

# INCERTITUDES DE MESURE

## Objectif

☞ Fournir un résultat de mesure en TP avec une incertitude-type.

C'est obligatoire : livrer un résultat sans calcul d'incertitude-type **doit vous choquer**.

Trois cas de figure peuvent être rencontrés en TP.

La grandeur $x$ à évaluer est :		
obtenue par une série de $n$ mesures	obtenue par une seule mesure	calculée à partir de valeurs mesurées
incertitudes de type A	incertitudes de type B	
traitement statistique	traitement théorique	
incertitude $u(\bar{x})$ sur la moyenne $\bar{x}$	incertitude $u(x)$ sur la mesure unique	
$u(\bar{x}) = \frac{s_x}{\sqrt{n}}$ $s_x$ : écart-type	$u(x) = \frac{p(x)}{\sqrt{3}}$ $p(x)$ : précision (ou tolérance)	$u(x)$ obtenue par propagation d'incertitudes

## Cas d'une série de mesure : incertitude de type A

### Traitement statistique

Lorsque l'opération de mesure d'une grandeur  $X$  a été réalisée à plusieurs reprises dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques, les  $n$  mesures qui en découlent peuvent être traitées de façon **statistique**.

Le **résultat de la mesure**  $X$  est présenté sous la forme :

$$X = (\bar{x} \pm u(\bar{x})) \text{ unité de } X$$

avec :

- $\bar{x}$  la **moyenne** arithmétique de l'ensemble des mesures de la grandeur  $X$  obtenues;

- $u(\bar{x})$  l'**incertitude-type** sur la **moyenne**.

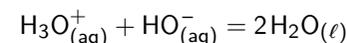
### Définition : incertitude-type (évaluation de type A)

L'incertitude-type associée à la moyenne  $\bar{x}$  des  $n$  mesures d'une grandeur  $X$  est obtenue par le quotient de l'écart-type  $s_x$  par  $\sqrt{n}$ .

$$u(\bar{x}) = \frac{s_x}{\sqrt{n}}$$

### Exemple :

On effectue le titrage d'un volume  $V_0 = 10,00$  mL (prélevé à l'aide d'une pipette jaugée ayant une précision de  $\pm 0,02$  mL) d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration inconnue  $c_0$  par une soude de concentration  $c = 2,0 \cdot 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup> versée avec une burette de 25 mL ayant une précision de  $\pm 0,06$  mL, graduée tous les 0,1 mL. La réaction de titrage est :



Le volume à l'équivalence ( $V_{\text{éq}}$ ) est estimé en observant le changement de couleur de la solution en présence d'un indicateur coloré. Sept élèves ont trouvé les valeurs suivantes pour  $c_0$  par application de la relation à l'équivalence qui donne :

$$c_0 = \frac{c V_{\text{éq}}}{V_0}$$

élève	1	2	3	4	5	6	7
$c_0 \times 10^2 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	3,42	3,40	3,48	3,38	3,50	3,34	3,50

On obtient :

$$\bar{c}_0 = 3,43 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta c_0 = \frac{s_{\text{exp}}}{\sqrt{7}} = 2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Donc finalement, le résultat est présenté sous la forme suivante :

$$c_0 = (3,43 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Numériquement, lorsque les mesures sont stockées dans un ensemble  $Ls\_x$ , le traitement statistique peut être réalisé à l'aide d'un **tableur** (Excel, LibreOffice, etc.) ou avec la **bibliothèque Numpy de Python**.

grandeur	tableur	Python
moyenne	=MOYENNE(Ls_x)	numpy.mean(Ls_x) numpy.average(Ls_x)
écart-type expérimental	=ECARTYPE(Ls_x)	numpy.std(Ls_x, ddof = 1)

## Point sur les chiffres significatifs

### Définition : chiffre significatif

Tous les chiffres autres que zéro sont significatifs.  
Le zéro est significatif s'il n'est pas placé **en début de nombre**.

**Exemple** : 7,3 possède deux chiffres significatifs, 7,30 en a trois et 0,73 en a deux.

- Il est préconisé de donner l'incertitude-type avec **deux chiffres significatifs** et de l'écrire avec la même puissance de 10 que la valeur mesurée, en **notation scientifique**.
- Le dernier chiffre significatif conservé pour la valeur correspond à la **dernière décimale** de l'incertitude-type écrite avec la même puissance de 10 que la valeur mesurée en **notation scientifique**.

**Exemple** : La conductivité  $\sigma$  d'une solution de chlorure de potassium KCl à  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a été mesurée par le même étudiant à 8 reprises. L'appareil a affiché les valeurs suivantes (exprimées en  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) :

{0,1318;0,1353;0,1303;0,1293;0,1332;0,1336;0,1324}

La moyenne et l'écart-type valent :

$$\bar{\sigma} = 1,313125 \cdot 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} \quad \text{et} \quad u(\bar{\sigma}) = \frac{s\sigma}{\sqrt{8}} = 1,1669697 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

En arrondissant à **deux CS**, l'incertitude-type s'écrit :  $u(\bar{\sigma}) = 0,012 \cdot 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ .  
En conservant le même nombre de décimales que l'incertitude-type, la moyenne s'écrit  $\bar{\sigma} = 1,313 \cdot 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ .

Le résultat de la mesure se livre donc sous la forme suivante :

$$\sigma = (1,313 \pm 0,012) \cdot 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

## Compatibilité de deux valeurs

### Définition : écart normalisé (ou « z-score »)

comparaison de deux mesures ( $x_1$ et $x_2$ )	comparaison avec une valeur de référence ( $x$ et $x_{\text{réf}}$ )
$E_N = \frac{ x_1 - x_2 }{\sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2}}$	$E_N = \frac{ x - x_{\text{réf}} }{u(x)}$

Par convention, deux mesures sont qualifiées de « compatibles » si leur écart normalisé vérifie la propriété  $E_N \leq 2$ .

## Cas d'une mesure unique : incertitude de type B

Lorsqu'une seule mesure  $x$  est effectuée la valeur numérique de la mesure est le résultat obtenu expérimentalement et l'incertitude-type (notée  $u(x)$ ) est estimée à partir de :

- la connaissance du **matériel utilisé** (appareil de mesure et/ou verrerie : pipette, burette...);
- l'analyse de la méthode suivie.

Lorsqu'il existe plusieurs sources d'incertitude indépendantes, l'incertitude-type  $u(x)$  est obtenue par somme quadratique :

$$u(x) = \sqrt{(u(x)_{\text{matériel}})^2 + (u(x)_{\text{méthode}})^2}$$

Dans les source les plus classiques à retenir :

cas	incertitude associée
<b>matériel utilisé</b>	
Le constructeur donne l' <b>incertitude-type</b> $u(x)_{\text{matériel}}$ sur chaque mesure.	$u(x)_{\text{matériel}}$ (directement)
Lecture d'un <b>indicateur analogique</b> (cadran, régle, affichage digital, ...).	$u(x)_{\text{matériel}} = \frac{1/2 \text{ graduation}}{\sqrt{3}}$
Instrument ayant une précision $p(x)$ (ou parfois $\Delta x$ , indiquée par le constructeur sur l'appareil sous la forme $\pm p(x)$ ).	$u(x)_{\text{matériel}} = \frac{p(x)}{\sqrt{3}}$
<b>méthode</b>	
Limites du mode opératoire ou de l'expérimentateur/expérimentatrice.	à estimer au cas par cas...

**Exemple :**

Dans l'exemple du **titrage colorimétrique** précédent, une pipette jaugée de 10 mL et de précision  $p = 0,02$  mL a servi à mesurer le volume de solution d'acide chlorhydrique à doser. L'incertitude associée vaut donc  $0,02/\sqrt{3}=0,012$  mL majorée à 0,02 mL en ne gardant qu'un seul chiffre significatif. En supposant que la pipette est utilisée correctement, le résultat de la mesure du volume  $V_0$  vaut :

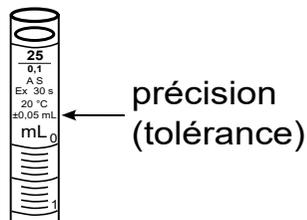
$$V_0 = (10,00 \pm 0,02) \text{ mL}$$

En ce qui concerne l'incertitude associée à la burette graduée (25 mL, ayant une précision de  $\pm 0,06$  mL et graduée chaque 0,1 mL), le volume équivalent lu vaut 17,0 mL.

L'incertitude sur ce volume équivalent provient :

- de l'incertitude-type de la burette (« **matériel** ») :

$$u(V_{\text{éq}})_{\text{matériel}} = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,030 \text{ mL}$$



- de l'incertitude du virage dû au volume d'une goutte versée (« **méthode** »). Ici, on considère que le changement de couleur de la solution dû à la présence d'un

indicateur coloré peut être repéré à **la goutte près** par l'expérimentateur : l'erreur de titrage est nulle.

$$u(V_{\text{éq}})_{\text{méthode}} = \frac{V_{\text{goutte}}}{\sqrt{3}} = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,030 \text{ mL}$$

On en déduit que :

$$u(V_{\text{éq}}) = \sqrt{u(V_{\text{éq}})_{\text{matériel}}^2 + u(V_{\text{éq}})_{\text{méthode}}^2} = \sqrt{(0,03)^2 + (0,03)^2} = 0,042 \text{ mL}$$

Cette valeur est majorée à 0,04 mL compte tenu du nombre de chiffres significatifs à garder. Le volume à l'équivalence est donc :

$$V_{\text{éq}} = (17,10 \pm 0,07) \text{ mL}$$

## Propagation des incertitudes

Dans de nombreux cas, la grandeur qui est mesurée au cours de l'expérience n'est pas celle qui nous intéresse, mais permet d'y remonter. Elle s'exprime donc souvent comme une fonction  $f$  dépendant de plusieurs grandeurs **B, C, D, ...** mesurables et dont les valeurs numériques  $b, c, d, ...$  et les incertitudes associées  $\Delta B, \Delta C, \Delta D$  sont connues. On dit alors que les incertitudes **se propagent**. Cette propagation se calcule selon la forme mathématique prise par la fonction  $f$ .

type de fonction	expression	incertitude
somme ou différence	$X = X_1 + X_2 - X_3$	$u(x) = \sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2 + u(x_3)^2}$
produit ou quotient	$X = \frac{X_1 \times X_2}{X_3}$	$u(x) =  x  \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{u(x_3)}{x_3}\right)^2}$
produit par une constante $k$	$X = k \times X_1$	$u(x) = k \times u(x_1)$

### Exemple :

Revenons une dernière fois sur l'exemple du titrage colorimétrique. La relation à l'équivalence était :

$$c_0 = c \frac{V_{\text{éq}}}{V_0}$$

L'incertitude sur la concentration  $c_0$  à déterminer est donc donnée par la relation :

$$u(c_0) = c_0 \sqrt{\left(\frac{u(c)}{c}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2}$$

Une élève a trouvé  $V_{\text{éq}} = 17,10$  mL soit  $c_0 = 3,42 \cdot 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>

- $\frac{u(c)}{c} = 0,1 \%$  =  $10^{-3}$  (information fournie en principe par l'équipe technique);
- $u(V_0) = 0,012$  mL (voir plus haut);
- $u(V_{\text{éq}}) = 0,042$  mL (voir plus haut).

D'où :

$$u(c_0) = 3,42 \cdot 10^{-2} \times \sqrt{(10^{-3})^2 + \left(\frac{0,012}{10,00}\right)^2 + \left(\frac{0,042}{17,10}\right)^2} = 9,95 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentration  $c_0$  vaut donc :

$$c_0 = (3,42 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

## Estimation des incertitudes par méthode de Monte-Carlo

La simulation MONTE-CARLO consiste à générer numériquement un grand nombre d'expériences de mesures virtuelles puis d'utiliser une méthode de type A pour estimer l'incertitude. Ainsi, un logiciel ou un langage de programmation comme Python est nécessaire pour créer un grand nombre de valeurs tirées au sort dans l'intervalle représentant le résultat de la mesure, avec une distribution uniforme ou normale selon le cas.

**Exemple :** Reprenons l'exemple précédent avec le même titrage acido-basique suivi par colorimétrie.

```
1 # Importation des bibliothèques
```

```
2 import numpy as np
3
4 # Nombre de simulations
5 N = 1000000
6
7 # Données du problème
8 c = 0.02 # mol/L (concentration de la solution titrante)
9 uR = 0.1/100 # (incertitude-type relative sur c)
10 V0 = 10 # mL (volume titré, pipette)
11 p_pip = 0.02 # mL (précision de la pipette jaugée)
12 Veq = 17.10 # mL (volume équivalent, burette)
13 p_bur = 0.05 # mL (précision de la burette)
14 V_gte = 0.05 # mL (volume d'une goutte)
15
16 # Simulation des distributions de données
17 c_sim = np.random.normal(c,uR*c,N)
18 V0_sim = V0 + np.random.uniform(-p_pip,p_pip,N)
19 Veq_sim = Veq + np.random.uniform(-p_bur,p_bur,N)
20 + np.random.uniform(-V_gte,V_gte,N)
21 c0_sim = c_sim*Veq_sim/V0_sim
22 c0 = np.average(c0_sim)
23 u_c0 = np.std(c0_sim, ddof=1)
24
25 print("c0moyen_□=□",c0,"mol/L")
26 print("u(c0)_□=□",u_c0,"mol/L")
```

Le code, après exécution, affiche les résultats suivants :

$$c0moyen = 0.03420027227651851 \text{ mol/L}$$

$$u(c0) = 9.685355563736595e-05 \text{ mol/L}$$

D'où le résultat final, identique à celui basé sur la formule de propagation :

$$c_0 = (3,42 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$