecine, l'ingénierie ou la chimie.

Elle permet de collecter, organiser, analyser et interpréter des données afin de prendre des décisions fiables et basées sur des résultats mesurables.

La statistique appliquée consiste à partir de données réelles, comme des mesures expérimentales, des observations ou des enquêtes, puis à utiliser des méthodes statistiques telles que la moyenne, l'écart-type, la régression ou les tests afin d'analyser ces données. Cette démarche permet d'obtenir des résultats utiles pour comprendre un phénomène ou faire des prévisions. Ses principaux objectifs sont de décrire les données à l'aide de la statistique descriptive (moyenne, dispersion), d'expliquer et de prévoir grâce à la modélisation statistique, de tester des hypothèses pour assurer une validation scientifique, et enfin d'aider à la prise de décision en se basant sur des résultats quantifiés.

➤ Application en chimie quantitative

En chimie quantitative, la statistique appliquée est essentielle pour :

- analyser les résultats expérimentaux
- estimer les erreurs de mesure
- vérifier la précision et la fiabilité des méthodes analytiques
- comparer des résultats (ex : deux méthodes de dosage)
- valider des hypothèses expérimentales

1) Incertitudes de mesure et estimation

En chimie quantitative, toute mesure expérimentale comporte une incertitude, car il est impossible de connaître la valeur réelle exacte d'une grandeur. On exprime donc toujours un résultat sous la forme : $G = G_0 \pm \Delta G$

où :

- G_0 : valeur mesurée
- ΔG : incertitude absolue
- G : valeur réelle estimée

a. Définition de l'incertitude

L'incertitude de mesure est un paramètre associé à un résultat expérimental qui caractérise la dispersion des valeurs possibles pouvant être attribuées à la grandeur mesurée. Elle traduit le fait qu'une mesure ne peut jamais être parfaitement exacte, mais

qu'elle est toujours entachée d'une certaine variabilité due aux erreurs de mesure. L'incertitude permet ainsi d'évaluer la fiabilité et la précision du résultat obtenu. Elle est généralement exprimée sous forme d'un écart-type ou d'un intervalle de confiance, indiquant l'étendue dans laquelle la valeur réelle a de fortes chances de se situer.

b. Évaluation de l'incertitude

L'incertitude peut être estimée par des méthodes statistiques, notamment :

- **L'écart-type** : mesure la dispersion des valeurs
- **La moyenne** : donne la valeur centrale des mesures

Ces outils permettent de définir un intervalle de confiance où se trouve probablement la valeur réelle.

c. Types d'incertitudes

Les incertitudes de mesure se classent généralement en deux catégories :

1. Incertitude de type A (incertitude aléatoire) :

L'incertitude de type A est évaluée à partir de méthodes statistiques, en analysant une série de mesures répétées d'une même grandeur. Elle est donc liée aux variations aléatoires et est souvent exprimée à l'aide de l'écart-type ou de l'erreur standard.

Exemple : peser plusieurs fois un échantillon donne des valeurs légèrement différentes.

2. Incertitude de type B (incertitude systématique) :

L'incertitude de type B est estimée sans recourir à des répétitions expérimentales, mais à partir d'autres informations telles que les données du constructeur, les certificats d'étalonnage, l'expérience ou des références bibliographiques. Elle est généralement associée aux erreurs systématiques.

Exemple : une balance mal calibrée donne toujours une valeur fausse.

La combinaison de ces deux types d'incertitudes permet d'obtenir une estimation globale et plus fiable de l'incertitude de mesure.

d. Mesures principales

L'incertitude relative, définie par $\Delta G/G_0$, correspond au rapport entre l'incertitude absolue ΔG et la valeur mesurée G_0 . Elle quantifie la dispersion des résultats et permet

d'évaluer la précision d'une mesure : plus elle est faible, plus la mesure est précise. Elle est généralement estimée à partir de séries de mesures répétées

➤ **Étapes de calcul**

1. Faire plusieurs mesures

2. Calculer la moyenne : $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$

3. Calculer l'écart-type : $S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

4. Calculer l'incertitude de type A : $u_A = \frac{s}{\sqrt{n}}$

Résultat final : $\bar{x} \pm u_A$

✚ **Incertitude de type B (instrumentale)** : Elle ne dépend pas de répétitions, mais de l'appareil de mesure. Ex : balance affiche 0.01 g $\rightarrow u_B = 0.01$ g

✚ **Incertitude totale** : On combine les deux : $U = \sqrt{U_A^2 + U_B^2}$

✚ **Résultat final complet** : $G = G_0 \pm U$

➤ **Présentation des résultats**

Un résultat expérimental doit être présenté de manière rigoureuse en indiquant la valeur mesurée, son incertitude, ainsi que l'unité correspondante, tout en respectant un nombre approprié de chiffres significatifs.

La valeur mesurée et l'incertitude doivent être exprimées avec le même nombre de décimales afin d'assurer la cohérence de l'écriture. Enfin, l'incertitude est toujours positive, car elle représente une grandeur qui caractérise la dispersion des mesures.

2) Tests de régression

La régression est une méthode statistique qui permet d'établir une relation mathématique entre une variable dépendante, comme l'absorbance, et une ou plusieurs variables indépendantes, comme la concentration. Elle consiste à ajuster une droite ou une courbe aux données expérimentales afin de modéliser la relation entre ces grandeurs.

Pour déterminer une régression, on commence par tracer les points expérimentaux (y en fonction de x). Ensuite, on ajuste une droite de la forme $y = ax + b$ à ces points.

Une fois la droite obtenue, on vérifie si elle est fiable :

- On calcule le coefficient de détermination R^2 : plus il est proche de 1, meilleure est la relation.
- On peut aussi tester si la pente a est significative (différente de zéro) avec un test de Student.
- Enfin, on analyse les résidus (les écarts entre les points et la droite) : ils doivent être répartis de manière aléatoire.

➤ **Objectifs :**

La régression joue un rôle essentiel en chimie, notamment pour l'étalonnage des méthodes analytiques en traçant une droite d'étalonnage (par exemple en spectrophotométrie), pour la validation des modèles expérimentaux en vérifiant si les données suivent une relation attendue, et pour la prédiction de concentrations inconnues à partir de mesures expérimentales.

3) Évaluation des erreurs

L'évaluation des erreurs consiste à estimer l'écart entre une valeur mesurée et la valeur réelle ou attendue. En chimie quantitative, elle permet de juger la qualité et la fiabilité des résultats expérimentaux. On distingue généralement l'erreur absolue, qui est la différence entre la valeur mesurée et la valeur de référence, et l'erreur relative, qui correspond au rapport de cette erreur à la valeur réelle et s'exprime souvent en pourcentage.

Pour évaluer l'erreur, on procède généralement à des mesures répétées d'une même grandeur. On calcule d'abord la moyenne des mesures, puis on détermine la dispersion des résultats à l'aide de l'écart-type. L'erreur absolue peut être estimée par la différence entre la moyenne expérimentale et la valeur de référence. L'erreur relative est ensuite obtenue en divisant cette erreur absolue par la valeur de référence, puis en la multipliant par 100 pour l'exprimer en pourcentage. Lorsque la valeur de référence n'est pas connue, l'incertitude peut être estimée à partir de l'écart-type ou de l'intervalle de confiance.

Exemple

On mesure plusieurs fois une même grandeur (par exemple une concentration) :

Valeurs obtenues :

10,2 ; 10,4 ; 10,3 ; 10,5 ; 10,2

1. Calcul de la moyenne

$$\bar{x} = (10,2 + 10,4 + 10,3 + 10,5 + 10,2) / 5 = 10,32$$

2. Calcul de l'écart-type (dispersion) S :

Après calcul, l'écart-type des mesures est $S = 0,12$, ce qui indique une faible dispersion des résultats autour de la valeur moyenne.

3. Erreur absolue

Supposons que la valeur réelle soit : $X_{\text{réel}} = 10,50$

$$\text{Erreur absolue} = |\bar{X} - X_{\text{réel}}| = |10,32 - 10,50| = 0,18$$

4. Erreur relative

$$\text{Erreur relative} = \text{Erreur absolue} / X_{\text{réel}} = (0,18 / 10,50) \times 100 = 1,71\%$$

Les mesures sont précises (faible dispersion), mais il existe un léger écart par rapport à la valeur réelle

Exercice 1 :

On mesure plusieurs fois la masse d'un échantillon à l'aide d'une balance de précision $\pm 0,01$ g. Les valeurs obtenues (en g) sont les suivantes : 2,51 ; 2,49 ; 2,52 ; 2,50 ; 2,48

1. Calculer la moyenne des mesures \bar{m}
2. Calculer l'incertitude de type A
3. Donner le résultat final sous la forme : $m = \bar{m} \pm U_A$
4. Identifier l'incertitude de type B
5. Calculer l'incertitude totale
6. Donner le résultat final complet avec unité

Correction :

1. Calcul de la moyenne

$$\bar{m} = \frac{\sum m_i}{n} = \frac{2,51 + 2,49 + 2,52 + 2,50 + 2,48}{5} = 2,50 \text{ g}$$

Avec le nombre de mesures : $n = 5$

2. Calcul de l'incertitude de type A :

- Calcul de l'écart-type S

$$S = \sqrt{\frac{\sum(m_i - \bar{m})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum 0.001^2}{4}} = 0.0158 \text{ g}$$

➤ **Calcul de l'incertitude de type A :**

$$U_A = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.0158}{\sqrt{5}} = 0.007 \text{ g}$$

3. Résultat final : $m = 2.50 \pm 0.007 \text{ g}$

4. Incertitude de type B :

Balance numérique : $\pm 0.01 \text{ g} \rightarrow U_B = 0.01 \text{ g}$

5. Calcul de l'incertitude totale

$$U = \sqrt{U_A^2 + U_B^2} = \sqrt{(0.007)^2 + (0.01)^2} = 0.01$$

6. Résultat final complet : $m = 2.50 \pm 0.01 \text{ g}$

Exercice 2 :

On a mesuré une concentration : $C = 5.25 \pm 0.15 \text{ mol/L}$

1. Calculer l'incertitude relative, puis donner sa valeur en pourcentage
2. Conclure sur la précision de la mesure

Correction :

1. Calcul de l'incertitude relative

Le résultat est donné sous la forme : $G = G_0 \pm \Delta G$

Incertitude relative = $\Delta G/G_0 = U/C = 0.15/5.25 = 0.0286 = 2.86 \%$

➤ **ΔG représente l'incertitude totale associée à la mesure**

2. Conclusion

L'incertitude relative est de 2.86 %. Étant faible, elle indique que la mesure est précise et fiable.

Exercice 3 :

Une analyse donne une concentration moyenne : $C_{\text{exp}} = 8.40 \text{ mol/L}$

La valeur réelle est : $C_{\text{réel}} = 8.60 \text{ mol/L}$

1. Calculer l'erreur absolue
2. Calculer l'erreur relative (%)
3. Interpréter le résultat

Correction :

1. Calcul de l'erreur absolue

Erreur absolue = $|X^- - X_{\text{réel}}| = |C_{\text{exp}} - C_{\text{réel}}| = |8.40 - 8.60| = 0.20 \text{ mol/L}$

2. Calcul de l'erreur relative (%)

Erreur relative = Erreur absolue / $X_{\text{réel}} = (0.20/8.60) \times 100 = 2.33\%$

3. Conclusion

L'erreur relative est faible (2.33%), ce qui indique que la mesure est précise et acceptable ; le résultat expérimental est donc proche de la valeur réelle.