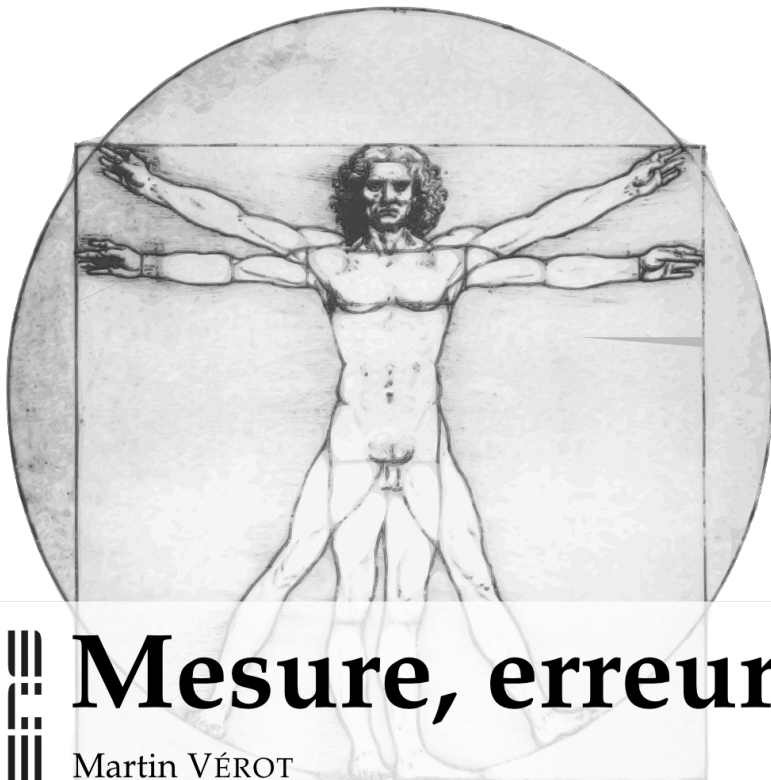




Mesure, erreur, incertitude

Martin VÉROT

La notion d'incertitude, placée très tôt dans le cursus scolaire français, fait appel à des notions complexes. De plus, bien que le vocabulaire soit précis, sa mauvaise utilisation peut porter à confusion. Le tout est généralement entaché d'un traitement statistique « obscur » qui rend la compréhension de la mesure encore plus difficile.

Les rares formules vues dans les anciens programmes de CPGE sont désuètes car elles surestiment trop largement les incertitudes pour être exploitables. Ainsi, les nouveaux programmes réintroduisent en force l'évaluation et l'étude des incertitudes, aussi bien en physique qu'en chimie. Le but de ce document n'est pas de faire une revue exhaustive du problème de la mesure et de l'incertitude mais plus de clarifier certains points. La bibliographie à la fin du document est là pour fournir quelques pistes de lectures plus « sérieuses ».

Cet ouvrage s'adresse initialement aux étudiants préparant l'agrégation de sciences physiques option chimie à l'ENS de Lyon. Cependant, il convient également aux personnes préparant les concours pour l'enseignement supérieur (CAPES de physique-chimie) et plus généralement à tous les étudiants en sciences physiques, aussi bien à l'université qu'en classe préparatoire. L'accent est mis sur l'évaluation de l'incertitude en chimie (qui se fait le plus souvent par type B). En particulier deux titrages servent d'exemples concrets pour illustrer toutes les notions théoriques de base présentées dans la première partie.

Ces notes sont mises à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale, version 3.0 non transposé. Si vous voyez des erreurs ou si vous avez des réflexions sur ces notes, vous pouvez m'envoyer un e-mail à martin.verot#ens-lyon.fr avec un @ à la place du #. J'y répondrai avec plaisir. Je remercie Christophe Winisdoerffer ainsi que de nombreux enseignants avec qui j'ai eu le plaisir de discuter incertitudes.

Table des matières

Enjeux liés à la métrologie	7
1 Introduction	9
1.1 Définitions	9
1.1.1 Définitions générales	9
1.1.2 Erreurs	11
1.1.3 Incertitude	12
2 Évaluation de l'incertitude	13
2.1 Démarche générale	13
2.2 Présentation du résultat	15
2.2.1 Chiffres significatifs	16
2.2.2 Incertitude relative	16
2.3 Théorème de la limite centrale	17
2.3.1 Distribution gaussienne	17
2.4 Évaluation d'une incertitude de type B	18
2.5 Évaluation d'une incertitude de type A	19
2.5.1 Écart-type, variance	20
2.6 Formule de propagation de l'incertitude	21
2.6.1 Cas particulier d'une addition	21
2.6.2 Cas particulier d'un quotient simple	21
2.6.3 Remarque sur l'ancienne méthode de calcul	22
2.6.4 Méthode de réduction	22
2.6.5 Points aberrants	22
2.7 Incertitude élargie	23
2.8 Corrélations	24
2.8.1 Covariance	24
2.8.2 Coefficient de corrélation	24
2.8.3 Test du χ^2	25
2.8.4 Régression linéaire	26
2.9 De l'importance de garder un œil critique sur les modélisations linéaires	27
2.9.1 Le r^2 n'a pas de signification physique intrinsèque	27
2.9.2 Trois chiffres n'en résument pas 22	28
2.9.3 Les transformations non linéaires, le biais et les incertitudes peuvent venir tout chambouler	29
2.9.4 Il faut toujours tracer ses données avant modélisation	31

3	Les incertitudes en chimie	33
3.1	Verrerie	33
3.1.1	Ajustement du ménisque	33
3.1.2	Fioles jaugées	33
3.1.3	Pipettes	35
3.1.4	Burettes	35
3.2	Appareils de mesure	36
3.2.1	Balances	36
3.2.2	Voltmètres	36
3.2.3	pH-mètres	37
3.2.4	Bancs Köfler	37
4	Exemples d'application	39
4.1	Détermination de la dureté d'une eau	39
4.1.1	Préparation de la solution de référence de carbonate de calcium . . .	39
4.1.2	Préparation et titrage de la solution d'EDTA	43
4.1.3	Titration de l'eau d'Auch	45
4.1.4	Analyse des composantes de l'incertitude sur le degré hydrotimétrique	47
4.2	Incertitude de mesure dans la détermination de la teneur en eau selon la méthode de Karl Fischer	51
4.2.1	Principe de la méthode de dosage	51
4.2.2	Dosage de la solution étalon	54
4.2.3	Titration de l'échantillon	58
4.2.4	Analyse des composantes de l'incertitude sur la teneur en eau	59
A	Propriétés mathématiques de quelques distributions	61
A.1	Distribution rectangulaire	62
A.2	Distribution triangulaire	63
A.3	Distribution gaussienne	64
B	Tables	65
B.1	Intégrales gaussiennes	65
B.2	Loi de Student	69
B.2.1	Calcul du nombre de degrés de liberté	69
B.3	Test du χ^2	71
C	Bibliographie	73

Enjeux liés à la métrologie

L'importance de la métrologie se résume au graphique de la figure 1.

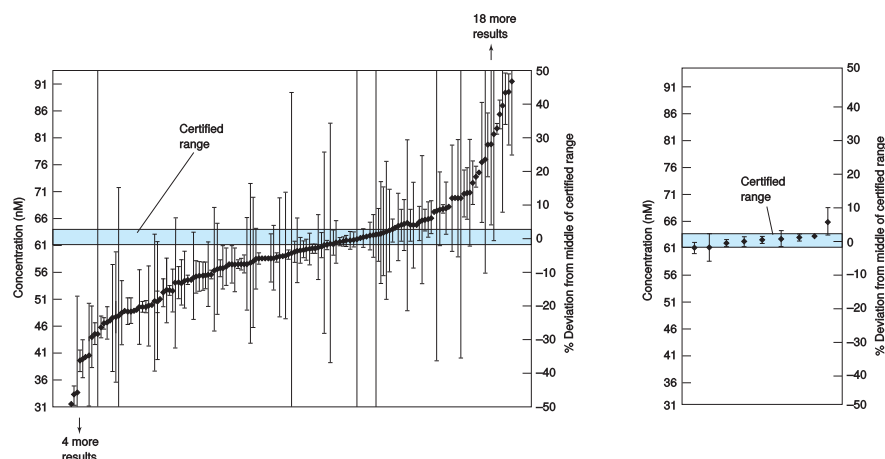


Figure 1 – Résultats du dosage du plomb dans de l’eau de rivière. La zone bleutée correspond à la valeur certifiée par une autorité de référence. À gauche, les résultats de 181 laboratoires privés munis de procédures de gestion de la qualité (dont des certifications ISO pour certains d’entre eux). À droite, les résultats fournis par 9 laboratoires de métrologie nationaux. Daniel C. HARRIS, *Quantitative chemical analysis* 2010, ISBN : 978-1-4292-1815-3.

Sur cette figure on peut voir que parmi les différents résultats des laboratoires privés, 22 laboratoires donnent des résultats avec plus de 50 % d’erreur. Une proportion encore plus large donne un résultat qui ne contient pas l’intervalle certifié. À l’inverse, tous les laboratoires nationaux donnent un résultat qui recoupe l’intervalle attendu. De même, les incertitudes associées aux résultats sont très variables pour les laboratoires privés et bien plus faibles pour les laboratoires nationaux. Ainsi, même l’obtention d’une certification en métrologie aboutit à des résultats qui peuvent être extrêmement disparates.

La métrologie est ainsi la science qui permet de donner un sens à un chiffre provenant d’une expérience :

- faut-il se fier à la quinzième décimale d’une valeur numérique ?
- le résultat obtenu est-il fiable ?
- l’incertitude est-elle correctement évaluée ou y’a-t-il des sources qui ont été oubliées ?
- comment améliorer la chaîne de mesure pour améliorer mon résultat ? (diminuer le biais et les sources d’incertitudes)

Si dans le cadre de l’enseignement, les résultats ont généralement une importance bien moindre que de savoir si une rivière est polluée, cela n’en souligne pas moins l’importance des incertitudes. La métrologie est une manière de mettre ses étudiants au défi d’un test en aveugle, de leur faire comparer leurs résultats ou de les comparer à une valeur

de référence. Bref, de savoir utiliser et comprendre les enjeux d'une chaîne de mesure : protocole, appareils, étalonnage, opérateur et ... exploitation.

En chimie expérimentale pour l'enseignement, le coût et le temps constituent des freins souvent rédhibitoires à l'établissement d'une banque de donnée permettant une évaluation rigoureuse et fiable des résultats, mais il reste possible de faire des tests révélateurs via la comparaison ou la mise en commun de résultats provenant de différents binômes.

Chapitre 1

Introduction

On fait souvent l'amalgame entre incertitudes et erreurs. Cependant, ces deux notions sont complètement indépendantes. L'utilisation erronée de ces deux termes montre que les abus de langages entretiennent le flou malgré les recommandations très précises du Bureau International des Poids et Mesures (BIPM).

L'expression des incertitudes devrait pourtant être le fort des français puisque le siège du BIPM est en France et que nous sommes le seul pays à avoir sur notre sol l'étalon du kilogramme qui sert de référence planétaire!

1.1 Définitions

Les définitions sont issues du livre *Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)* disponible en français sur le site du BIPM.

1.1.1 Définitions générales

Grandeur

Propriété d'un phénomène, d'un corps ou d'une substance, que l'on peut exprimer quantitativement sous forme d'un nombre et d'une référence.

La référence peut être une unité de mesure, une procédure de mesure, un matériau de référence, ou une de leurs combinaisons.

Valeur d'une grandeur, valeur

Ensemble d'un nombre et d'une référence constituant l'expression quantitative d'une grandeur.

Mesurage, mesure

Processus consistant à obtenir expérimentalement une ou plusieurs valeurs que l'on peut raisonnablement attribuer à une grandeur.

Mesurande

Grandeur que l'on veut mesurer.

Via la mesure, on veut donc attribuer une valeur à une grandeur d'un mesurande.

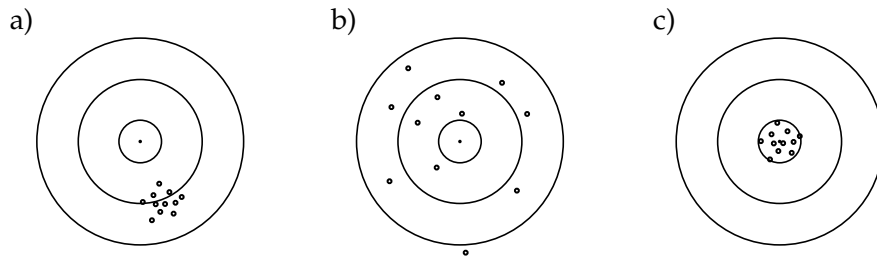


Figure 1.1 – Différents types de mesure : a) une mesure fidèle mais inexacte, b) différentes mesures avec une faible exactitude et une faible fidélité, c) des mesures justes et fidèles

Exactitude de mesure, exactitude

Étroitesse de l'accord entre une valeur mesurée et une valeur vraie d'un mesurande.

Justesse de mesure, justesse

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

Fidélité de mesure, fidélité

Étroitesse de l'accord entre les indications ou les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même objet ou d'objets similaires dans des conditions spécifiées.

Condition de répétabilité

Condition de mesurage dans un ensemble de conditions caractérisées par la *même procédure* de mesure, les *mêmes opérateurs*, le *même système* de mesure, les *mêmes conditions* de fonctionnement et le *même lieu*, ainsi que des mesurages répétés sur le *même objet* ou des objets similaires pendant une *courte période* de temps.

Répétabilité de mesure, répétabilité

Fidélité de mesure selon un ensemble de conditions de répétabilité.

Condition de reproductibilité

Condition de mesurage dans un ensemble de conditions caractérisées par des *lieux*, des *opérateurs* et des *systèmes de mesure différents*, ainsi que des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires.

Reproductibilité de mesure, reproductibilité

Fidélité de mesure selon un ensemble de conditions de reproductibilité.

La répétabilité fait référence à des mesures rapprochées dans les mêmes conditions alors que la reproductibilité fait référence à des mesures effectués dans un ensemble varié de conditions. Celles-ci intègrent :

- l'opérateur ;
- la procédure de mesure ;
- le système de mesure ;
- le lieu ;
- les conditions ;
- l'élément mesuré ;
- la période de mesure.

1.1.2 Erreurs

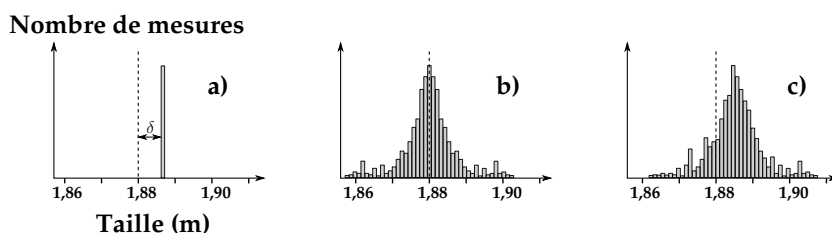


Figure 1.2 – Les différents types d’erreurs, a) le cas d’une mesure avec uniquement une erreur systématique, b) le cas d’une mesure avec uniquement des erreurs aléatoires, c) le cas d’une mesure réelle présentant simultanément les deux types d’erreurs.

Erreur de mesure, erreur

Différence entre la valeur mesurée d’une grandeur et une valeur de référence.

Erreur systématique

Composante de l’erreur de mesure qui, dans des mesurages répétés, demeure constante ou varie de façon prévisible.

Erreur aléatoire

Composante de l’erreur de mesure qui, dans des mesurages répétés, varie de façon imprévisible.

Biais de mesure, biais, erreur de justesse

Estimation d’une erreur systématique.

Connaître l’erreur sous-entend connaître la valeur vrai du mesurande, ce qui n’est possible que pour des objets étalonnés. Il est en général possible (et souhaitable) d’estimer le biais pour réduire au maximum les erreurs systématiques. La prise en compte de l’erreur aléatoire pourra être prise soit explicitement avec un calcul d’incertitude de type A ou implicitement avec un calcul d’incertitude de type B.

Si l’erreur aléatoire peut toujours être prise en compte en répétant les mesures, il peut être plus difficile d’estimer le biais qui tient compte des connaissances physiques du moment. Par exemple, la prise en compte du fond diffus cosmologique, de la radioactivité

ambiante, de la température et ses effets, de la pression, etc. Seule l'opération de calibrage des instruments avec des étalons fiables peut permettre d'assurer la minimisation de l'erreur systématique.

1.1.3 Incertitude

Incertitude de mesure, incertitude

Paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées.

Incertitude-type

Incertitude de mesure exprimée sous la forme d'un écart-type.

Incertitude définitionnelle

Composante de l'incertitude de mesure qui résulte de la quantité finie de détails dans la définition d'un mesurande.

Facteur d'élargissement

Nombre supérieur à un par lequel on multiplie une incertitude-type composée pour obtenir une incertitude élargie.

Incertitude élargie

Produit d'une incertitude-type composée et d'un facteur supérieur au nombre un.

Évaluation de type A de l'incertitude, évaluation de type A

Évaluation d'une composante de l'incertitude par une analyse statistique des valeurs mesurées obtenues dans des conditions définies de mesurage.

Évaluation de type B de l'incertitude, évaluation de type B

Évaluation d'une composante de l'incertitude de mesure autrement que par une évaluation de type A de l'incertitude.

*

L'incertitude est une composante de la mesure, on ne peut que l'estimer. En général, on exprime une incertitude élargie qui inclue simultanément l'incertitude définitionnelle et l'incertitude liée au processus de mesure (liée à l'étude statistique de plusieurs mesures et aux effets systématiques connus).

L'incertitude définitionnelle peut-être non négligeable si la définition du mesurande est peu précise (influence de la température sur le mesurande par exemple). Elle peut par contre être négligeable ou nulle pour des étalons ou des grandeurs fixées par convention.

Chapitre 2

Évaluation de l'incertitude

Une fois la valeur moyenne calculée, la seule correction est celle du biais pour réduire les sources d'erreur systématique. Cette étape dépend de chaque mesure effectuée.

Pour l'incertitude, c'est « un peu » plus long, mais la démarche à suivre est relativement transposable. De nombreux outils statistiques permettent de simplifier le traitement des données (calculatrices, logiciel R, tableurs, logiciels dédiés, etc).

La durée d'un calcul d'incertitude doit être proportionnelle à la précision souhaitée.

2.1 Démarche générale

L'obtention d'une mesure précise avec une incertitude fiable n'est pas hors de portée. Il faut procéder avec méthode et pas à pas (figure 2.1). Dans les cas les plus courants, quelques minutes doivent suffire pour fournir la grandeur *et* l'incertitude associée. Dans certains cas, certaines étapes peuvent cependant être un peu plus techniques.

Il faut commencer par évaluer l'incertitude de type A et/ou de type B (voir 2.5 et 2.4) pour aboutir à une incertitude-type composée u (voir 2.6). Ensuite, il faut multiplier l'incertitude par un coefficient k supérieur à 1 pour avoir une estimation réaliste et fiable de l'incertitude (voir 2.7). Il est alors possible de présenter le résultat final sous forme d'un intervalle avec un niveau de confiance associé (voir 2.2).

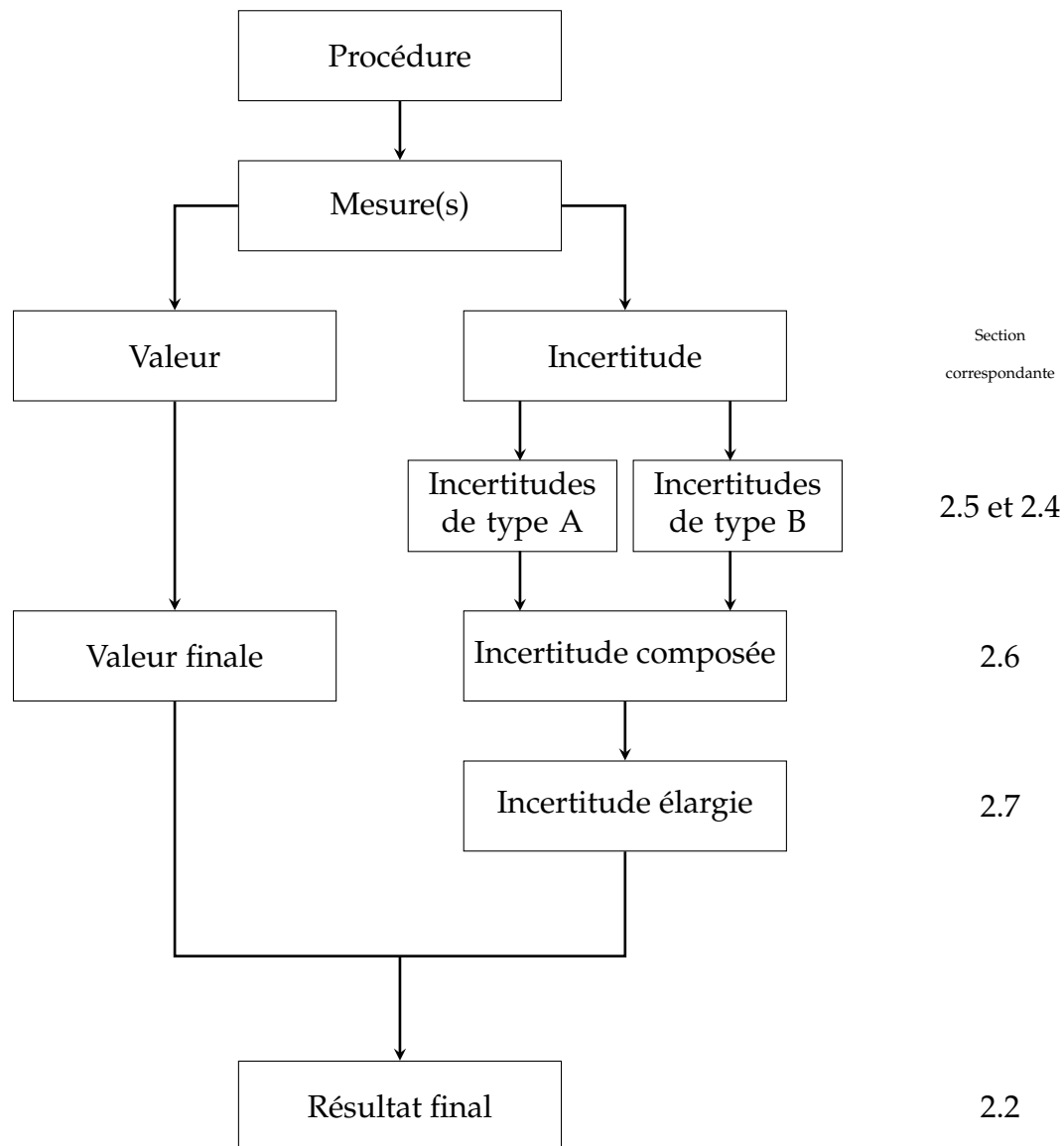


Figure 2.1 – Procédure générale pour aboutir à une mesure avec l’incertitude associée. Chacune de ces étapes est décrite en détail dans la partie correspondante. Pour la valeur, la seule correction est celle du biais pour arriver à la valeur finale. Pour l’incertitude, il faut prendre en compte toutes les sources d’incertitude, les composer puis procéder à un élargissement pour avoir une estimation réaliste de l’incertitude.

2.2 Présentation du résultat

Le résultat de la mesure d'une grandeur doit toujours être présenté avec l'incertitude associée. Son calcul va permettre d'avoir un regard critique :

- la mesure effectuée correspond-elle à la valeur attendue qualitativement ?
- bien que la valeur de la mesure diffère entre deux expériences, est-ce que le mesurande a réellement changé ?
- est-ce que la mesure est reproductible ?
- quel est le nombre de chiffres significatifs de ma mesure ?
- si on doit mesurer une concentration en dessous d'un certain seuil, est-ce que la mesure garantit de respecter la norme ?

La figure 2.2 présente les résultats obtenus par différents groupes de TP pour la mesure de la taille d'Oscar, le squelette de SVT.

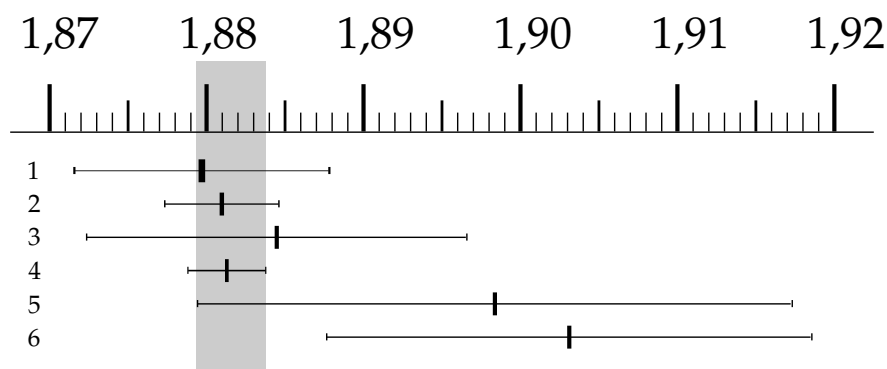


Figure 2.2 – Différents résultats obtenus pour la mesure d'Oscar.

La simple valeur de la taille d'Oscar pourrait laisser croire que les mesures sont en désaccord, cependant, l'ajout des barres d'incertitudes permet de voir que les mesures des groupes 1 à 5 concordent et qu'Oscar mesure environ 1,88 m. Le désaccord du groupe 6 avec les autres groupes permet de remettre en question leur mesure. Est-ce un problème de reproductibilité, de répétabilité ? Le protocole de mesure est-il satisfaisant ? Y-a-t-il un biais ?

Si l'exemple est anodin, il peut être vital d'avoir une mesure fiable pour des analyses toxicologiques ainsi que pour des contrôles de qualité. C'est ainsi que le résultat est présenté non pas sous la forme d'une unique valeur mais *d'un intervalle*. À cet intervalle, on va associer *un niveau de confiance*. En général, ce niveau de confiance va être égal à 68, 95 ou 99 %. ^a La longueur de l'intervalle est directement reliée à l'incertitude-type – qui correspond à généralement à un écart-type.

Le résultat final pour la mesure de la grandeur G aura donc la forme suivante :

$$G = z \pm U \quad (2.1)$$

Avec z la valeur trouvée et U l'incertitude correspondant au niveau de confiance souhaité.

⚠ Il faut veiller à donner non seulement le résultat sous la forme donnée à l'équation 2.1 mais il faut également donner le niveau de confiance associé. De plus, il est souhaitable d'indiquer la méthode de calcul utilisée pour l'obtention de U (facteur d'élargissement, hypothèses, etc).

a. Ces niveaux de confiance sont issus de certaines propriétés mathématiques de la distribution gaussienne (voir le tableau 2.1 ou l'annexe A.3).

La plupart du temps, l'intervalle est centré sur la valeur la plus probable. Cependant, il peut arriver que ce ne soit pas le cas, surtout en chimie. Le volume équivalent d'un dosage détecté par virage ne peut être que surestimé. Il faut alors adapter la méthode de calcul d'incertitude.

2.2.1 Chiffres significatifs

Dans les cas les plus courants, il est préférable de ne garder qu'un seul chiffre significatif en raison des sources d'incertitude inconnues ou négligées. Si le premier chiffre significatif est un 1, il est alors conseillé de garder le deuxième chiffre significatif car l'erreur d'arrondi est alors non négligeable. Il est tout de même possible de garder deux chiffres significatifs si l'étude d'incertitude est poussée.

Le nombre de chiffres significatif à garder sur la valeur du mesurande est lié à l'incertitude. On ne donne les chiffres significatifs que jusqu'au premier chiffre non nul de l'incertitude. En effet, au-delà, les chiffres significatifs sur le mesurande ne sont plus .. significatifs.

*

Pour les calculs intermédiaires de l'incertitude, on garde toujours plus de nombres significatifs, l'arrondi ne doit avoir lieu qu'à la dernière étape du calcul.

2.2.2 Incertitude relative

Il est également courant d'exprimer l'incertitude sous forme d'incertitude relative u'_z :

$$u'_z = \frac{u_z}{|z|} \quad (2.2)$$

L'utilisation des incertitudes relatives est courante car de nombreux calculs d'incertitude font intervenir l'incertitude relative plutôt que l'incertitude absolue (voir les exemples traités au chapitre 4). De plus, à partir des incertitudes relative, il est facile de voir l'importance des incertitudes.

2.3 Théorème de la limite centrale

Alors que le calcul d'incertitude n'est qu'une application de l'analyse statistique, les objets analysés sont des systèmes physiques. Comme ils sont souvent décrits par des distributions de probabilité gaussiennes, les résultats vont découler des propriétés mathématiques de cette distribution.

Le théorème de la limite centrale joue un rôle essentiel dans l'expression des incertitudes puisque c'est lui qui assure que la distribution de probabilité décrivant la grandeur tend vers une distribution gaussienne pour un grand nombre de mesures.

Soit z une grandeur physique aléatoire de moyenne μ et de variance σ^2 . Si σ^2 est fini, alors la distribution de la valeur moyenne sur un grand nombre n de mesures tend vers une distribution gaussienne avec une moyenne μ et une variance $\frac{\sigma^2}{n}$.

Une autre formulation courante est la suivante :

Si une grandeur est influencée par un grand nombre de facteurs indépendants et si l'influence de chacun de ces facteurs pris séparément est petite, alors la distribution de cette grandeur est une distribution gaussienne.

⚠ Bien que la distribution tende vers une gaussienne, la rapidité de la convergence n'est pas connue. C'est pourquoi il faut parfois utiliser d'autres distributions. Parmi celles-ci, les plus courantes sont les distributions rectangulaires, triangulaires, de Poisson et binomiales. Leurs propriétés sont détaillées dans l'annexe A. L'utilisation d'une distribution plutôt qu'une autre est dictée par la connaissance du système et la volonté d'avoir une incertitude qui soit à la fois la plus réduite et la plus réaliste possible. Encore une fois, il peut être plus pratique de surestimer l'incertitude que d'effectuer une analyse détaillée de la distribution réelle des résultats.

⚠ Il peut arriver que la variance ne soit pas finie, auquel cas le théorème central limite ne s'applique pas. Parmi ces exceptions notables, on peut citer la distribution Lorentzienne qui ne respecte pas le théorème de la limite centrale.

2.3.1 Distribution gaussienne

Les propriétés de la distribution gaussienne sont détaillées dans l'annexe A.3. Cependant, quelques propriétés essentielles sont à retenir. Une loi de distribution gaussienne qui a une valeur moyenne $\bar{z}$ et un écart-type σ a la forme :

$$G_{\bar{z},\sigma}(z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(z - \bar{z})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.3)$$

La probabilité $\mathcal{P}_{\bar{z},\sigma}(k)$ associée d'avoir une mesure comprise entre $\bar{z} - k\sigma$ et $\bar{z} + k\sigma$ pour certaines valeurs de k est égale à :

$$\mathcal{P}_{\bar{z},\sigma}(k) = \int_{\bar{z}-k\sigma}^{\bar{z}+k\sigma} G_{\bar{z},\sigma}(x) dx \quad (2.4)$$

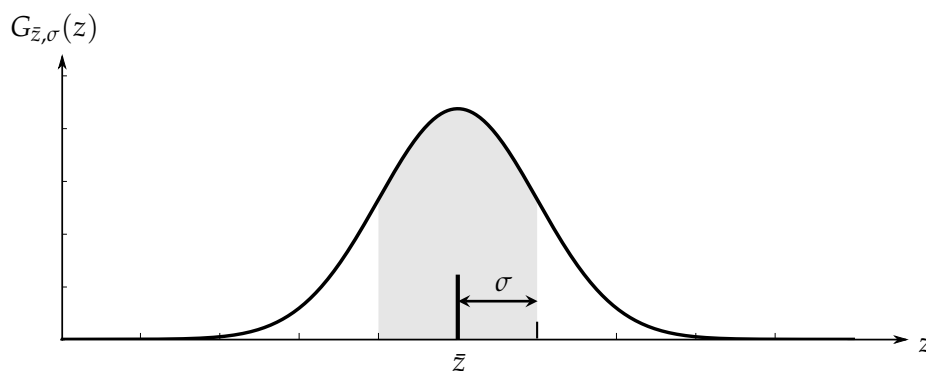


Figure 2.3 – Représentation graphique de la distribution de probabilité centrée sur $\bar{z}$ et d'écart-type σ .

k	$\mathcal{P}_{z,\sigma}(k)$
1	68,27
2	95,45
3	99,73
4	99,994
5	99,99994

Tableau 2.1 – Tableau donnant le niveau de confiance pour certains multiples de l'écart type. Les niveaux de confiance les plus utilisés sont ceux correspondant à respectivement 1, 2 ou 3 écarts-types d'une distribution gaussienne, soit 68, 95 ou 99 %.

2.4 Évaluation d'une incertitude de type B

La plupart du temps, une mesure statistique complète demande une étude trop longue pour pouvoir être menée de A à Z. Il faut alors utiliser des données fournies par un organisme tierce (le fabricant du matériel, une office national de métrologie, etc). L'essentiel de la difficulté est alors de remonter de l'expression de l'incertitude U_i donnée par le fabricant à l'incertitude-type u_i associée.^b Comme en général $U_i = k_i u_i$ avec $k_i > 1$, il faut en déduire k_i . Mais la valeur de k_i dépend aussi du niveau de confiance fourni et de la distribution supposée pour la grandeur. Le mieux est de lire la notice de l'instrument concerné ou les explications fournies par la personne fournissant l'incertitude afin de savoir exactement la distribution, le facteur d'élargissement utilisé ainsi que le niveau de confiance.

- Le fabricant fournit une indication :
 - Il donne l'incertitude-type.

$$u_{i,B} = U_i \quad (2.5)$$

- Il donne l'incertitude sous la forme $\pm U_i$. La loi est supposée rectangulaire avec un niveau de confiance égal à 100 % et on a alors :^c

$$u_{i,B} = \frac{U_i}{\sqrt{3}} \quad (2.6)$$

Exemples : Pipette jaugée, burette graduée.

b. Pour simplifier, on prend la notation u_i pour l'incertitude-type. Mais celle-ci n'est pas forcément égale à un écart-type issu d'une mesure statistique.

c. On a supposé que U_i correspond à la demi-largeur de la distribution rectangulaire.

- Il donne une incertitude sans dire que c'est une incertitude-type. La loi est supposée rectangulaire avec un niveau de confiance égal à 100 % :^d

$$u_{i,B} = \frac{U_i}{2\sqrt{3}} \quad (2.7)$$

Exemples : résolution d'un instrument, graduation d'un instrument analogique (cadran, réglet).

- Le fabricant ne fournit pas d'indication mais on connaît les valeurs extrêmes mesurables z^+ et z^- . L'incertitude U_i est maximale et vaut $U_i = z^+ - z^-$ et la valeur moyenne est $\bar{z} = \frac{z^+ + z^-}{2}$:
- On suppose une distribution rectangulaire :

$$u_{i,B} = \frac{U_i}{2\sqrt{3}} \quad (2.8)$$

Comme c'est le cas le plus défavorable, ce choix est le plus souvent effectué pour ne pas sous-estimer l'incertitude.

- On suppose la distribution triangulaire :

$$u_{i,B} = \frac{U_i}{2\sqrt{6}} \quad (2.9)$$

- On suppose la distribution gaussienne et que l'on a le niveau de confiance $\mathcal{P}_{z,\sigma}$ d'avoir une mesure entre $\bar{z} \pm U_i/2$, alors $u_{i,B} = \frac{U_i}{k_i}$:

$\mathcal{P}_{z,\sigma}$	k_i
50,00	1,36
68,27	2
95,45	4
99,73	6

Tableau 2.2 – Quelques valeurs de k_i permettant d'avoir l'incertitude-type en fonction du niveau de confiance $\mathcal{P}_{z,\sigma}$ associé. $u_i = \frac{U_i}{k_i}$

2.5 Évaluation d'une incertitude de type A

Lorsque c'est possible, avoir une étude statistique plutôt qu'une unique mesure permet de réduire de manière significative l'incertitude. En plus de la diminution de l'incertitude, un ensemble de mesure permet de prendre simultanément en compte des effets qui sont autrement difficiles à estimer. L'intérêt des méthodes statistiques est d'autant plus élevé que le nombre de mesure est grand.^e

d. On a supposé que U_i correspond à la largeur de la distribution rectangulaire.

e. La découverte du potentiel boson de Higgs a nécessité l'analyse de données provenant de 10^{14} collisions.

2.5.1 Écart-type, variance

Suite à l'ensemble des mesures $z_1, \dots, z_n$, il faut calculer la valeur moyenne $\bar{z}$ ainsi que l'écart-type de la moyenne $\sigma_{\bar{z},A}$.

La moyenne est :

$$\bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i \quad (2.10)$$

L'écart-type sans biais (*standard deviation* en anglais) est égal à :

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2} \quad (2.11)$$

⚠ Le dénominateur est égal à $n - 1$. Il faut faire attention car il existe également l'écart-type quadratique $\sigma'_{n,A}$ pour lequel le dénominateur est égal à n . Il faut ici retenir qu'il est impossible de calculer une incertitude de type A fiable à partir d'une unique mesure. Le dénominateur est donc bien $n - 1$ et pas n . On a aussi $\sigma_{n-1} > \sigma'_n$ mais la différence est d'autant plus faible que n est grand.

L'incertitude-type à retenir est l'écart-type de la moyenne :

$$u_{\bar{z},A} = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \quad (2.12)$$

L'équation 2.12 indique que l'incertitude-type sur la moyenne tend vers 0 lorsque n augmente et qu'elle diminue comme la racine carrée de n . Il faut donc 4 fois plus de mesures pour diviser par deux l'incertitude. En pratique, à partir d'une cinquantaine de mesures, l'analyse statistique commence à être robuste. En dessous, l'incertitude sur l'incertitude-type est relativement élevée (tableau 2.3).

n	Incertitude sur l'incertitude $\Delta\sigma/\sigma$ en %
2	76
3	52
4	42
5	36
10	24
20	16
30	13
50	10

Tableau 2.3 – Écart-type relatif de l'écart-type expérimental de la moyenne $\bar{z}$ de n observations indépendantes d'une variable aléatoire z , distribuée selon une loi normale, par rapport à l'écart-type de cette moyenne.

Il est ainsi possible d'avoir une estimation rapide de l'incertitude sur l'incertitude-type de type A. Le tableau 2.3 permet de voir que même avec un grand nombre de valeur, l'écart-type calculé de manière directe avec la formule donnée à l'équation 2.12 sous-estime l'incertitude de manière significative puisque même pour 50 mesures, il peut y avoir une variabilité de l'écart-type de 10 %.^f C'est ce qui va justifier la multiplication de l'incertitude par un facteur k supérieur à 1 au paragraphe 2.7 pour être sûr d'avoir une incertitude fiable.

f. Les incertitudes de type B peuvent donc être au moins autant voire plus précises que celles de type A. Le plus gros risque avec les incertitudes B est d'oublier un des facteurs responsables de l'incertitude.

2.6 Formule de propagation de l'incertitude

Après avoir obtenu les incertitudes de type A et B, il faut en déduire l'incertitude finale sur la grandeur z mesurée. Dans le cas d'une grandeur dont on connaît les sources d'incertitude, il faut ajouter les différentes incertitudes-types de type A ou B pour toutes les sources d'incertitude :

$$u_z = \sqrt{\sum_i u_{i,B}^2 + \sum_i u_{i,A}^2} \quad (2.13)$$

L'équation 2.13 ne différencie pas les incertitudes-types de type A ou B. Elles sont toutes considérées sur un pied d'égalité.^g

Cependant, il est aussi courant que z se déduise indirectement à partir d'autres grandeurs mesurées. La grandeur z est alors une fonction de différentes variables *considérées indépendantes* $x_1, \dots, x_n$:

$$z = f(x_1, \dots, x_k)$$

Il faut alors propager les incertitudes sur les x_i pour obtenir celle sur z . Si z est une fonction de l'ensemble des variables x_i . Si les incertitudes-types sur les différentes variable u_i sont connues, alors l'incertitude finale sur z est égale à :

$$u_z = \sqrt{\left(\frac{\partial z}{\partial x_1} u_1\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial z}{\partial x_k} u_k\right)^2} \quad (2.14)$$

2.6.1 Cas particulier d'une addition

Si z est une addition de la forme :

$$z = \sum_{i=1}^k \pm x_i \quad (2.15)$$

alors l'incertitude-type sur z est égale à :

$$u_z = \sqrt{\sum_{i=1}^k u_i^2} \leq \sum_{i=1}^k |u_i| \quad (2.16)$$

2.6.2 Cas particulier d'un quotient simple

De même, si z est un quotient de la forme :

$$z = \frac{x_1 \times \dots \times x_k}{x_l \times \dots \times x_n} \quad (2.17)$$

alors :

$$\frac{\partial z}{\partial x_i} = \pm \frac{z}{x_i} \quad (2.18)$$

et donc, on peut en déduire que :

$$\frac{u_z}{|z|} = \sqrt{\sum_{i=1}^k \left(\frac{u_i}{x_i}\right)^2} \leq \sum_{i=1}^k \left|\frac{u_i}{x_i}\right| \quad (2.19)$$

g. En toute rigueur, il peut y avoir double comptage des incertitudes de type B, mais l'analyse devient alors plus complexe et sort du cadre de ce cours.

L'utilisation de l'écart-type relatif permet de simplifier l'expression de l'incertitude et de faciliter le calcul.

2.6.3 Remarque sur l'ancienne méthode de calcul

L'ancien calcul qui ajoutait les différentes incertitudes-types (ou des incertitudes-types relatives, à droite des équations 2.16 et 2.19) en valeur absolue est *toujours* un majorant de l'incertitude réelle. En effet, l'ancienne formule suppose que toutes les incertitudes s'additionnent de la manière toujours la plus défavorable possible. Ce qui revient à supposer que les sources d'incertitude ne sont pas indépendantes. Or, lorsqu'elles le sont, elles s'ajoutent de manière quadratique et non pas linéaire comme le laissait supposer l'ancienne méthode de calcul.

2.6.4 Méthode de réduction

À partir d'un ensemble de mesures indirectes qui permettent de calculer z : $z_1 = f(x_1, \dots, x_k)_1, \dots, z_n = f(x_1, \dots, x_k)_n$. Il peut être tentant de faire une analyse d'incertitude par réduction sur les $(z_1, \dots, z_n)$ pour estimer l'incertitude plutôt que d'utiliser la formule de propagation des incertitudes. Cependant, cette méthode, bien qu'en apparence plus simple est moins précise sur l'incertitude finale. Elle est donc déconseillée.

2.6.5 Points aberrants

Il peut arriver d'avoir un point très nettement en désaccord avec une série de mesure. La question principale est de savoir s'il est légitime de supprimer ce point ou non. Pour cela, on peut utiliser le critère de Chauvenet.

À partir de la série de mesures, il est possible de déterminer la valeur moyenne et l'incertitude-type u . Pour la mesure discutable, il est alors possible de regarder à combien d'écart-type la mesure se situe de la moyenne :

$$k = \frac{|z_{\text{aberrant}} - \bar{z}|}{u} \quad (2.20)$$

Il est alors possible de connaître le niveau de confiance $\mathcal{P}_{z,k\sigma}$ correspondant à $k\sigma$ pour une gaussienne (voir annexe A.3). La probabilité d'avoir une mesure en dehors de l'intervalle $k\sigma$ est égale à $1 - \mathcal{P}_{z,k\sigma}$. Pour une série de n mesures, la probabilité d'avoir une mesure en dehors de l'incertitude définie est donc égale à :

$$\mathcal{P} = n \times (1 - \mathcal{P}_{z,k\sigma}) \quad (2.21)$$

Il est possible d'éliminer le point « aberrant » si (critère de Chauvenet) :

$$\mathcal{P} < 0,5 \quad (2.22)$$

Il faut alors recalculer $\bar{z}$ et u .

*

Cette discrimination étant arbitraire, surtout compte tenu de l'incertitude sur u pour un petit nombre de mesure, la meilleure solution est de refaire une mesure et voir si le point aberrant n'est pas dû à un problème de répétabilité. Si l'erreur de répétabilité est avérée, la chaîne de mesure peut alors être légitimement incriminée.

2.7 Incertitude élargie

Comme déjà évoqué, l'incertitude sur l'incertitude dans le cas d'une évaluation de type A peut être très importante. Il est donc nécessaire de multiplier l'incertitude-type u par un coefficient k pour avoir une incertitude en adéquation avec le niveau de confiance exigé. Le plus couramment, c'est le test- t ou test de Student qui est utilisé.

La valeur du coefficient k dépend du nombre de degrés de liberté ν .

- Dans le cas d'une mesure directe, le nombre de degrés de liberté ν est égal à $n - 1$ avec n le nombre de mesures.
- Pour une incertitude de type B (u_B) maximale, on considère que le nombre de degrés de liberté est infini. Sinon, on utilise la formule suivante :

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta u_B}{u_B} \right)^{-2} \quad (2.23)$$

- Dans le cas d'une mesure indirecte où $z = f(x_1, \dots, x_l)$, il faut utiliser la formule de Welch-Satterthwaite pour calculer le nombre de degrés de liberté effectifs :

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{u_z^4}{\sum_i \frac{c_i^4 u_i^4}{\nu_i}} \quad (2.24)$$

avec

- u_z l'incertitude-type de la grandeur z ;
- $c_i = \frac{\partial z}{\partial x_i}$;
- ν_i les degrés de libertés pour chaque grandeur x_i .

On prend ensuite l'entier inférieur ou on procède par interpolation pour déterminer la valeur de k .

Il faut ensuite utiliser le tableau B.3 donné page 70 qui donne k en fonction du nombre de degrés de liberté ν et du niveau de confiance souhaité $\mathcal{P}_{z,t\sigma}$. L'incertitude finale U_z est alors égale à :

$$U_i = k u_z \quad (2.25)$$

*

Lorsque l'évaluation finale de l'incertitude fait intervenir un facteur d'élargissement, il faut alors le donner de manière explicite et expliquer la manière dont il a été obtenu. En particulier la distribution utilisée. S'il est courant d'utiliser la distribution de Student, il existe d'autres distributions pour calculer le facteur d'élargissement.

*

Dans le doute ou sans la connaissance du nombre de degrés de liberté, la convention est d'utiliser un facteur $k = 2$ pour élargir l'incertitude-type.

2.8 Corrélations

2.8.1 Covariance

Jusqu'à présent, nous avons supposé que les sources d'incertitude sont non corrélées, c'est à dire indépendantes l'une de l'autre. Cependant, il peut arriver qu'une seule grandeur (comme la température) influence *simultanément* plusieurs sources d'incertitude (la dilatation de plusieurs instruments de mesure par exemple). Dans ce cas, les formules qui ajoutent les carrés des incertitude peuvent donner des valeurs inférieures à l'incertitude réelle.

La covariance^h va permettre de mesurer si plusieurs sources d'incertitude varient simultanément selon la même tendance. Pour n mesures $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$, la covariance est égale à :

$$\text{cov}(x, y) = \frac{1}{n} \left(\sum_i x_i \times y_i - \sum_i x_i \times \sum_i y_i \right) \quad (2.26)$$

$$= \frac{1}{n} \sum_i (x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y}) \quad (2.27)$$

$$= \overline{xy} - \bar{x} \times \bar{y} \quad (2.28)$$

Qualitativement, si x et y sont simultanément au dessus ou en dessous de la moyenne, alors le terme va devenir de plus en plus positif alors que si les variables sont indépendantes, il va être faible car des termes positifs vont être compensés par des termes négatifs dans la somme.

2.8.2 Coefficient de corrélation

La covariance a la dimension du produit xy et peut varier librement, son interprétation directe est donc complexe. C'est pourquoi on introduit le coefficient de corrélation r qui est adimensionné et qui a l'avantage d'être toujours compris entre -1 et 1.

$$r = \frac{\text{cov}(x, y)}{\sigma_x \times \sigma_y} = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \times \sqrt{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2.29)$$

Bien qu'il n'y ait pas de critère objectif permettant de trancher sur le fait que x et y aient les même variations, plus ce coefficient est proche de 1 en valeur absolue, plus on peut dire qu'une variable est une fonction affine de l'autre.

h. La covariance est parfois notée σ_{xy} , mais il faut se méfier de la notation car ce n'est pas l'écart-type du produit xy . De même, elle est parfois notée σ_{xy}^2 ce qui est encore pire car la covariance peut être négative !

2.8.3 Test du χ^2

Si on connaît la distribution théorique, il peut être intéressant de voir si les points mesurés suivent la distribution théorique. Pour cela, il faut disposer d'un nombre de points le plus grand possible puis être capable de voir si la différence entre les points expérimentaux et la distribution théorique est significative.

Le principe du test du χ^2 est de comparer la « distance » entre la distribution étudiée et un seuil critique afin de déterminer si on peut dire *raisonnablement* que la distribution expérimentale est en accord avec la distribution théorique. Ou autrement dit que les différences observées entre les deux distributions ne sont pas seulement dues au faible nombre de points expérimentaux.

Il faut alors en général vérifier que les mesures suivent bien une distribution gaussienne. Les étapes sont les suivantes :

1. Calculer la moyenne $\bar{z}$ et l'écart-type sans biais σ des n mesures.
2. Trier les grandeurs mesurées par ordre croissant.
3. Calculer les valeurs centrées réduites :

$$w_i = \frac{z_i - \bar{z}}{\sigma} \quad (2.30)$$

4. Calculer le nombre de classes (ou groupes de mesures) à conserver.

Le nombre de classe l peut être calculé suivant deux formules :

$$l = \sqrt{n} \quad (2.31)$$

ou :

$$l = 1 + 3,3 \log n \quad (2.32)$$

5. Il faut ensuite diviser l'intervalle $[w_{\min}, w_{\max}]$ en l intervalles distincts pour compter le nombre de mesures dans chaque intervalle.

Si jamais un intervalle comporte moins de 5 mesures, il faut alors le regrouper avec l'intervalle adjacent (on réduit alors le nombre de classes).

6. Calculer le nombre de mesures par intervalle puis la fréquence f_i correspondante.
7. Calculer la fréquence théorique f_i^t pour une distribution gaussienne correspondant au même intervalle.
8. Calculer le χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^l \frac{(f_i - f_i^t)^2}{f_i^t} \quad (2.33)$$

9. Calculer le nombre de degré de liberté, dans notre cas, il est égal à :

$$\nu = l - 3 \quad (2.34)$$

10. Utiliser le tableau de χ^2 donné en annexe B.4 page 72 pour regarder si l'hypothèse d'une distribution gaussienne est plausible ou non. Plus le χ^2 est faible, plus la probabilité d'avoir une distribution gaussienne est élevée.

Pour lire le tableau, il faut regarder la première colonne pour laquelle la valeur χ_0^2 est supérieure à la valeur de χ^2 . On a alors le pourcentage de chance que la distribution soit effectivement gaussienne. Le plus souvent, si ce pourcentage est supérieur à 95 %, alors on considère que la distribution est bien gaussienne.

⚠ Il faut toujours vérifier graphiquement que l'allure des histogrammes représentant la distribution des mesures correspond à celui attendu pour une distribution gaussienne.

*

Il est possible d'appliquer le test du χ^2 à une distribution quelconque, dans tous les cas, le principe est de calculer la grandeur χ^2 donnée à l'équation 2.33. Seul le calcul du nombre de degrés de liberté peut changer.

2.8.4 Régression linéaire

Pour une série de points $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$, le but est de montrer que l'on a la relation linéaire suivante :

$$y = A \times x + B \quad (2.35)$$

Le principe est de minimiser la grandeur :

$$\chi'^2 = \sum_i (y_i - Ax - B)^2 \quad (2.36)$$

qui ressemble au terme calculé à la formule 2.33 mais où l'on ne divise pas par le terme f_i^t . Il faut ensuite dériver χ'^2 par rapport à A et B et annuler simultanément les deux dérivées pour obtenir les expressions numériques de A et B :

$$B = \frac{\sum_i x_i^2 \sum_i y_i - \sum_i x_i \sum_i x_i y_i}{\Delta} \quad (2.37)$$

$$A = \frac{n \sum_i x_i \times y_i - \sum_i x_i \sum_i y_i}{\Delta} \quad (2.38)$$

avec :

$$\Delta = n \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i \right)^2 \quad (2.39)$$

L'utilisation de ces formules sert à faire une régression linéaire par méthode des moindres carrés.

L'incertitude sur y est de l'ordre de :

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_i (y_i - A \times x - B)^2} = \sqrt{\frac{1}{n-2} \chi'^2} \quad (2.40)$$

où le terme $n - 2$ vient du fait que les deux paramètres A et B sont estimés à partir des données.

Les incertitudes sur A et B sont de l'ordre de :

$$\sigma_B = \sigma_y \sqrt{\sum_i \frac{x_i^2}{\Delta}} \quad (2.41)$$

$$\sigma_A = \sigma_y \sqrt{\frac{N}{\Delta}} \quad (2.42)$$

La relation linéaire, si elle est valable et si l'incertitude σ_y est indépendante du point considéré assure que σ_x est de l'ordre de σ_y / B

Le coefficient de corrélation linéaire est souvent une manière de quantifier à quel point la régression linéaire est pertinente, cependant on peut avoir un coefficient de corrélation linéaire élevé pour des grandeurs qui ne sont pas liées par une relation linéaire. En effet, le traitement mathématique suppose que l'incertitude σ_y est indépendante du point considéré, ce qui n'est pas forcément vrai si on a une relation exponentielle entre x et y de type $y = A \exp(Bx)$. En effet, si on veut montrer une relation linéaire, on va tracer $\ln y = f(x)$. Or la fonction logarithme est non linéaire, l'incertitude sur $\ln y$ sera donc d'autant plus grande que y sera faible.

De même, on peut avoir un biais qui dépend de la valeur de x et qui indique alors que les grandeurs mesurées sont linéairement liées entre elles mais pas forcément les grandeurs vraies.

2.9 De l'importance de garder un œil critique sur les modélisations linéaires

Il n'est pas rare de devoir modéliser des données expérimentales, cependant, le traitement mathématique ne doit pas cacher certaines erreurs grossières qui peuvent découler de la modélisation linéaire.

2.9.1 Le r^2 n'a pas de signification physique intrinsèque

Malgré certaines croyances qui traînent, le coefficient de corrélation peut être aussi proche de 1 que souhaité sans que cela n'indique rien sur la valeur du modèle où ce qu'il est possible d'en tirer.

Par exemple, en augmentant l'échantillonnage, il est possible de réduire considérablement l'importance d'un point aberrant (tableau 2.4). Il est ainsi possible d'influer arbitrairement sur la modélisation via les paramètres utilisés lors de l'acquisition.

Nombre de points	r^2
10	0,95040
50	0,98610
100	0,99278
1000	0,99925
10000	0,99993
100000	0,999993

Tableau 2.4 – Coefficients de corrélation pour une fonction $f(x) = x$ ayant un point singulier pour lequel $f(0) = 1$. Le nombre de points indique la taille de l'échantillon utilisé pour faire la modélisation linéaire en gardant un unique point aberrant.

2.9.2 Trois chiffres n'en résument pas 22

Le coefficient de régression linéaire ainsi que les coefficients de corrélation n'indiquent en rien la qualité du modèle. Le quartet d'Anscombe représenté figure 2.4 indique ainsi 4 jeux de données donnant la même régression linéaire et le même coefficient de corrélation (entre autre).

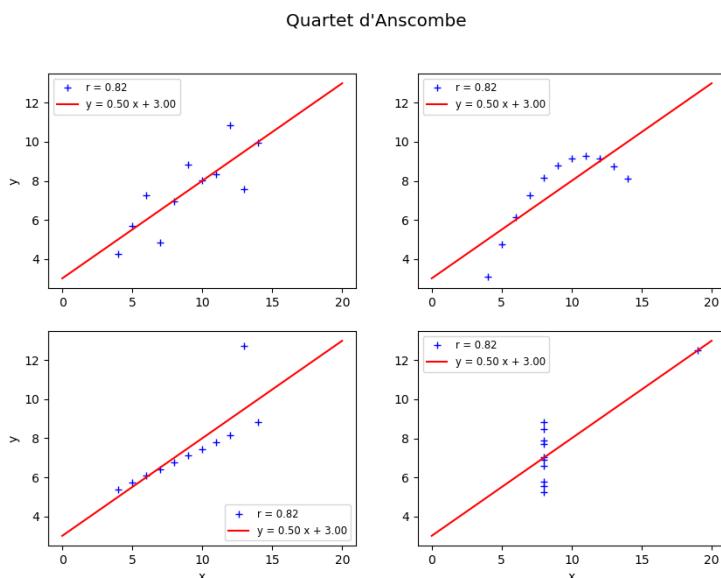


Figure 2.4 – Représentation graphique des données du quartet d'Anscombe. Pour les quatre séries de points : la moyenne et la variance des données en abscisse et en ordonnée sont identiques, tout comme le coefficient de corrélation et l'équation résultant de la régression linéaire.

- Sur le graphique en haut à gauche, il y a effectivement une relation qui a l'air linéaire (les résidus – ou écart entre le modèle et les points – sont aléatoirement répartis de part et d'autre de la droite) ;
- Sur le graphique en haut à droite, la relation a l'air plutôt parabolique (les résidus suivent une évolution qui n'est clairement pas aléatoire).
- En bas à gauche, il y a l'air d'avoir un point aberrant en ordonnée, il resterait à vérifier ce point et voir s'il est effectivement aberrant (en refaisant une série de mesures pour la valeur de x se distinguant des autres), il peut aussi s'agir d'un point où le modèle n'est pas valable ;
- En bas à droite, c'est une des valeurs en abscisse qui a l'air de se distinguer des autres, si c'est le cas et qu'il faut corriger, alors un traitement pour une unique valeur de x serait plus pertinent qu'une modélisation. S'il y a bien dispersion, il faut peut-être créer un modèle ayant deux domaines de validité.

Le fait d'avoir une faible valeur pour le coefficient de corrélation r (0,82 dans ce cas précis) ne change rien aux problèmes sous-jacents, il aurait été possible de créer des exemples similaires avec une valeur de r aussi proche de 1 que voulu.

2.9.3 Les transformations non linéaires, le biais et les incertitudes peuvent venir tout chambouler

Pour le suivi cinétique d'une décoloration de composé chimique, la loi attendue pour l'absorbance est la suivante :

$$A = A_0 \exp(-kt) \quad (2.43)$$

Il est donc courant de tracer $\ln(A) = f(t)$ pour remonter à la valeur de la constante de temps k qui est la pente de la droite. En pratique, de nombreuses complications peuvent survenir (figure 2.5).

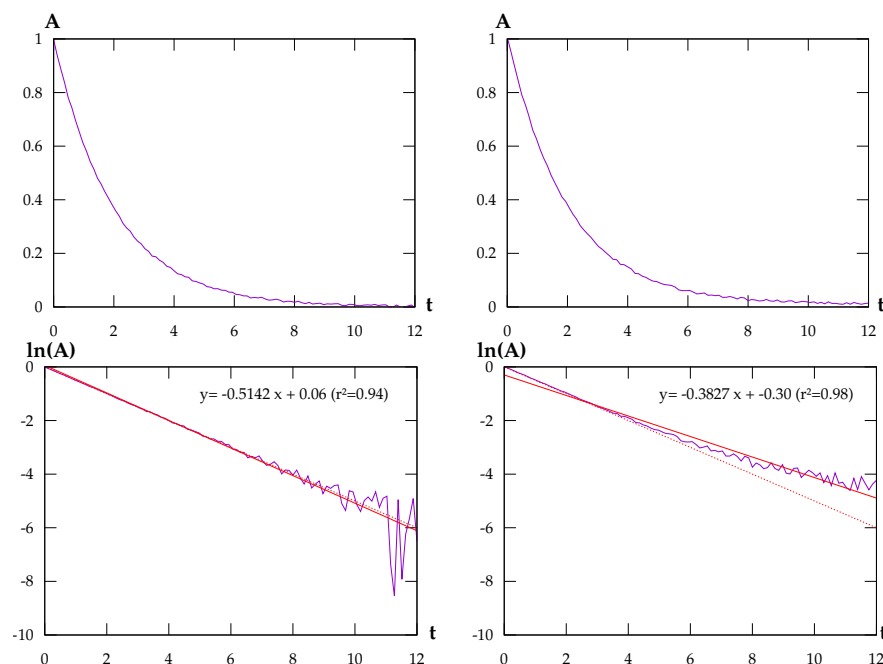


Figure 2.5 – Exemple de résultats possibles en cinétique pour $A_0 = 1$ et $k = 0,5 \text{ s}^{-1}$. À gauche, une acquisition correspondant à des données légèrement bruitée (0,01 d'incertitude), à droite, il y a non seulement du bruit mais aussi un très léger biais de 0,01. Les données non traitées sont données en haut et les données linéarisées sont données en bas. L'équation de la régression linéaire est donnée ainsi que la droite correspondante. Le trait en pointillé correspond à la modélisation théorique idéale.

À gauche, le simple fait d'avoir du bruit fait baisser drastiquement le coefficient de corrélation, en particulier à cause des points aux temps long. En effet, l'incertitude sur l'absorbance est alors non négligeable dans une partie où la fonction $\ln(A)$ diverge. Les points y sont alors particulièrement dispersés.

À droite, le fait d'avoir un léger décalage, même très faible, suffit à rendre la corrélation fort peu satisfaisante. Normalement, le fait de faire le blanc avec l'appareil est censé éliminer tout décalage des données, mais la moindre incertitude sur le blanc peut avoir des conséquences drastiques sur la corrélation qui découle de la mesure.

Pour corriger ces effets, il faut soit faire une régression pondérée qui favorise les points aux temps courts afin de leur donner plus d'importance soit une régression non linéaire sur les points originaux.

Regressi propage ainsi correctement les incertitudes, cela permet d'améliorer significativement les résultats comme indiqué figure 2.6. Bien que l'incertitude sur l'absorbance soit toujours de l'ordre de 0,01 pour la mesure directe, elle est non constante et

croît rapidement avec le temps. Les corrections induites en propageant l'incertitude permettent d'avoir des valeurs de a et b en accord avec les valeurs théoriques correspondantes ($a = 500 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $b = 0$), ce qui n'était pas le cas précédemment.

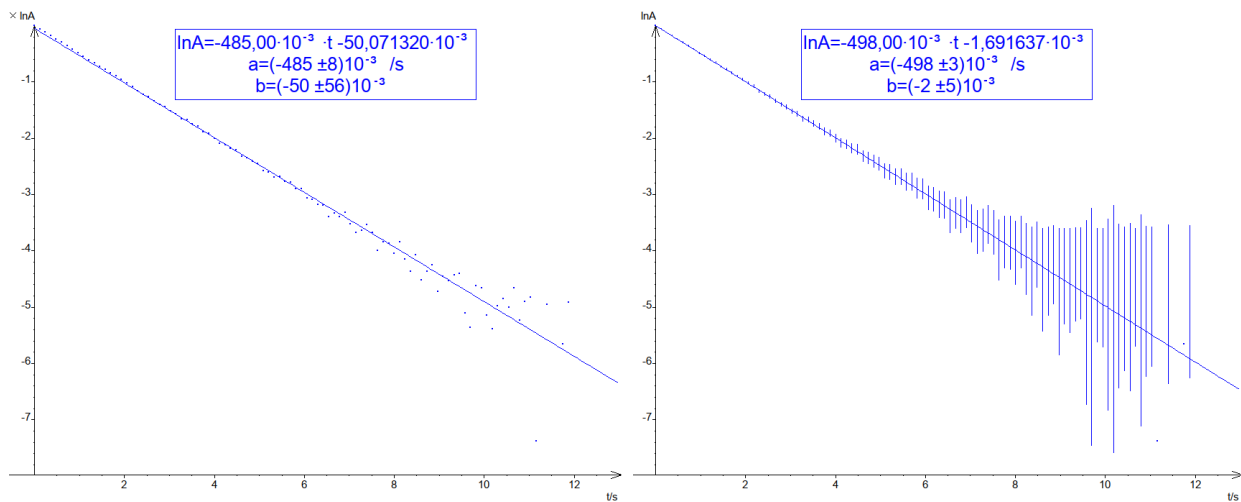


Figure 2.6 – Prise en compte des incertitudes et de leur propagation lors de transformations non linéaires. Les points sont les mêmes que ceux utilisés à gauche dans la figure 2.5. À gauche, modélisation sans propagation des incertitudes, à droite avec propagation.

Il est important de comprendre que les calculatrices ou autres logiciels basique comme Excel ou Libreoffice font des régressions qui correspondent au cas de gauche et non à celui de droite.

2.9.4 Il faut toujours tracer ses données avant modélisation

Comme vu à la section 2.9.2, il faut toujours tracer les données brutes et le modèle pour voir si les deux correspondent ou non.

La figure 2.7 montre que l'on peut également avoir des corrélations *non linéaires* avec un coefficient de corrélation linéaire nul. C'est pourquoi il faut encore une fois toujours représenter graphiquement la distribution des deux variables pour voir s'il y a des corrélations non linéaires.

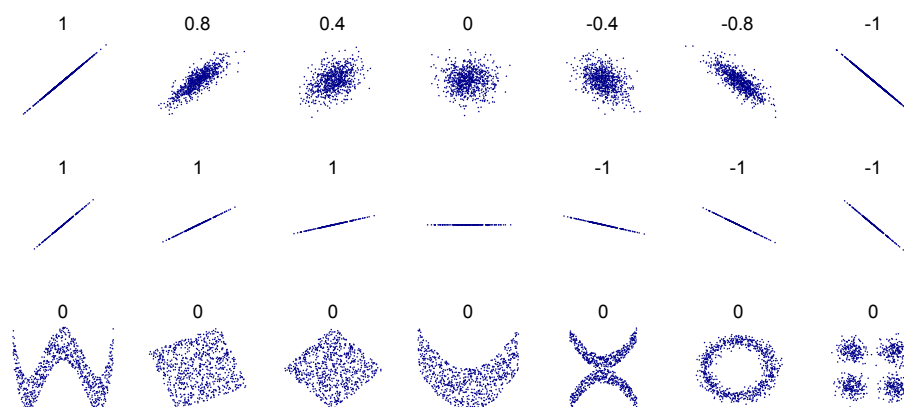


Figure 2.7 – Différentes situations avec les valeurs de r associées. Sur la première ligne, la corrélation entre les deux variables est d'autant plus grande en valeur absolue que les deux variables sont linéairement dépendantes l'une de l'autre. Sur la deuxième ligne, quelque soit la relation linéaire, le coefficient de corrélation reste égal à 1 en valeur absolue. Le signe permet de dire si la monotonie des deux variables est identique ou non. La troisième ligne montre que l'on peut avoir un coefficient de corrélation linéaire nul mais tout de même avoir des corrélations *non linéaires*.

Chapitre 3

Les incertitudes en chimie

Le calcul d'incertitude va surtout être exigé en TP puisqu'il est directement lié à des mesures expérimentales. Le but est de minimiser l'incertitude en manipulant les appareils pour que l'incertitude réelle soit la plus proche possible de celle fournie par le fabricant.

3.1 Verrerie

Pour la verrerie, les contenant sont généralement divisés en 3 classes :

- La verrerie de classe B qui a une précision faible.
- La verrerie de classe A qui a une précision élevée.
- La verrerie de classe AS qui a une précision élevée et un temps d'écoulement calibré.

En général, la classe ainsi que l'incertitude (de type B) est inscrite sur la verrerie. Pour la verrerie de classe AS, il est également donné un temps d'attente qui correspond au temps pour que le film de liquide sur les paroi s'écoule lui aussi.

3.1.1 Ajustement du ménisque

Pour le ménisque, dans le cas le plus général il est concave, la graduation ou la lecture correspond au bas du ménisque. Il est possible de mettre une feuille foncée pour rendre le ménisque plus visible. Cependant, si le ménisque est convexe, c'est alors le haut du ménisque qui sert de référence.

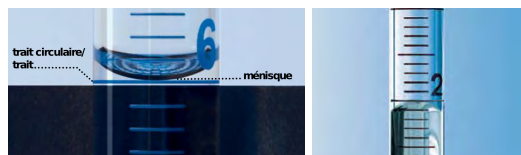


Figure 3.1 – Dans le cas d'un ménisque concave (à gauche, cas le plus courant) le volume indiqué correspond au bas du ménisque. À droite, dans le cas d'un ménisque convexe, c'est le haut qui sert de référence.

La lecture du volume équivalent peut se faire de manière plus précise pour les burettes ayant un trait bleu (figure 3.2).

3.1.2 Fioles jaugées

Pour le remplissage :

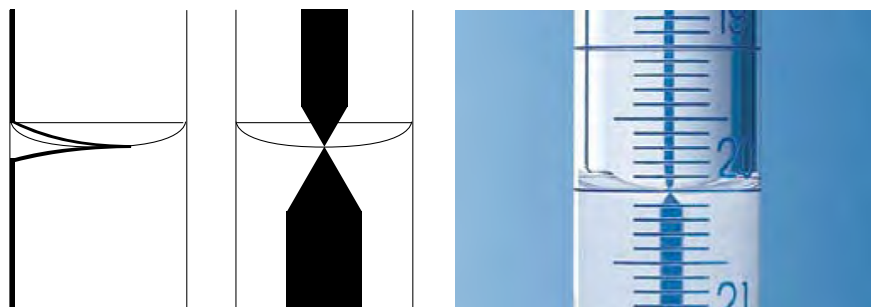


Figure 3.2 – Pour les burettes à bande bleue, la lecture est plus précise et se fait à la jonction des deux pointes. À gauche, une vue de côté qui permet de voir une pointe nette pour la lecture du volume, à droite deux vues de face qui montrent la lecture du volume à la jonction des deux pointes.

1. Placer dans la fiole jaugée la quantité de substance exactement pesée ou bien verser un liquide.
2. Remplir la fiole d'eau distillée jusqu'à la moitié environ et l'agiter afin de réaliser la dissolution ou bien le mélange.
3. Ajouter de l'eau distillée presque jusqu'au trait de jauge.
4. Ajouter le volume restant nécessaire à l'aide d'une pissette (ou pipette) jusqu'à ce que le ménisque se trouve exactement au niveau du trait circulaire. La lecture doit être effectuée à la hauteur des yeux! *La paroi de verre au-dessus du trait ne doit pas être mouillée.*
5. Ensuite, boucher la fiole et l'agiter en la retournant plusieurs fois pour réaliser le mélange.

L'étape n° 2 est souvent oubliée, pourtant, avec le mélange, il peut y avoir une variation du volume ou un échauffement local qui pourrait fausser la mesure.

Pour l'étape n° 4, il faut mieux utiliser une pipette (ou une pipette pasteur) en verre – non jaugée – afin de compléter au trait de jauge. Le jour de l'examen, avec le stress et les membres qui tremblent, vous êtes sûrs de *toujours* dépasser le trait de jauge.^a

Au passage, **on ne prélève JAMAIS avec une pipette directement dans une fiole jaugée.**^b

*

Pour les fioles jaugées, la dilatation du verre avec la température est en général négligeable. Bien que les verres utilisés puissent être utilisés dans une vaste gamme de température, il est en général préférable de les utiliser à température ambiante. Si la dissolution est fortement endo- ou exo-thermique, il est préférable de faire une pré-dissolution dans un bécher que l'on rincera par la suite.

En général, la couleur est une indication de la classe : B correspond à de la verrerie de classe B, bleu correspond à de la verrerie de classe A et brun à l'une ou l'autre (la coloration est plus résistante). Il faut mieux lire les indications données sur la verrerie.

a. Même si vous ne ratez jamais, ça s'appelle la loi de Murphy.

b. C'est le mal, et ça sera sanctionné par le jury!

3.1.3 Pipettes

1. À l'aide d'une poire de pipetage, remplir la pipette jusqu'à 5 mm au-dessus du trait de graduation de volume souhaité.
2. Essuyer l'extérieur de la pointe de la pipette avec un tissu de cellulose.
3. Régler le ménisque.
4. Essuyer les gouttes restantes sur la pointe.
5. Tenir la pipette verticalement, appuyer la pointe de la pipette contre la paroi du récipient étant tenu incliné et laisser s'écouler le contenu. Ne pas écarter la pointe



Figure 3.3 – Pour verser le liquide, la pointe de la pipette doit être en contact avec la surface en verre inclinée.

de pipette de la paroi !

6. Dès que le ménisque s'immobilise dans la pointe, commence le temps d'attente (de 5 s en général, seulement pour les pipettes de classe AS).
7. Une fois le temps d'attente écoulé, faire glisser et essuyer le long de la paroi la pointe de la pipette sur environ 10 mm vers le haut. Une partie du liquide restant s'écoule alors.

Lors du pipetage et de la mise au point du ménisque supérieur, la pointe de la pipette doit être sortie du b cher de prélèvement.

Il faut impérativement attendre le temps d'attente pour s'assurer que tout le volume a été vers . En effet, pour ces pipettes rapides, au bout du temps d'écoulement, il reste encore un film de liquide le long des parois qui met plus de temps pour s'écouler.

La petite quantité de liquide qui reste dans la pointe ne doit pas être ajoutée par exemple par soufflage ou versée dans le récipient : cette quantité a déjà été prise en considération lors du calibrage de la pipette.

3.1.4 Burettes

1. Rincer la burette avec la solution  tal n à utiliser et l'orienter de telle manière que le tube de la burette se trouve à la verticale. Il faut veiller à n'utiliser que des solutions  tal n entièrement homogènes. Aucune opacité, floculation ni aucun dépôt ne doivent être visibles.
2. Remplir la burette jusqu  légèrement au-dessus du zéro, ensuite laisser le liquide s'écouler au maximum jusqu'au volume nominal pour désaérer le robinet de burette. S'il reste une petite bulle d'air dans la burette, pencher l'appareil et tapoter légèrement avec le doigt sur l'endroit où se trouve la bulle.

3. Ajuster exactement au zéro en laissant s'écouler du liquide. La lecture se fait à la hauteur des yeux (sans parallaxe).
4. Essuyer la goutte éventuellement suspendue à la pointe de la burette.
5. Ouvrir le robinet de burette et ajouter lentement la solution étalon à la solution contenant la substance à analyser (avec indicateur). Le robinet de burette ne doit pas toucher la paroi de verre. Lors de l'ajout en goutte-à-goutte de la solution étalon, agiter légèrement le récipient ou le poser sur un agitateur magnétique.
Afin de faciliter la visualisation du virage de couleur, le récipient à pesée devrait être placé sur une base blanche. Dès que le point de virage est atteint l'indicateur change de couleur, fermer le robinet de burette. Le titrage est terminé.
6. La lecture du volume de la solution titrée se fait à la hauteur des yeux.
7. Essuyer la goutte éventuellement suspendue à la pointe de la burette du robinet contre la paroi intérieure du récipient à pesée pour l'ajouter (elle fait partie du volume de la solution titrée).

Il ne faut pas oublier de commencer par rincer la burette.

*

Pour les burettes de classe AS, il est généralement indiqué un temps d'attente (environ 30 s) qui en pratique ne sert qu'au calibrage, il n'est donc pas nécessaire d'attendre 30 s pour effectuer la lecture du volume équivalent.

3.2 Appareils de mesure

3.2.1 Balances

Afin de minimiser les incertitudes, il faut absolument vérifier l'horizontalité du plateau. Pour cela, il y a généralement un niveau à bulle à 2 dimension qui permet de contrôler s'il faut ajuster l'horizontalité.

Les sources d'incertitudes sont nombreuses et doivent si possible être lues dans le manuel de la balance. On peut citer entre autre :

- Excentration;
- Horizontalité;
- Sensibilité;
- Résolution;
- Linéarité;
- Répétabilité;
- La masse de l'étalon interne ou externe;
- L'hygrométrie;
- La pression.

Toutes les balances indiquent la masse conventionnelle et non pas la masse réelle : on a corrigé la pesée de la poussée d'Archimède. Pour cela, la masse volumique de l'air est prise égale à $1,2 \text{ kg.m}^{-3}$ et celle de l'échantillon égale à 8000 kg.m^{-3}

3.2.2 Voltmètres

En général, c'est la classe d'un voltmètre qui détermine l'incertitude associée : la classe indique que l'incertitude correspond au nombre de pour-cent fois le maximum du calibre choisi.

Par exemple, un voltmètre de classe 1 sur le calibre 40 V a une incertitude de 0,4 V.

Il y a également d'autres sources d'incertitude :

- Seuil de mobilité;
- Résolution;
- Sensibilité;
- Répétabilité.

De même, il peut y avoir des erreurs de zéro ou de justesse.

3.2.3 pH-mètres

Pour étalonner le pH-mètre, il faut utiliser un jeu de solutions tampon. Pour cela, le plus courant est d'utiliser des solutions au pH 4,7 ou 10. Il faut ensuite régler la température (c'est indispensable pour minimiser l'incertitude car les coefficients de correction dépendent de la température). Pour toutes les mesures, il faut attendre la mention « STAB » pour que la mesure soit correcte. Pour les pH-mètres utilisés à l'ENS, la résolution est de 0,01. La tolérance est de $\pm 0,02$ après étalonnage. Il ne faut pas oublier de toujours faire tremper l'électrode dans la solution.

Il faut également ne pas oublier l'erreur acide et alcaline : en dessous de 0,5 et au dessus de 12, les incertitudes fournies ci-dessus sont sous estimées.

3.2.4 Bancs Köfler

L'incertitude du banc Köfler doit être faite juste avant la mesure effective du point de fusion. La précision est de l'ordre de ± 1 °C. Cependant, pour les zones extrêmes du banc, l'incertitude est plus élevée (elle peut aller jusqu'à ± 4 °C).

Chapitre 4

Exemples d'application

4.1 Détermination de la dureté d'une eau ^a

On distingue plusieurs types de dureté (dureté totale, dureté due aux carbonates et autres ions). La dureté totale est la concentration totale en calcium et magnésium exprimée en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. En France, le titre hydrotimétrique, TH , est exprimé en degré français. Un degré français ($^{\circ}\text{F}$) correspond à la dureté d'une eau de boisson dont la somme des concentrations molaires en ions calcium et magnésium est égale à $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour la protection des canalisations et des appareils raccordés au réseau d'eau, on considère généralement que l'eau potable doit avoir une dureté comprise entre 15 et 25 $^{\circ}\text{F}$. Au-delà de 25 $^{\circ}\text{F}$, l'eau est dite dure, en deçà de 15 $^{\circ}\text{F}$, l'eau est dite douce.

Le principe du titrage est de déterminer le degré hydrotimétrique de l'eau qui s'exprime sous la forme :

$$TH(^{\circ}\text{F}) = 10 \times \left([\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] \right) \quad (4.1)$$

où les concentrations sont en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La première étape est de définir le mesurande. Ici, il s'agit de déterminer le degré hydrotimétrique de l'eau potable prélevée à l'IUT de la ville d'Auch en 2011. Le principe de la mesure est le suivant :

4.1.1 Préparation de la solution de référence de carbonate de calcium

Protocole

Le carbonate de calcium de pureté P_{CaCO_3} est mis à sécher pendant 2 heures à 150 $^{\circ}\text{C}$. On pèse ensuite l'échantillon de carbonate de calcium de masse m_{CaCO_3} avec une balance Mettler AE240. L'échantillon pesé est introduit dans une fiole conique de 2000 mL et humidifié avec 100 mL d'eau distillée. De l'acide chlorhydrique à $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est rajouté goutte à goutte jusqu'à complète dissolution du carbonate de calcium, tout en évitant un excès d'acide. À ce stade, tous les ions carbonates se sont transformés en dioxyde de carbone. 1000 mL d'eau distillée sont rajoutés et l'ensemble est porté à ébullition afin d'éliminer le dioxyde de carbone dissous. Après refroidissement la solution est ramenée à un pH voisin de 5 par une solution ammoniacale à $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence de rouge de

a. Les données fournies ici sont tirées en majorité de l'article intitulé *Évaluation de l'incertitude de mesure du titre hydrotimétrique d'une eau de boisson* écrit par Frédéric Marchal et Philippe Rabier dans le BUP n° 935 p 719 à 734

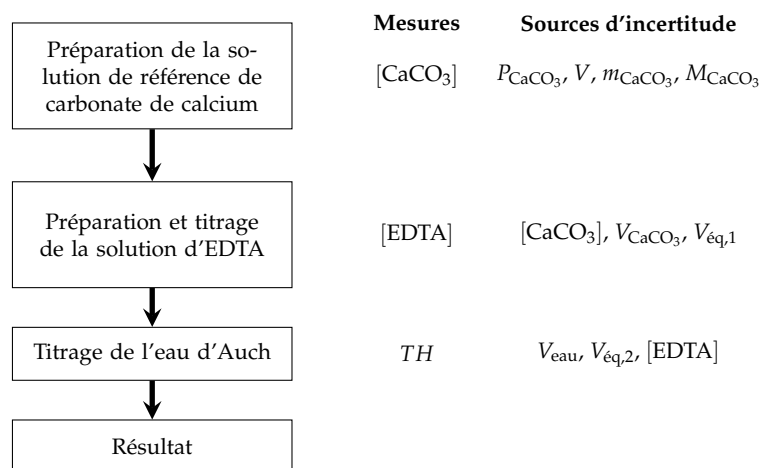


Figure 4.1 – Les différentes étapes de la mesure du degré hydrotimétrique avec les grandeurs associées.

méthyle qui vire du rouge à l'orangé. La solution est transvasée dans une fiole jaugée de volume $V = 5000 \text{ mL}$ et complétée au volume.

Cette étape est réalisée préalablement à la séance par le personnel technique de laboratoire et l'ensemble des étudiants dispose de la même solution de carbonate de calcium. L'indicateur coloré (noir d'ériochrome T en poudre) et la solution tampon de $\text{pH} = 10,0 \pm 1$ qui est utilisée lors des titrages, sont mises à disposition des étudiants. Cette dernière a été préalablement préparée avec $67,5 \text{ g}$ de NH_4Cl dans 750 mL de solution ammoniacale à $13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 5 g de sel dipotassique de magnésium de l'EDTA dilués à 1000 mL avec de l'eau.

Expression de la concentration en carbonate de calcium

$$[\text{CaCO}_3] = \frac{m_{\text{CaCO}_3} \times P_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3} \times V} \quad (4.2)$$

avec :

- m_{CaCO_3} la masse de carbonate de calcium pesée initialement;
- P_{CaCO_3} la pureté de l'échantillon de carbonate de calcium;
- M_{CaCO_3} la masse molaire du carbonate de calcium;
- V le volume de la fiole jaugée.

Toutes ces grandeurs sont sujettes à des incertitudes que nous allons calculer.

Calcul des incertitudes

Pureté P_{CaCO_3} Le fabricant (WWR Prolabo) indique que le produit est de qualité *Normapur* soit une pureté de $99,5\%$ minimum. Comme la pureté ne peut être supérieure à 100% . On modélise la pureté de l'échantillon par une loi rectangulaire centrée sur $99,75\%$ et de largeur $U_{P_{\text{CaCO}_3}} = 0,5\%$. L'incertitude-type associée est donc (équation 2.7) :

$$u_{P_{\text{CaCO}_3}} = \frac{U_{P_{\text{CaCO}_3}}}{2\sqrt{3}} = \frac{0,005}{2\sqrt{3}} = 1,44 \cdot 10^{-3} \quad (4.3)$$

Il pourrait y avoir des incertitudes supplémentaires si la dissolution était incomplète. Cependant, on a utilisé un large excès d'acide chlorhydrique, ce qui rend cette hypothèse peu probable. On pourrait la vérifier en répétant la préparation de la solution.

Masse m_{CaCO_3} La masse indiquée est $m_{\text{CaCO}_3} = 5,0298 \text{ g}$. La notice du fabricant indique 5 sources d'incertitude :

1. la lecture : $U_{\text{lecture}} = 0,1 \text{ mg}$;
2. la répétabilité avec un écart-type : $U_{\text{répétabilité}} = 0,1 \text{ mg}$
Pour la répétabilité, le fabricant donne directement un écart-type donc (équation 2.5) :

$$u_{\text{répétabilité}} = U_{\text{répétabilité}} = 0,1 \text{ mg}$$

3. la linéarité $U_{\text{linéarité}} = \pm 0,2 \text{ mg}$
4. la masse de calibrage interne : $U_{\text{calibrage}} = \pm 0,1 \text{ mg}$;
5. la dérive de la sensibilité en fonction de la température :

$$U_{\text{dérive}} = \pm 2.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

Les variations de température $\Delta T = \pm 4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sont faibles, l'incertitude associée est de l'ordre de

$$m_{\text{CaCO}_3} \times U_{\text{dérive}} \times \Delta T = 5,0298 \times 2.10^{-6} \times 4 \approx 4.10^{-5} \text{ g}$$

soit au moins un ordre de grandeur de moins que les autres sources d'incertitude. On peut donc la négliger.

Pour la linéarité, la lecture et le calibrage, le fabricant donne la demi-largeur. Il faut donc utiliser la formule 2.6.

Comme on effectue une tare et une pesée, ces incertitudes jouent deux fois. De plus, on peut supposer que toutes ces sources d'incertitude sont indépendantes. Les incertitudes-types s'ajoutent donc de manière quadratique (équation 2.13). On en déduit :

$$u_{m_{\text{CaCO}_3}} = \sqrt{2 \times (u_{\text{répétabilité}}^2 + u_{\text{lecture}}^2 + u_{\text{calibrage}}^2 + u_{\text{linéarité}}^2)} \quad (4.4)$$

$$= \sqrt{2 \times \left(0,1^2 + \left(\frac{0,1}{2\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{0,1}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{0,2}{\sqrt{3}} \right)^2 \right)} \quad (4.5)$$

$$= 24,49.10^{-2} \text{ mg} \quad (4.6)$$

Masse molaire M_{CaCO_3} Les incertitudes-type sur les masses molaires des différents éléments sont disponibles sur le site de l'IUPAC.^b Elles sont les suivantes :

Élément	Masse molaire (g.mol^{-1})	Incertitude-type (g.mol^{-1})
Ca	40,078	0,004
C	12,0107	0,0008
O	15,9994	0,0003

Tableau 4.1 – Masse molaire et incertitude-type des différents éléments considérés.

b. Les données sont issues des valeurs de 2005, mais depuis les masses molaires de certains éléments sont exprimées sous forme d'intervalle. Voir <http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REP-13-03-02>.

Comme précédemment, on peut ajouter les incertitudes-types de manière quadratique (équation 2.13).

$$u_{M_{\text{CaCO}_3}} = \sqrt{u_{\text{Ca}}^2 + u_{\text{C}}^2 + (3 \times u_{\text{O}})^2} \quad (4.7)$$

$$= \sqrt{0,004^2 + 0,0008^2 + 9 \times 0,0003^2} \quad (4.8)$$

$$= 4,18.10^{-3} \text{ g.mol}^{-1} \quad (4.9)$$

Volume de liquide V Toute la verrerie utilisée est de classe AS. L'incertitude sur le volume de liquide a 3 sources d'incertitude :

1. L'incertitude d'étalonnage, fournie par le fabricant, à 20 °C : $U_{\text{étalonnage}} = \pm 1,2 \text{ mL}$
On suppose ici que la distribution est triangulaire car la valeur nominale est plus probable que les valeurs extrêmes indiquées. On utilise donc l'équation 2.9 :

$$u_{\text{étalonnage}} = \frac{U_{\text{étalonnage}}}{\sqrt{6}} \quad (4.10)$$

2. La répétabilité du remplissage de la fiole : l'incertitude-type a été mesurée avec une série de 10 remplissages puis pesages de cette fiole jaugée de classe AS et de volume 5000 mL. L'écart-type trouvé est de 2,0 mL et est pris comme incertitude-type : $u_{\text{répétabilité}} = 2,0 \text{ mL}$;

3. La température de la fiole et de la solution.

La fiole en verre a un coefficient de dilatation négligeable par rapport à celui de l'eau. On ne considère donc que les effets dus à la dilatation du liquide.

On utilise le coefficient de dilatation de l'eau pour la solution : $\alpha_V = 2,1.10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

La variation du volume est donc de l'ordre de :

$$U_{\text{dilatation}} = \alpha_V \times \Delta T \times V = 2,1.10^{-4} \times 4 \times 5000 = 4,2 \text{ mL} \quad (4.11)$$

On suppose que la distribution de la température est rectangulaire.

On suppose de nouveau que les sources d'incertitude sont indépendantes, elles s'ajoutent donc de manière quadratique :

$$u_V = \sqrt{u_{\text{étalonnage}}^2 + u_{\text{répétabilité}}^2 + u_{\text{dilatation}}^2} \quad (4.12)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1,2}{\sqrt{6}}\right)^2 + 2,0^2 + \left(\frac{4,2}{\sqrt{3}}\right)^2} = 3,18 \text{ mL} \quad (4.13)$$

Incrtitude finale sur $[\text{CaCO}_3]$

Toutes les sources d'incertitude sont indépendantes. On peut utiliser la formule 2.19 car l'expression de la concentration est une combinaison de produits et de quotients, :

$$\frac{u_{[\text{CaCO}_3]}}{[\text{CaCO}_3]} = \sqrt{\left(\frac{u_{P_{\text{CaCO}_3}}}{P_{\text{CaCO}_3}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_{\text{CaCO}_3}}}{m_{\text{CaCO}_3}}\right)^2 + \left(\frac{u_{M_{\text{CaCO}_3}}}{M_{\text{CaCO}_3}}\right)^2 + \left(\frac{u_V}{V}\right)^2} \quad (4.14)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{0,144}{99,75}\right)^2 + \left(\frac{24,49.10^{-2}}{5029,8}\right)^2 + \left(\frac{4,18.10^{-3}}{100,0869}\right)^2 + \left(\frac{3,18}{5000}\right)^2} \quad (4.15)$$

$$= \sqrt{(1,44.10^{-3})^2 + (4,87.10^{-5})^2 + (4,18.10^{-5})^2 + (6,36.10^{-4})^2} \quad (4.16)$$

$$= 1,58.10^{-3} \quad (4.17)$$

On peut classer l'ensemble des sources d'incertitude par ordre d'importance :

1. la pureté de l'échantillon ($\approx 83\%$);
2. le volume de liquide prélevé ($\approx 16\%$);
3. la masse molaire du carbonate de calcium ($\approx 0,9\%$);
4. la masse pesée ($\approx 0,7\%$).

La plus grosse source d'incertitude domine à cause de l'ajout quadratique. Ici, c'est donc l'incertitude sur la pureté de l'échantillon qui domine l'incertitude sur la concentration en carbonate de calcium. Pour diminuer l'incertitude, il est ainsi plus intéressant d'augmenter la pureté de l'échantillon que la verrerie utilisée.

4.1.2 Préparation et titrage de la solution d'EDTA

Protocole

Pesée de 3,725 g de sel dissodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) effectuée avec une balance de précision à 0,1 mg. L'échantillon pesé est dissous dans de l'eau puis introduit dans une fiole volumétrique jaugée complétée à 1000 mL. La solution d'EDTA est titrée avec la solution de référence de calcium de concentration $[\text{CaCO}_3]$. Pour le titrage, on utilise 20 mL de solution de référence de calcium diluée à 50 mL dans une fiole conique de 250 mL. 4 mL de solution tampon sont ajoutés. L'indicateur au noir ériochrome T permet de repérer la fin de la réaction de complexation des ions calcium. La solution doit virer du rouge foncé ou violet au bleu, et le point final de virage est atteint lorsque la dernière nuance rouge a disparu. La couleur ne doit plus changer par addition d'une goutte supplémentaire de la solution d'EDTA. Le volume de solution de référence de calcium V_{CaCO_3} est prélevée à l'aide d'une pipette jaugée à deux traits de 20 mL. Le volume d'EDTA utilisé pour le titrage $V_{\text{eq},1}$ (mL) est distribué par une burette graduée tous les 0,05 mL.

Expression de la concentration en EDTA

$$[\text{EDTA}] = \frac{V_{\text{CaCO}_3} \times [\text{CaCO}_3]}{V_{\text{eq},1}} \quad (4.18)$$

avec :

- V_{CaCO_3} le volume de carbonate de calcium prélevé;
- $[\text{CaCO}_3]$ la concentration en carbonate de calcium déterminée à l'étape précédente.
- $V_{\text{eq},1}$ le volume équivalent.

Toutes ces grandeurs sont sujettes à des incertitudes que nous allons calculer.

Calcul des incertitudes

Instrument	Incertitude (mL)	Incertitude-type (mL)
Pipette 20 mL	$\pm 0,03$	$\pm 0,012$
Pipette 50 mL	$\pm 0,05$	$\pm 0,021$
Burette 25 mL	$\pm 0,03$	$\pm 0,012$

Tableau 4.2 – Incertitude d'étalonnage sur les différents éléments de verrerie utilisés. On a supposé la distribution triangulaire.

Volume de liquide prélevé V_{CaCO_3} Les sources d'incertitude sont les même que celles pour le volume de la fiole jaugée :

1. L'incertitude d'étalonnage, fournie par le fabricant, à 20 °C (voir tableau 4.2)

$$u_{\text{étalonnage}} = 0,012 \text{ mL} \quad (4.19)$$

2. La répétabilité du prélèvement du volume. Cette composante n'a pas été estimée et est donc négligée. *Pour le prélèvement avec la fiole jaugée, on a vu que cette source d'incertitude était du même ordre de grandeur que l'incertitude d'étalonnage. Il est donc possible de multiplier par deux celle-ci pour qu'elle inclue les incertitudes dues à la répétabilité.*
3. La température de la fiole et de la solution. On mène un calcul analogue à celui effectué à l'équation 4.11 :

$$u_{\text{dilatation}} = \frac{\alpha_V \times \Delta T \times V_{\text{CaCO}_3}}{\sqrt{3}} = \frac{2,1 \cdot 10^{-4} \times 4 \times 20}{\sqrt{3}} \quad (4.20)$$

$$= 9,70 \cdot 10^{-3} \text{ mL} \quad (4.21)$$

L'incertitude finale est donc :

$$u_{V_{\text{CaCO}_3}} = \sqrt{(u_{\text{étalonnage}})^2 + (u_{\text{dilatation}})^2} \quad (4.22)$$

$$= \sqrt{0,012^2 + (9,70 \cdot 10^{-3})^2} = 15,4 \cdot 10^{-3} \text{ mL} \quad (4.23)$$

Volume équivalent $V_{\text{éq},1}$ Le volume équivalent est de l'ordre de 20 mL. Les incertitudes de type B sont égales à :

$$u_{V_{\text{éq},1,B}} = \sqrt{(u_{\text{étalonnage}})^2 + (u_{\text{dilatation}})^2} \quad (4.24)$$

$$= \sqrt{0,012^2 + \left(\frac{2,1 \cdot 10^{-4} \times 4 \times 20}{\sqrt{3}} \right)^2} = 15,4 \cdot 10^{-3} \text{ mL} \quad (4.25)$$

En toute rigueur il faudrait que chaque étudiant mette le volume équivalent moyen qu'il a trouvé et non pas 20 mL. De plus, on néglige l'incertitude de lecture du volume équivalent.

De plus, la répétabilité a été estimée via une incertitude de type A en effectuant $n = 6$ mesures (tableau 4.3). L'écart-type indiqué est l'écart-type sans biais (formule 2.11).

Pour chaque étudiant, l'incertitude de type A associée est (formule 2.12) :

$$u_{V_{\text{éq},1,A}} = \frac{\sigma_{V_{\text{éq},1}}^{n-1}}{\sqrt{n}} \quad (4.26)$$

Incrtitude finale sur [EDTA] On procède comme pour la concentration en carbonate de calcium.

$$\frac{u_{[\text{EDTA}]}}{[\text{EDTA}]} = \sqrt{\left(\frac{u_{V_{\text{CaCO}_3}}}{V_{\text{CaCO}_3}} \right)^2 + \left(\frac{u_{[\text{CaCO}_3]}}{[\text{CaCO}_3]} \right)^2 + \left(\frac{u_{V_{\text{éq},1}}}{V_{\text{éq},1}} \right)^2} \quad (4.27)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{15,4 \cdot 10^{-3}}{20} \right)^2 + (1,58 \cdot 10^{-3})^2 + \left(\frac{u_{V_{\text{éq},1}}}{V_{\text{éq},1}} \right)^2} \quad (4.28)$$

Les valeurs sont regroupées dans le tableau 4.3.

Étudiant	$\bar{V}_{\text{eq},1}$	$\sigma_{V_{\text{eq},1}}^{n-1}$	$u_{V_{\text{eq},1,A}}$	$u_{V_{\text{eq},1}}$	$\frac{u_{[\text{EDTA}]}}{[\text{EDTA}]} \times 10^3$
Aurore	20,82	0,068	0,0278	0,032	2,33
Olivia	20,48	0,076	0,0310	0,035	2,44
Kevin	20,48	0,093	0,0380	0,041	2,66
Guilhem	20,55	0,110	0,0449	0,047	2,90
Thomas	20,82	0,210	0,0857	0,087	4,54
Eudy	20,7	0,180	0,0735	0,075	4,03
Jenifer	20,46	0,150	0,0612	0,063	3,55
Émilie	20,59	0,074	0,0302	0,034	2,41
Murielle	20,48	0,160	0,0653	0,067	3,72
Caroline	20,42	0,054	0,0220	0,027	2,20

Tableau 4.3 – Les différentes valeurs pour l’incertitude de type A sur le volume équivalent ainsi que l’incertitude relative finale sur $V_{\text{eq},1}$. Toutes les grandeurs dimensionnées sont exprimées en mL.

4.1.3 Titrage de l’eau d’Auch

Protocole

Le titrage de l’eau de boisson s’effectue selon le même mode opératoire. Le volume d’eau de boisson V_{eau} est prélevé à l’aide d’une pipette jaugée à deux traits de 50 mL. Le volume d’EDTA utilisé pour le titrage $V_{\text{eq},2}$ est mesuré à l’aide de la même burette.

Chaque étudiant titre individuellement l’eau de boisson et répète six fois le titrage. Le volume $V_{\text{eq},2}$ est la moyenne des six déterminations successives dans les conditions de répétabilité définies plus haut.

Expression de la concentration en calcium et magnésium et du degré hydrotimétrique

La concentration de l’eau de boisson en calcium et magnésium est égale à :

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = [\text{EDTA}] \times \frac{V_{\text{eq},2}}{V_{\text{eau}}} \quad (4.29)$$

avec :

- $[\text{EDTA}]$ la concentration de la solution de sel dissodique de l’EDTA.
- $V_{\text{eq},2}$ le volume équivalent correspondant au volume de solution d’EDTA ajouté à l’équivalence.
- V_{eau} le volume d’eau courante prélevé pour effectuer le dosage.

Le titre hydrotimétrique de l’eau de boisson exprimé en °F se déduit du calcul précédent :

$$TH = 10^4 \times \left([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] \right) \quad (4.30)$$

où la somme des concentrations est exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Calcul des incertitudes

La démarche est similaire à celle effectuée pour le dosage de la solution d’EDTA.

Volume d'eau prélevé V_{eau} Les sources d'incertitude sont identiques à celles pour le volume de la fiole jaugée :

1. L'incertitude d'étalonnage, fournie par le fabricant, à 20 °C (voir tableau 4.2)

$$u_{\text{étalonnage}} = 0,021 \text{ mL} \quad (4.31)$$

2. La répétabilité du prélèvement du volume. Cette composante n'a pas été estimée et est donc négligée.
3. La température de la fiole et de la solution. On mène un calcul analogue à celui effectué à l'équation 4.11 :

$$u_{\text{dilatation}} = \frac{\alpha_V \times \Delta T \times V}{\sqrt{3}} = \frac{2,1 \cdot 10^{-4} \times 4 \times 50}{\sqrt{3}} \quad (4.32)$$

$$= 24,2 \cdot 10^{-3} \text{ mL} \quad (4.33)$$

L'incertitude finale est donc :

$$u_{V_{\text{eau}}} = \sqrt{(u_{\text{étalonnage}})^2 + (u_{\text{dilatation}})^2} \quad (4.34)$$

$$= \sqrt{0,021^2 + (24,2 \cdot 10^{-3})^2} = 32,0 \cdot 10^{-3} \text{ mL} \quad (4.35)$$

Volume équivalent $V_{\text{éq},2}$ Le volume équivalent est de l'ordre de 8 mL. Les incertitudes de type B sont égales à :

$$u_{V_{\text{éq},2,B}} = \sqrt{(u_{\text{étalonnage}})^2 + (u_{\text{dilatation}})^2} \quad (4.36)$$

$$= \sqrt{0,012^2 + \left(\frac{2,1 \cdot 10^{-4} \times 4 \times 8}{\sqrt{3}} \right)^2} = 12,6 \cdot 10^{-3} \text{ mL} \quad (4.37)$$

De plus, la répétabilité a été estimée via une incertitude de type A en effectuant $n = 6$ mesures (tableau 4.4). L'écart-type indiqué est l'écart-type sans biais (formule 2.11).

Étudiant	$\bar{V}_{\text{éq},2}$	$\sigma_{V_{\text{éq},2}}^{n-1}$	$u_{V_{\text{éq},2,A}}$	$u_{V_{\text{éq},2}}$	$\frac{u_{TH}}{TH} \times 10^3$
Aurore	7,90	0,055	0,0225	0,026	4,06
Olivia	7,87	0,061	0,0249	0,028	4,35
Kevin	7,84	0,097	0,0396	0,042	5,97
Guilhem	7,94	0,140	0,0572	0,059	7,95
Thomas	7,99	0,049	0,0200	0,024	5,46
Eudy	8,02	0,160	0,0653	0,067	9,24
Jenifer	7,89	0,200	0,0816	0,083	11,08
Émilie	7,78	0,170	0,0694	0,071	9,40
Murielle	7,97	0,120	0,0490	0,051	7,38
Caroline	7,84	0,080	0,0327	0,035	5,02

Tableau 4.4 – Les différentes valeurs pour l'incertitude de type A sur le volume équivalent $V_{\text{éq},2}$ ainsi que l'incertitude finale sur le degré hydrotimétrique.

Incertitude finale sur le degré hydrotimétrique On procède de la même manière que pour la concentration en EDTA.

$$\frac{u_{TH}}{TH} = \frac{u_{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]}}{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]} = \sqrt{\left(\frac{u_{V_{\text{eau}}}}{V_{\text{eau}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{[EDTA]}}{[EDTA]}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{\text{eq},2}}}{V_{\text{eq},2}}\right)^2} \quad (4.38)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{32,0 \cdot 10^{-3}}{50}\right)^2 + \left(\frac{u_{[EDTA]}}{[EDTA]}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{\text{eq},2}}}{V_{\text{eq},2}}\right)^2} \quad (4.39)$$

Les valeurs sont regroupées dans le tableau 4.4. On peut ainsi affirmer qu'Aurore a la meilleure répétabilité pour les titrages, ce qui fait que son incertitude est la plus faible. En effet, toutes les autres sources d'incertitude sont égales pour les différents étudiants.

4.1.4 Analyse des composantes de l'incertitude sur le degré hydrotimétrique

Étudiant	TH	u_{TH}	ν_{eff}	k	U_{TH}
Aurore	15,22	0,062	19	2,09	0,13
Olivia	15,41	0,067	17	2,11	0,14
Kevin	15,35	0,092	9	2,26	0,21
Guilhem	15,49	0,123	7	2,36	0,29
Thomas	15,39	0,084	13	2,16	0,18
Eudy	15,54	0,144	8	2,31	0,33
Jenifer	15,46	0,171	6	2,45	0,42
Émilie	15,15	0,142	6	2,45	0,35
Murielle	15,61	0,115	9	2,26	0,26
Caroline	15,40	0,077	10	2,23	0,17

Tableau 4.5 – Expression du degré hydrotimétrique (TH), de l'incertitude-type (u_{TH}), du degré de liberté effectif (ν_{eff}), du coefficient de Student (k) et de l'incertitude élargie (U_{TH}).

Facteur d'élargissement

Il faut maintenant déterminer le facteur d'élargissement. Pour utiliser la formule de Welch-Satterthwaite (formule 2.24 disponible aussi en annexe B : formule B.5) :

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{\sigma_z^4}{\sum_i \frac{c_i^4 \sigma_i^4}{\nu_i}} \quad (4.40)$$

Le plus simple est de repartir de l'expression complète du degré hydrotimétrique :

$$TH = 10^4 \times \frac{m_{\text{CaCO}_3} \times P_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3} \times V} \times \frac{V_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{eq},1}} \times \frac{V_{\text{eq},2}}{V_{\text{eau}}} \quad (4.41)$$

On a une combinaison de produit et de quotients simples. Les différents coefficients c_i sont égaux à :

$$|c_i| = \left| \frac{\partial z}{\partial x_i} \right| = \left| \frac{z}{x_i} \right| \quad (4.42)$$

La formule de Welch-Satterthwaite se simplifie alors en ne faisant plus qu'apparaître les incertitudes relatives :

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{\left(\frac{\sigma_z}{z}\right)^4}{\sum_i \left(\frac{\sigma_i}{x_i}\right)^4 \times \frac{1}{\nu_i}} \quad (4.43)$$

Ici, pour toutes les incertitudes de type B, l'incertitude de type B donnée est maximale. Les degrés de liberté associés sont infinis ce qui rend leur contribution nulle.

Les incertitudes de type A restantes sont celles sur V , $V_{\text{éq},1}$ et $V_{\text{éq},2}$, on en déduit (le calcul est donné avec les données de Aurore) :

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{\left(\frac{u_{TH}}{TH}\right)^4}{\left(\frac{u_V}{V}\right)^4 \times \frac{1}{\nu_V} + \left(\frac{u_{V_{\text{éq},1,A}}}{V_{\text{éq},1}}\right)^4 \times \frac{1}{\nu_{V_{\text{éq},1}}} + \left(\frac{u_{V_{\text{éq},2,A}}}{V_{\text{éq},2}}\right)^4 \times \frac{1}{\nu_{V_{\text{éq},2}}}} \quad (4.44)$$

$$= \frac{(4,06 \cdot 10^{-3})^4}{\left(\frac{2,0}{5000}\right)^4 \times \frac{1}{9} + \left(\frac{0,0278}{20,82}\right)^4 \times \frac{1}{5} + \left(\frac{0,0225}{7,90}\right)^4 \times \frac{1}{5}} \quad (4.45)$$

$$= 19,69 \quad (4.46)$$

Le nombre de degré de liberté effectif est donc de 19. Il faut alors lire le coefficient de la distribution de Student correspondant à un niveau de confiance de 95 % pour 19 degrés de liberté (tableau B.3). Il est de 2,09. Le tableau 4.5 réunit l'ensemble des degrés de liberté et les coefficients d'élargissement associés.^c

Accord des mesures

Les différents résultats obtenus concordent, en effet, il existe au moins une valeur appartenant à tous les intervalles possibles trouvés par les étudiants pour le degré hydrotimétrique. Si les intervalles avaient été disjoints, il y aurait alors eu un biais significatif pour au moins un des étudiants. On peut voir sur la figure 4.2 qu'Aurore a un intervalle centré sur une valeur basse du degré hydrotimétrique alors que Murielle a un intervalle centré sur des valeurs élevées. De même, on confirme visuellement que l'incertitude du résultat de Jenifer est beaucoup plus élevée que pour Aurore.

c. On a pris le coefficient correspondant à 95 % et pas 95,45 %.

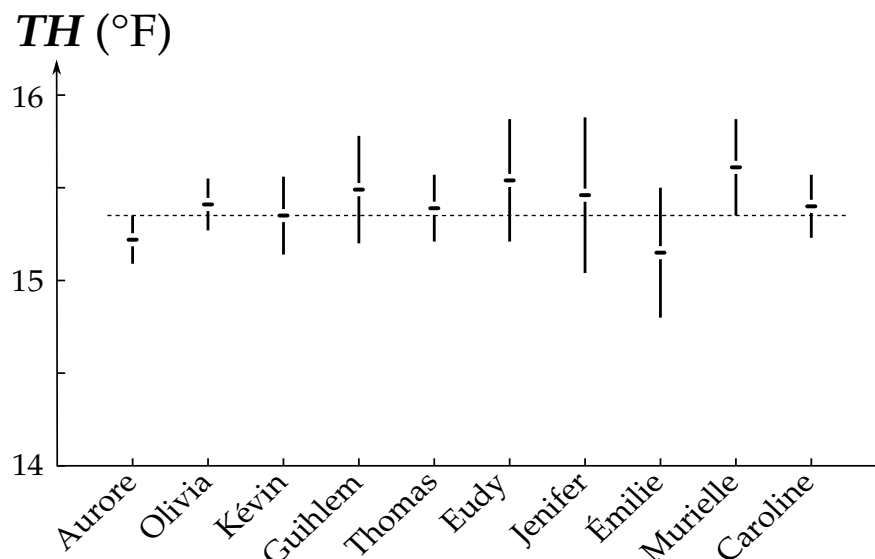


Figure 4.2 – Représentation graphique des résultats obtenus et de l'incertitude associée.

Chiffres significatifs

On a gardé ici deux chiffres significatifs pour l'incertitude élargie car le calcul d'incertitude est relativement poussé. Cela justifie de garder les centièmes de l'expression du degré hydrotimétrique. On aurait aussi bien pu se limiter aux dixièmes.

Sources prépondérantes d'incertitude

Ici, nous avons travaillé de proche en proche ce qui « masque » les principales sources d'incertitude. On va comparer les situations d'Aurore et Jenifer.

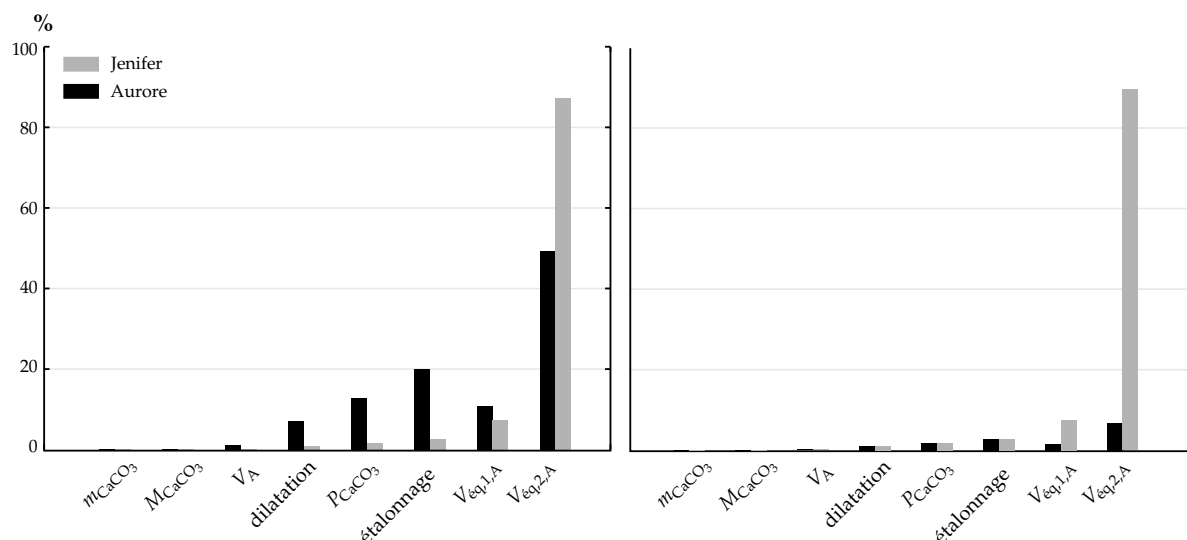


Figure 4.3 – À gauche : sources d'incertitude en pourcentage. À droite, sources d'incertitude en valeur absolue (sans unité).

On a distingué les incertitudes dues à l'étalonnage et celle dues à la dilatation pour tous les volumes (V_{CaCO_3} , V , V_{eau} , $V_{\text{eq},1}$, $V_{\text{eq},2}$). On a ensuite considéré toutes les sources d'incertitude de répétabilité dues aux expérimentateurs (V_A , $V_{\text{eq},1,A}$, $V_{\text{eq},2,A}$).

	Étalonnage		Dilatation	
	Aurore	Jenifer	Aurore	Jenifer
V	0,058	0,008	1,430	0,192
V_{CaCO_3}	2,280	0,306	1,430	0,192
$V_{\text{eq},1,B}$	2,280	0,306	1,430	0,192
$V_{\text{eq},2,B}$	14,251	1,911	1,430	0,192
V_{eau}	1,013	0,136	1,430	0,192
Total	19,883	2,666	7,151	0,959
m_{CaCO_3}	0,014	0,002		
M_{CaCO_3}	0,011	0,001		
P_{CaCO_3}	12,672	1,699		
V_A	0,973	0,130		
$V_{\text{eq},1,A}$	10,810	7,303		
$V_{\text{eq},2,A}$	49,120	87,304		

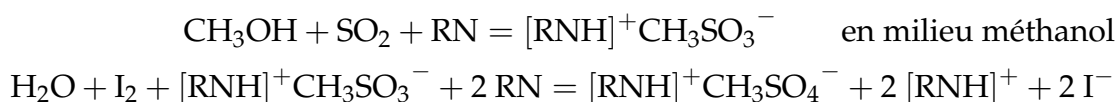
Tableau 4.6 – Contribution (en pourcentage) à l'incertitude totale pour Aurore et Jenifer.
Le pourcentage est calculé sur la variance.

Le tableau 4.6 indique clairement que les sources dominantes d'incertitudes diffèrent en fonction de l'élève. Pour Jenifer, la répétabilité sur $V_{\text{eq},2}$ est responsable à elle seule de 87 % de l'incertitude totale! Toutes les autres sources d'incertitude sont quasiment négligeables. Il lui serait ainsi très profitable d'améliorer la répétabilité de ses dosages pour diminuer l'incertitude.

Pour Aurore, la répétabilité sur les deux volumes équivalents, mais aussi les erreurs d'étalonnage ainsi que la pureté du produit contribuent de manière non négligeable à l'incertitude finale. Bien qu'il soit encore possible de diminuer l'incertitude en améliorant la répétabilité, il est beaucoup plus difficile d'améliorer l'incertitude totale. En effet, celle-ci ne dépendrait plus alors que de facteurs extérieurs.

4.2 Incertitude de mesure dans la détermination de la teneur en eau selon la méthode de Karl Fischer^d

Le dosage de l'eau par le réactif de Karl Fischer (que l'on notera réactif KF) est l'une des applications les plus répandues de l'ampérométrie. C'est aussi la technique la plus rapide pour doser l'eau dans un échantillon. C'est un dosage volumétrique, effectué à l'aide du réactif de Karl Fischer, dont les principes actifs sont le dioxyde de soufre et le diiode, en solution dans le méthanol et une base organique (une amine, notée ici RN, souvent l'imidazole C₃H₄N₂). Celle-ci permet d'obtenir dans le milieu réactionnel, une solution tampon de pH compris entre 5 et 7, nécessaire pour garantir un titrage rapide et la stœchiométrie de la réaction. Les deux étapes de la réaction sont :



La stœchiométrie de la réaction est :



4.2.1 Principe de la méthode de dosage

La détection de l'équivalence est basée sur l'apparition d'un courant dès que le diiode I₂ est introduit en excès dans la cellule de mesure, donc que le couple I₂/I⁻ est présent dans le milieu réactionnel. Une tension de polarisation ΔU = 500 mV est appliquée entre les électrodes de platine.

- Au départ, les espèces chimiques présentes dans la solution ne sont pas électroactives. La différence de potentiel appliquée entre les électrodes ne permet pas d'avoir simultanément l'oxydation d'une espèce chimique à l'anode et la réduction d'une autre à la cathode. On n'observe donc pas de circulation de courant.
- Pendant le dosage, le diiode I₂ est tout de suite consommé par l'eau, la réaction chimique produit des ions iodures I⁻. La différence de potentiel appliquée ne permet toujours pas d'avoir simultanément aux électrodes les réactions mentionnées ci-dessus. On n'observe toujours pas de circulation de courant.
- Après l'équivalence, la portion de réactif KF versée introduit du diiode I₂ (en excès) dans la solution. La différence de potentiel appliquée est alors suffisante pour permettre :
 - l'oxydation à l'anode d'ions I⁻ formés pendant le dosage : $2 \text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$;
 - la réduction à la cathode de I₂ versé en excès : $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-$.

On observe alors l'apparition d'un courant.

Idéalement, ce courant devrait rester stable, car le diiode I₂ en excès n'est plus consommé (on remarquera que le diiode consommé à la cathode est produit en même quantité à l'anode). Cependant, comme la cellule de mesure n'est pas totalement hermétique, le milieu réactionnel absorbe, *très lentement*, de la vapeur d'eau présente dans l'air ambiant. Il en résulte une dérive, *très lente*, de l'intensité du courant dans le temps. L'appareil utilise donc deux critères pour détecter l'équivalence :

d. Les données fournies ici sont tirées en majorité de l'article intitulé *Incertitude de mesure dans la détermination de la teneur en eau selon la méthode de Karl Fischer* écrit par Bernard Le Tutour et Bruno Velay dans le BUP n° 954 p 591 à 613

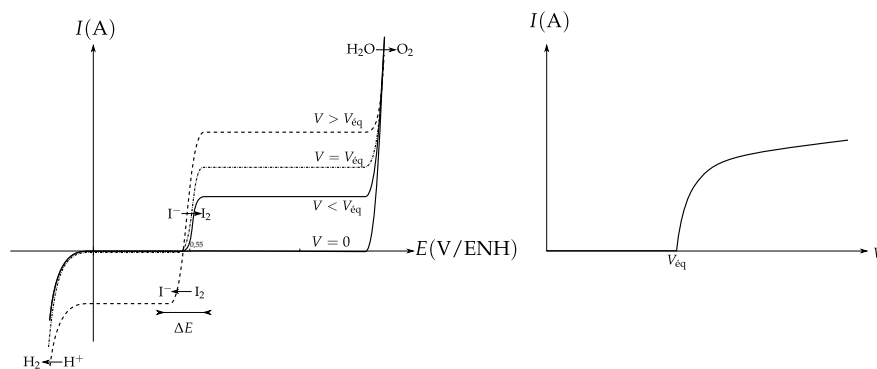


Figure 4.4 – Allure des courbes $I - E$ et du courant en fonction du volume de réactif de Karl Fisher ajouté.

- l'apparition d'un courant d'intensité $i \geq 25 \mu\text{A}$;
- la relative stabilité de ce courant (dérive inférieure à la consommation de 20 μL de réactif par minute, mesurée et éventuellement corrigée par le système).

Le principe de la mesure est le suivant :

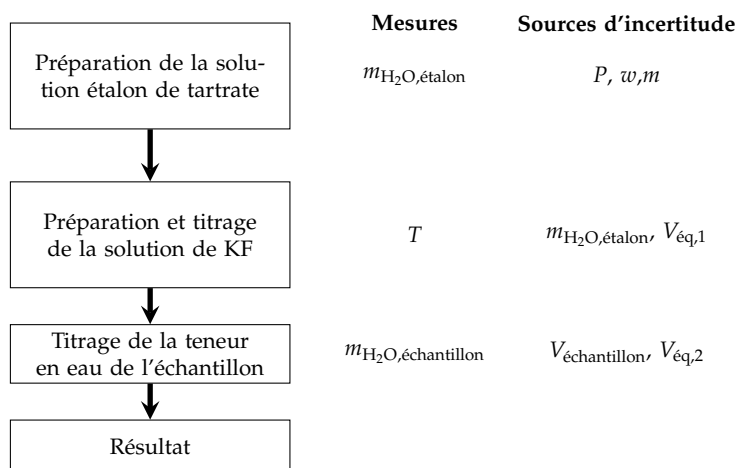


Figure 4.5 – Les différentes étapes de la mesure du degré hydrotimétrique avec les grandeurs associées.

Matériels et réactifs

L'appareil utilisé est un titreur Karl Fischer volumétrique couplé à un poste de titrage qui permet d'automatiser le dosage (Figures 4.6 et 4.7). Une balance analytique au 1/10 000^e de gramme complète l'équipement.

1. Titreur volumétrique METROHM Titrino KF 701.
2. Pompe et agitateur magnétique METROHM Ti 703.
3. Cellule de mesure.
4. Clavier de commande.
5. Réactif de Karl Fischer de titre « environ 5 mg d'eau dosés par millilitre de réactif ».
6. Burette automatisée pour le réactif de KF.
7. Flacon de solvant : méthanol.

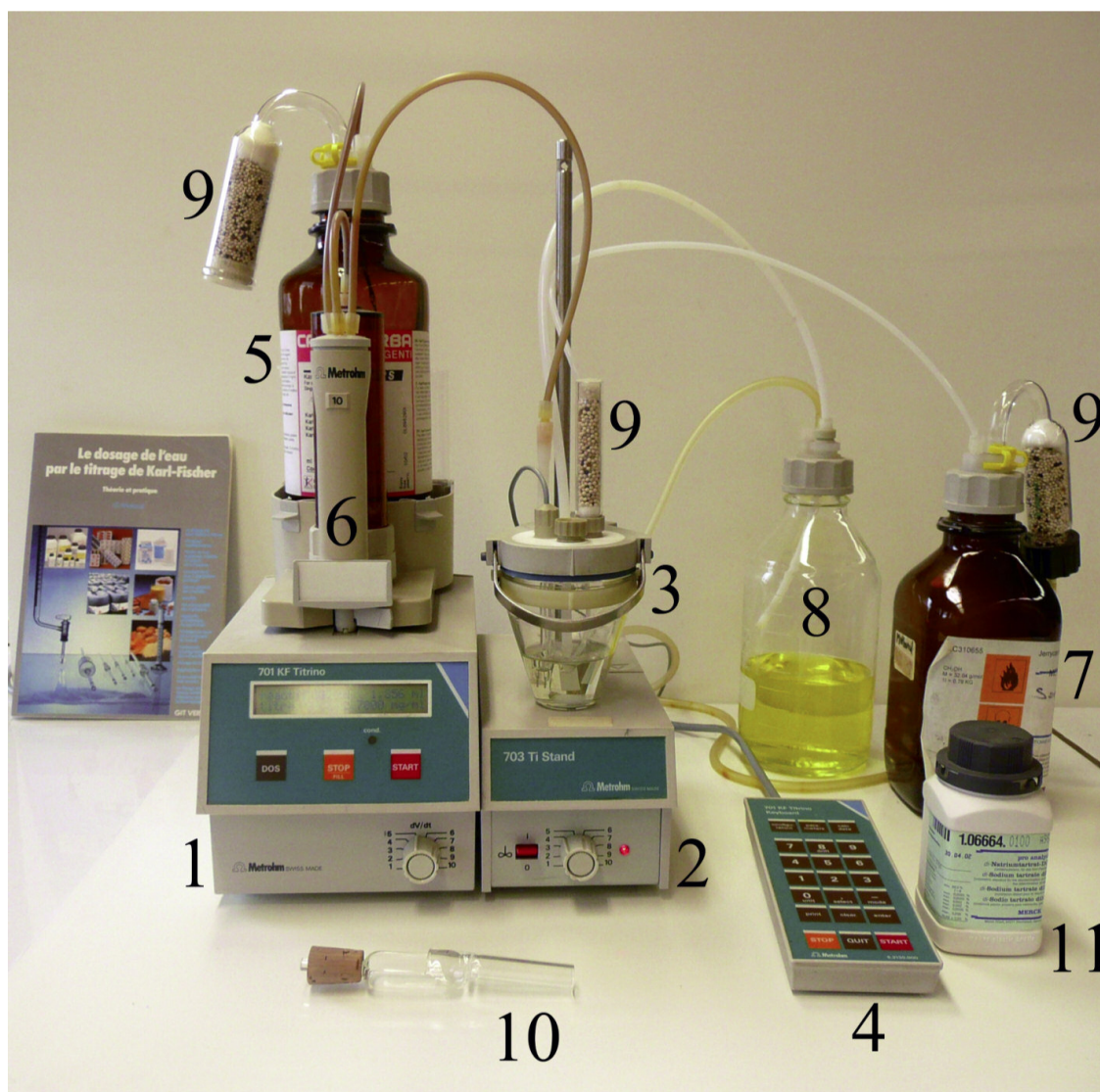


Figure 4.6 – Montage utilisé pour la méthode de Karl Fischer.



Figure 4.7 – Le titreur de Karl Fischer.

8. Flacon de vidange.
9. Tamis moléculaire absorbant l'humidité de l'air entrant.
10. Sabot permettant d'introduire facilement l'échantillon solide dans la cellule de mesure.
11. Di-sodium tartrate dihydraté, étalon pour le dosage de l'eau selon Karl Fischer, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ de pureté $\geq 99,5 \%$, teneur en eau 15,61-15,71 %.
12. Tamis moléculaire absorbant l'humidité de l'air entrant.
13. Double électrode de platine.
14. Entrée des échantillons.
15. Barreau magnétique pour l'agitation.

Mode opératoire

L'expérimentation ne présente pas d'odeur désagréable ni de danger particulier pour l'étudiant ; l'appareillage fonctionnant en vase clos. Le laboratoire doit être correctement ventilé ;^e Les différentes étapes de la procédure de mesure sont les suivantes :

1. le poste de titrage est programmé comme indiqué par le constructeur ;
2. le méthanol est introduit dans la cellule, en quantité juste suffisante pour immerger l'électrode. Toutes les mesures (étalonnage et dosage) seront réalisées dans ce méthanol ;^f
3. le programme est lancé pour sécher le méthanol ;
4. la prise d'essai ($\approx 0,030 \text{ g}$) est pesée très précisément dans le sabot puis introduite rapidement dans la cellule de mesure ;
5. quand la valeur de la prise d'essai est introduite dans le logiciel, le titre effectue le dosage.

La mesure complète prend environ 5 minutes.

Méthodologie

Le fabricant indique que le titre du réactif de Karl Fischer est de $5 \text{ mg d'H}_2\text{O.mL}^{-1}$ de réactif lors de sa préparation. Ce titre diminue légèrement au cours du temps. La procédure classique de mesure comporte deux étapes :

1. la détermination du titre du réactif de Karl Fischer à l'aide d'une substance étalon, ici le tartrate de disodium dihydraté ;
2. le dosage de l'eau dans l'échantillon inconnu.

4.2.2 Dosage de la solution étalon

Protocole

On pèse une masse m de tartrate de disodium dihydraté. On suit ensuite le protocole donné au paragraphe 4.2.1 pour déterminer le volume équivalent.

e. la fiche toxicologique du méthanol est téléchargeable à cette adresse : <http://www.inrs.fr/htm/methanol.html>

f. Inutile de ramener du méthanol frais à chaque dosage

Expression du titre en eau du réactif de Karl Fischer

Le titre est exprimé en masse d'eau dosé par mL de solution de réactif de Karl Fischer.

$$T = \frac{\overline{m}Pw}{\overline{V}_{\text{eq},1}} \quad (4.47)$$

où :

- $\overline{m}$ est la masse moyenne de tartrate introduite;
- P est la pureté du tartrate;
- w est la teneur en eau de l'étalon;
- $\overline{V}_{\text{eq},1}$ est le volume équivalent moyen.

Calcul des incertitudes

Pureté de l'étalon tartrate Ici, la pureté de l'échantillon en tartrate fournie par le fabricant est :^g

$$99,5\% < P < 100,5\% \quad (4.48)$$

On modélise la pureté de l'échantillon par une loi rectangulaire centrée sur 100 % et de largeur $U_P = 0,5\%$. L'incertitude-type associée est donc (équation (2.6))

$$u_P = \frac{U_P}{\sqrt{3}} = \frac{0,005}{\sqrt{3}} = 2,88.10^{-3} \quad (4.49)$$

Teneur en eau de l'étalon Le fabricant indique une teneur en eau comprise entre 15,61 et 15,71 %. On modélise la pureté de l'échantillon par une loi rectangulaire centrée sur 15,66 % et de largeur $U_w = 0,05\%$. L'incertitude-type associée est donc (équation (2.6))

$$u_w = \frac{U_w}{\sqrt{3}} = \frac{0,0005}{\sqrt{3}} = 2,88.10^{-4} \quad (4.50)$$

Masse pesée L'incertitude sur la masse est calculée à l'aide des données du fabricant :

- La linéarité : $\pm 0,2$ mg

$$u_{\text{linéarité}} = \frac{0,2}{\sqrt{3}} = 1,15.10^{-1} \text{ mg} \quad (4.51)$$

- Résolution numérique : la résolution de la balance est le 10 000^e de gramme, on suppose la distribution rectangulaire :

$$u_{\text{résolution}} = \frac{0,1}{2\sqrt{3}} = 2,89.10^{-2} \text{ mg} \quad (4.52)$$

- La sensibilité $0,00015 \text{ } \%.^{\circ}\text{C}^{-1}$ entre 10 et 30 °C. Comme pour l'exemple précédent, cette source d'erreur est négligeable.
- La poussée aérostatique : cette erreur systématique est ici négligeable.

L'incertitude globale sur la masse est :

$$u_{m,B} = \sqrt{2 \times u_{\text{linéarité}}^2 + 2 \times u_{\text{résolution}}^2} = 1,69.10^{-1} \text{ mg} \quad (4.53)$$

Les coefficients 2 proviennent de l'incertitude sur la pesée et sur la tare.

g. La pureté peut être supérieure à 100 si le tartrate n'est pas exactement dihydraté.

Volume équivalent Le fabricant du titreur indique que l'erreur maximale sur le volume délivré est de $U_V = 0,03$ mL. On suppose que la distribution est triangulaire de demi-largeur 0,03 mL. On en déduit :

$$u_{V_{\text{eq},1},B} = \frac{U_V}{\sqrt{6}} = \frac{0,03}{\sqrt{6}} = 1,22 \cdot 10^{-2} \text{ mL} \quad (4.54)$$

On néglige l'erreur de point de fin de titrage (ou *end-point* en anglais).

Répétabilité de la méthode La répétabilité du volume délivré, de la détection du point final par l'appareil, de la pesée est déterminée à partir d'une incertitude de type-A estimée sur un ensemble de 6 mesures. Pour cela, on estime l'incertitude-type sur le rapport $\frac{m}{V}$ à l'aide de la formule (2.11).^h

	1	2	3	4	5	6	Moyenne	σ_{n-1}
m (mg)	32,8	30,9	29,4	35,9	27,4	31,0	31,23	2,91
$V_{\text{eq},1}$ (mL)	1,086	0,975	0,920	1,154	0,863	0,986	0,997	0,107
$\frac{m}{V_{\text{eq},1}}$ $\left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}}\right)$	30,203	31,692	31,957	31,109	31,750	31,440	31,358	0,637

Tableau 4.7 – Exemple de données pour 6 mesures correspondant à l'étalonnage.

⚠ Attention, dans ce cas, on ne peut pas utiliser directement la formule de propagation de l'incertitude. En effet, la covariance entre la masse et le volume est non nulle : lorsque la masse pesée est élevée, le volume équivalent l'est aussi (figure 4.8).

Méthode par réduction La formule de propagation des incertitudes suppose que la covariance est nulle, ce qui n'est pas le cas ici. On ne peut donc pas l'utiliser directement. Pour simplifier l'étude, on va procéder par réduction en effectuant une analyse statistique directement sur le rapport $\frac{m}{V_{\text{eq},1}}$ (équation (2.12)).

$$u_{\frac{m}{V_{\text{eq},1}},A} = \frac{\sigma_{n-1, \frac{m}{V_{\text{eq},1}}}}{\sqrt{n}} = \frac{0,637}{\sqrt{6}} = 2,03 \cdot 10^{-2} \text{ mg.mL}^{-1} \quad (4.55)$$

Méthode par propagation Pour propager l'incertitude, l'hypothèse la plus simple est de prendre une relation linéaire entre la masse et le volume équivalent. Le volume est alors une fonction de la masse : $V_{\text{eq},1} = Am$. Il est alors possible d'utiliser la formule de propagation :

$$u_{\frac{m}{V_{\text{eq},1}},A} u_{\bar{m}} = \frac{\partial}{\partial \bar{m}} \left(\frac{\bar{m}}{V_{\text{eq},1}} \right) u_{\bar{m}} = \frac{1}{A} u_{\bar{m}} \quad (4.56)$$

Dans ce cas, l'incertitude sur la valeur du coefficient directeur est prise égale à celle sur la masse moyenne de l'échantillon.

h. En effet, si la masse est plus importante, le volume équivalent doit aussi l'être.

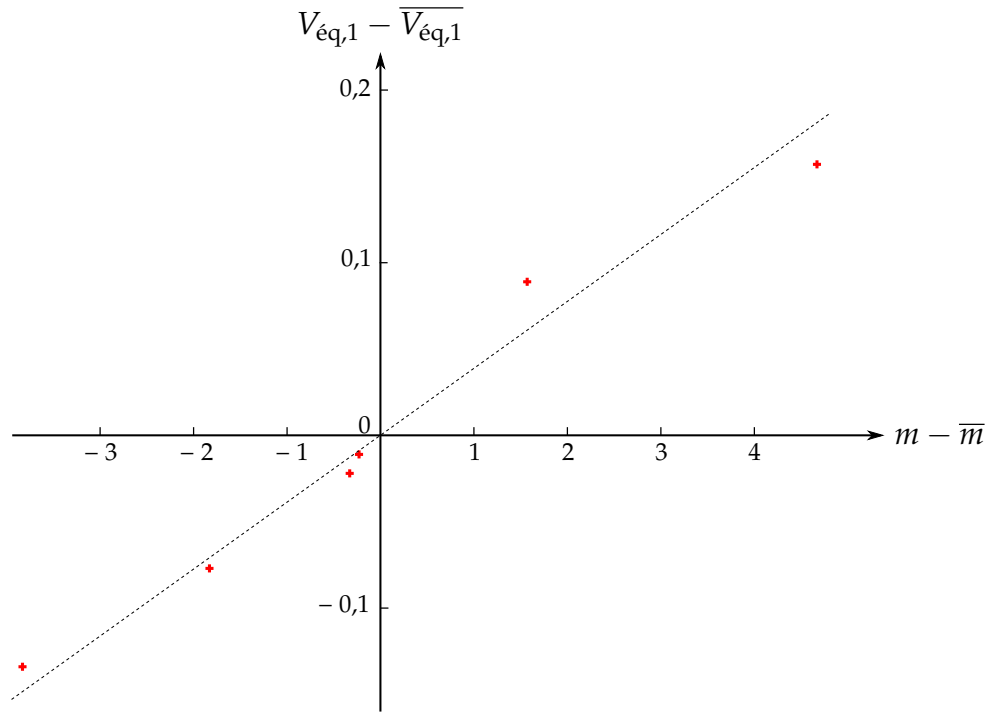


Figure 4.8 – Tracé du volume équivalent en fonction de la masse pesée. La droite en pointillé est là pour suggérer la relation affine entre les deux grandeurs. On peut ici voir que les deux variables ne sont pas indépendantes : la covariance est non nulle.

Méthode par propagation bis Pour raffiner le calcul précédent, il faut estimer l'incertitude sur A dans ce cas :

$$u_{\frac{\bar{m}}{V_{\text{eq},1}},A} u_{\bar{m}} = \frac{\partial}{\partial \bar{m}} \left(\frac{\bar{m}}{V_{\text{eq},1}} \right) u_{\bar{m}} = \frac{1}{A} u_A \quad (4.57)$$

Mais l'estimation de l'incertitude sur A étant elle-même fonction de l'incertitude sur $\bar{m}$ et $V_{\text{eq},1}$, son estimation fait appel à différentes hypothèses. En pratique, l'utilisation de Regressi permet de faire ce travail.

Incertitude finale sur le titre de la solution de Karl Fischer Il faut maintenant combiner les différentes sources d'incertitudes :

$$\frac{u_T}{T} = \sqrt{\left(\frac{u_{\bar{m},B}}{\bar{m}} \right)^2 + \left(\frac{u_{V_{\text{eq},1},B}}{V_{\text{eq},1}} \right)^2 + \left(\frac{u_P}{P} \right)^2 + \left(\frac{u_w}{w} \right)^2 + \left(\frac{u_{\frac{\bar{m}}{V_{\text{eq},1}},A}}{\frac{\bar{m}}{V_{\text{eq},1}}} \right)^2} \quad (4.58)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1,69 \cdot 10^{-1}}{31,23} \right)^2 + \left(\frac{1,22 \cdot 10^{-2}}{0,997} \right)^2 + \left(\frac{2,88 \cdot 10^{-3}}{1} \right)^2 + \left(\frac{2,88 \cdot 10^{-4}}{0,1566} \right)^2 + \left(\frac{2,03 \cdot 10^{-2}}{31,358} \right)^2} \quad (4.59)$$

$$= 1,38\% \quad (4.60)$$

Ici, les plus grosses sources d'incertitudes sont l'incertitude sur le volume équivalent et la répétabilité de la mesure. Si on avait propagé les incertitudes pour la répétabilité,

l'incertitude relative serait alors de presque 6 %. Le fait que la covariance entre la masse et le volume équivalent soit non nulle change grandement le résultat.

Le titre de la solution est :

$$T = \frac{\bar{m}}{V_{\text{eq},1}} \times P \times w = 31,358 \times 1,00 \times 0,1566 = 4,911 \text{ mg.mL}^{-1} \quad (4.61)$$

4.2.3 Titrage de l'échantillon

Protocole

Pour les mesures, seules trois mesures ont été effectuées. L'échantillon correspond à un solide cristallisé dans un TP précédent. Chaque titrage s'effectue sur environ 30 mg.

Expression de la teneur en eau

La grandeur d'intérêt est la teneur en eau C de l'échantillon qui est la masse d'eau par gramme de solide analysé exprimée en pourcentage.

$$C = 100 \times \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{échantillon}}} = 100 \frac{V_{\text{eq},2} \times T}{m} \quad (4.62)$$

où :

- m est la masse de l'échantillon ;
- $V_{\text{eq},2}$ est le volume équivalent ;
- T est le titre du réactif de Karl Fischer déterminé précédemment.

Calcul des incertitudes

Masse pesée L'incertitude est la même qu'au paragraphe précédent :

$$u_m = 1,69.10^{-1} \text{ mg} \quad (4.63)$$

Volume équivalent L'incertitude est la même qu'au paragraphe précédent :

$$u_{V_{\text{eq},2}} = 1,22.10^{-2} \text{ mL} \quad (4.64)$$

Répétabilité de la méthode Comme auparavant, on va opérer par réduction sur le rapport $\frac{m}{V_{\text{eq},2}}$

	7	8	9	Moyenne	σ_{n-1}
m (mg)	33,4	30,9	36,6	33,63	2,86
$V_{\text{eq},1}$ (mL)	1,946	1,875	2,158	1,993	0,147
$\frac{V_{\text{eq},2}}{m} \left(\frac{\text{mL}}{\text{mg}} \right)$	$5,826.10.10^{-2}$	$6,068.10^{-2}$	$5,896.10^{-2}$	$5,930.10^{-2}$	$1,243.10^{-3}$

Tableau 4.8 – Exemple de données pour 3 mesures correspondant au titrage final.

$$u_{\frac{V_{\text{eq},2}}{m},A} = \frac{1}{\sqrt{n}} \times \sigma_{n-1, \frac{m}{V_{\text{eq},2}}} = \frac{1,243.10^{-3}}{\sqrt{3}} = 7,176.10^{-4} \text{ mL.mg}^{-1} \quad (4.65)$$

Incertitude finale sur la teneur en eau

$$\frac{u_C}{C} = \sqrt{\left(\frac{u_{m,B}}{\bar{m}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{\text{eq},2},B}}{V_{\text{eq},2}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\frac{V_{\text{eq},2}}{\bar{m}},A}}{\frac{V_{\text{eq},2}}{\bar{m}}}\right)^2} + \frac{u_T}{T} \quad (4.66)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1,69 \cdot 10^{-1}}{33,63}\right)^2 + \left(\frac{1,22 \cdot 10^{-2}}{1,993}\right)^2 + \left(\frac{7,176 \cdot 10^{-4}}{5,930 \cdot 10^{-2}}\right)^2} + 0,0138^2 = 2,00\% \quad (4.67)$$

4.2.4 Analyse des composantes de l'incertitude sur la teneur en eau

Facteur d'élargissement

L'expression finale de C est :

$$C = 100 \frac{\overline{V_{\text{eq},2}}}{\bar{m}_{\text{échantillon}}} \times \frac{\bar{m}_{\text{étalon}} Pw}{V_{\text{eq},1}} \quad (4.68)$$

Comme à l'exemple précédent, on va utiliser la formule de Welch-Satterthwaite (formule 4.43) :

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{\left(\frac{u_C}{C}\right)^4}{\left(\frac{u_{\frac{\bar{m}_{\text{étalon}}}{V_{\text{eq},1}},A}}{\frac{\bar{m}_{\text{étalon}}}{V_{\text{eq},1}}}\right)^4 \times \frac{1}{\nu_1} + \left(\frac{u_{\frac{\bar{m}_{\text{échantillon}}}{V_{\text{eq},2}},A}}{\frac{\bar{m}_{\text{échantillon}}}{V_{\text{eq},2}}}\right)^4 \times \frac{1}{\nu_2}} \quad (4.69)$$

$$= \frac{(1,99 \cdot 10^{-2})^4}{\left(\frac{2,03 \cdot 10^{-2}}{31,358}\right)^4 \times \frac{1}{5} + \left(\frac{7,176 \cdot 10^{-4}}{5,930 \cdot 10^{-2}}\right)^4 \times \frac{1}{2}} = 15 \quad (4.70)$$

Le coefficient de Student pour un niveau de confiance de 95% est 2,13.

Résultat final

La valeur de C est donc :

$$C = 100 \frac{\overline{V_{\text{eq},2}}}{\bar{m}_{\text{échantillon}}} \times \frac{\bar{m}_{\text{étalon}} Pw}{V_{\text{eq},1}} = 100 \times 5,930 \cdot 10^{-2} \times 31,358 \times 1 \times 0,1566 = 29,120\% \quad (4.71)$$

L'incertitude-type est de

$$u_C = 0,0200 \times 29,120 = 0,582\% \quad (4.72)$$

L'incertitude élargie vaut donc :

$$U = 0,6 \times 2,13 = 1,24\% \quad (4.73)$$

Chiffres significatifs

On décide de ne conserver que les deux premiers chiffres significatif non nul sur l'incertitude.

La teneur en eau est donc :

$$C = 29,1 \pm 1,2\% \quad (4.74)$$

avec un niveau de confiance de 95 %.

Sources prépondérantes d'incertitude

Encore une fois, nous avons travaillé de proche en proche, mais on peut maintenant faire une étude des sources prépondérantes d'incertitude afin de pouvoir encore réduire l'incertitude si nécessaire.

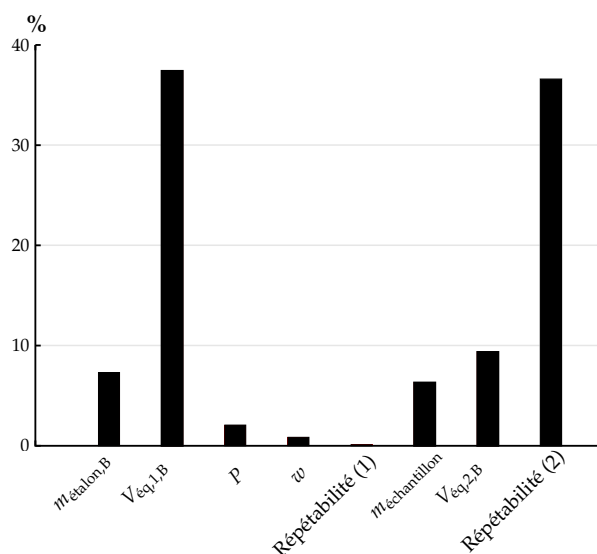


Figure 4.9 – Sources d'incertitude en pourcentage.

On peut ainsi voir que les deux sources principales d'incertitude sont celle de type B sur le premier volume équivalent et la répétabilité du dosage de l'échantillon.

Pour diminuer encore l'incertitude, il faudrait soit augmenter la précision de la burette, soit augmenter la valeur du volume équivalent en introduisant par exemple une masse deux fois plus grande. Cela permettrait de réduire drastiquement l'incertitude relative sur le volume équivalent. De même, la répétabilité du titrage final est relativement faible. On pourrait augmenter le nombre de mesures effectuées pour diminuer l'incertitude relative sur $\frac{V_{\text{eq 2}}}{m}$. Dans tous les cas, cela correspond à un coût plus élevé de l'expérience (quantité de produit utilisée plus importante ou matériel de meilleur qualité).

Annexe A

Propriétés mathématiques de quelques distributions

Pour une distribution de probabilité normée $f(x)$ quelconque, les grandeurs d'intérêt se calculent de la manière suivante :

Moyenne

$$\bar{z} = \int_{-\infty}^{\infty} x \times f(x) \, dx \quad (\text{A.1})$$

Écart-type

$$\sigma = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \times f(x) \, dx - \bar{z}^2} \quad (\text{A.2})$$

A.1 Distribution rectangulaire

Représentation graphique

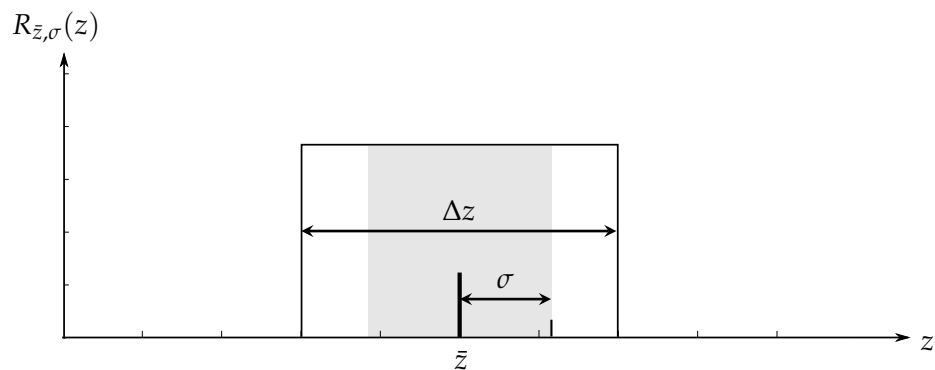


Figure A.1 – Représentation graphique de la distribution de probabilité rectangulaire centrée sur $\bar{z}$ et d'écart-type σ .

Expression mathématique de la probabilité de distribution

$$R_{\bar{z},\sigma}(z) = \frac{1}{\Delta z} \quad \bar{z} - \frac{\Delta z}{2} \leq z \leq \bar{z} + \frac{\Delta z}{2} \quad (\text{A.3})$$

Écart-type

$$\sigma = \frac{\Delta z}{2\sqrt{3}} \quad (\text{A.4})$$

Probabilités

k	$P_{\bar{z},k\sigma} (\%)$
$\frac{\sqrt{3}}{2} \approx 0,866$	50
1	57,74
1,182	68,27
1,645	95
1,653	95,45
1,727	99,73
$\sqrt{3} \approx 1,732$	100

Tableau A.1 – Probabilité d'avoir une mesure à moins de $\pm k\sigma$.

A.2 Distribution triangulaire

Représentation graphique

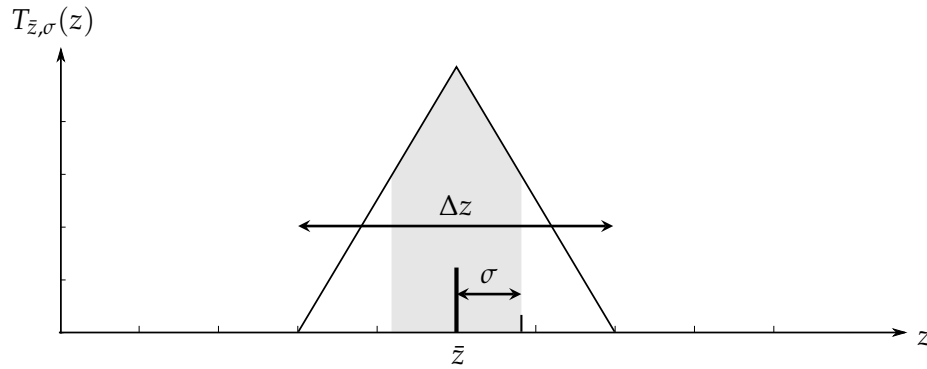


Figure A.2 – Représentation graphique de la distribution de probabilité triangulaire centrée sur $\bar{z}$ et d'écart-type σ .

Expression mathématique de la probabilité de distribution

$$T_{\bar{z},\sigma}(z) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta z^2} \left(z - \left(\bar{z} - \frac{\Delta z}{2} \right) \right) & \bar{z} - \frac{\Delta z}{2} \leq z \leq \bar{z} \\ \frac{1}{\Delta z^2} \left(\left(\bar{z} + \frac{\Delta z}{2} \right) - z \right) & \bar{z} \leq z \leq \bar{z} + \frac{\Delta z}{2} \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

Écart-type

$$\sigma = \frac{\Delta z}{2\sqrt{6}} \quad (\text{A.6})$$

Probabilités

k	$P_{\bar{z},k\sigma} (\%)$
0,717	50
1	64,98
1,070	68,27
1,902	95
1,927	95,45
2,322	99,73
$\sqrt{6}$	100

Tableau A.2 – Probabilité d'avoir une mesure à moins de $\pm k\sigma$.

A.3 Distribution gaussienne

Représentation graphique

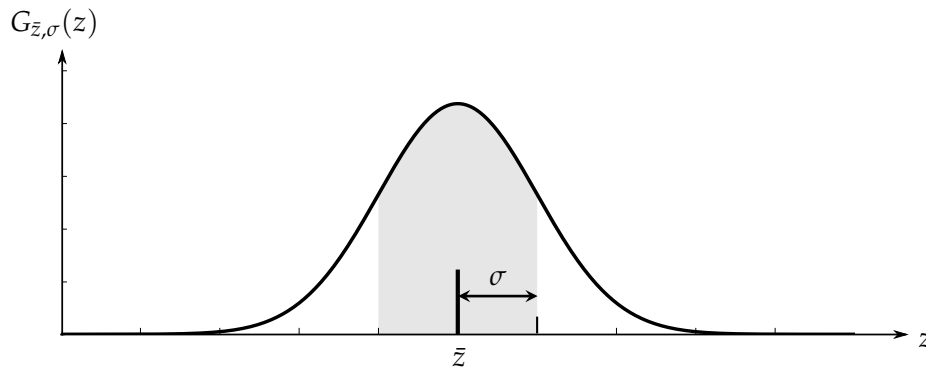


Figure A.3 – Représentation graphique de la distribution de probabilité gaussienne centrée sur $\bar{z}$ et d'écart-type σ .

Expression mathématique de la distribution de probabilité

$$G_{\bar{z},\sigma}(z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(z - \bar{z})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{A.7})$$

Écart-type L'écart type vaut σ .

Probabilités

k	$P_{\bar{z},k\sigma} (\%)$
0,65	50
1	68,27
1,96	95
2	95,45
3	99,73
4	99,994
5	99,99994

Tableau A.3 – Probabilité d'avoir une mesure à moins de $\pm k\sigma$.

Annexe B

Tables

L'ensemble des valeurs sont issues du GUM ou ont été calculées avec le module scipy de Python. J'espère qu'ainsi le nombre d'erreurs dans les données numériques fournies est le plus faible possible.

B.1 Intégrales gaussiennes

Le tableau B.1 donne la probabilité $\mathcal{P}_{\bar{z},k\sigma}$ d'avoir une mesure comprise entre $\bar{z} - k\sigma$ et $\bar{z} + k\sigma$.

$$\mathcal{P}_{\bar{z},k\sigma} = \int_{\bar{z}-k\sigma}^{\bar{z}+k\sigma} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(z-\bar{z})^2}{2\sigma^2}\right) dz \quad (\text{B.1})$$

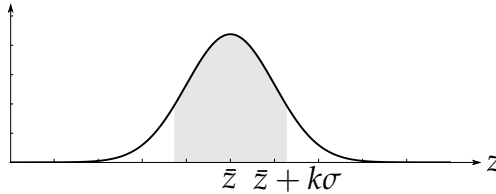


Figure B.1 – Représentation graphique de l'intégrale $\mathcal{P}_{\bar{z},k\sigma}$.

La probabilité d'avoir une mesure en dehors de cet intervalle est donné par

$$\overline{\mathcal{P}}_{\bar{z},k\sigma} = 1 - \mathcal{P}_{\bar{z},k\sigma} \quad (\text{B.2})$$

Ce tableau est utile pour l'utilisation du critère de Chauvenet (voir section 2.6.5).

$\mathcal{P}_{\bar{z},k\sigma}$	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,0	0,00	0,80	1,60	2,39	3,19	3,99	4,78	5,58	6,38	7,17
0,1	7,97	8,76	9,55	10,34	11,13	11,92	12,71	13,50	14,28	15,07
0,2	15,85	16,63	17,41	18,19	18,97	19,74	20,51	21,28	22,05	22,82
0,3	23,58	24,34	25,10	25,86	26,61	27,37	28,12	28,86	29,61	30,35
0,4	31,08	31,82	32,55	33,28	34,01	34,73	35,45	36,16	36,88	37,59
0,5	38,29	38,99	39,69	40,39	41,08	41,77	42,45	43,13	43,81	44,48
0,6	45,15	45,81	46,47	47,13	47,78	48,43	49,07	49,71	50,35	50,98
0,7	51,61	52,23	52,85	53,46	54,07	54,67	55,27	55,87	56,46	57,05
0,8	57,63	58,21	58,78	59,35	59,91	60,47	61,02	61,57	62,11	62,65
0,9	63,19	63,72	64,24	64,76	65,28	65,79	66,29	66,80	67,29	67,78
1,0	68,27	68,75	69,23	69,70	70,17	70,63	71,09	71,54	71,99	72,43
1,1	72,87	73,30	73,73	74,15	74,57	74,99	75,40	75,80	76,20	76,60
1,2	76,99	77,37	77,75	78,13	78,50	78,87	79,23	79,59	79,95	80,29
1,3	80,64	80,98	81,32	81,65	81,98	82,30	82,62	82,93	83,24	83,55
1,4	83,85	84,15	84,44	84,73	85,01	85,29	85,57	85,84	86,11	86,38
1,5	86,64	86,90	87,15	87,40	87,64	87,89	88,12	88,36	88,59	88,82
1,6	89,04	89,26	89,48	89,69	89,90	90,11	90,31	90,51	90,70	90,90
1,7	91,09	91,27	91,46	91,64	91,81	91,99	92,16	92,33	92,49	92,65
1,8	92,81	92,97	93,12	93,28	93,42	93,57	93,71	93,85	93,99	94,12
1,9	94,26	94,39	94,51	94,64	94,76	94,88	95,00	95,12	95,23	95,34
2,0	95,45	95,56	95,66	95,76	95,86	95,96	96,06	96,15	96,25	96,34
2,1	96,43	96,51	96,60	96,68	96,76	96,84	96,92	97,00	97,07	97,15
2,2	97,22	97,29	97,36	97,43	97,49	97,56	97,62	97,68	97,74	97,80
2,3	97,86	97,91	97,97	98,02	98,07	98,12	98,17	98,22	98,27	98,32
2,4	98,36	98,40	98,45	98,49	98,53	98,57	98,61	98,65	98,69	98,72
2,5	98,76	98,79	98,83	98,86	98,89	98,92	98,95	98,98	99,01	99,04
2,6	99,07	99,09	99,12	99,15	99,17	99,20	99,22	99,24	99,26	99,29
2,7	99,31	99,33	99,35	99,37	99,39	99,40	99,42	99,44	99,46	99,47
2,8	99,49	99,50	99,52	99,53	99,55	99,56	99,58	99,59	99,60	99,61
2,9	99,63	99,64	99,65	99,66	99,67	99,68	99,69	99,70	99,71	99,72
3,0	99,73									
3,5	99,95347									
4,0	99,99367									
4,5	99,99932									
5,0	99,99994									

Tableau B.1 – Probabilité $\mathcal{P}_{\bar{z},k\sigma}$ d’avoir une mesure comprise entre $\bar{z} - k\sigma$ et $\bar{z} + k\sigma$. Les lignes indiquent les unités et les dixièmes de k , les colonnes indiquent les centièmes de k .

Le tableau B.2 donne la probabilité $\mathcal{P}'_{\bar{z},k\sigma}$ d'avoir une mesure comprise entre $\bar{z}$ et $\bar{z} + k\sigma$.

$$\mathcal{P}'_{\bar{z},k\sigma} = \int_{\bar{z}}^{\bar{z}+k\sigma} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(z-\bar{z})^2}{2\sigma^2}\right) dz \quad (\text{B.3})$$

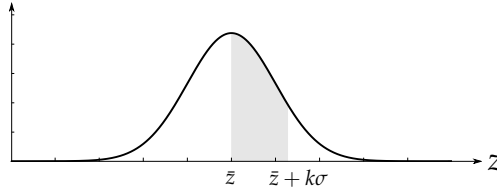


Figure B.2 – Représentation graphique de l'intégrale $\mathcal{P}'_{\bar{z},k\sigma}$.

On rappelle que :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}'_{\bar{z},k\sigma} &= \mathcal{P}'_{\bar{z},-k\sigma} \\ \mathcal{P}_{\bar{z},k\sigma} &= 2\mathcal{P}'_{\bar{z},k\sigma} \end{aligned}$$

Ce tableau est surtout utile pour le test du χ^2 car il permet de calculer le nombre de mesure théorique compris entre $k_1\sigma$ et $k_2\sigma$. On a donc accès aux f_i^t

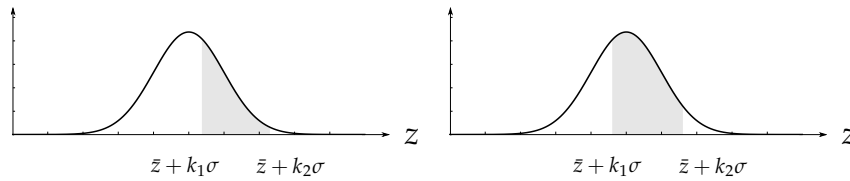


Figure B.3 – Dans le cas à gauche, la probabilité théorique est donnée par $\mathcal{P}'_{\bar{z},k_2\sigma} - \mathcal{P}'_{\bar{z},k_1\sigma}$.
À droite, elle est donnée par $\mathcal{P}'_{\bar{z},k_2\sigma} + \mathcal{P}'_{\bar{z},k_1\sigma}$.

$\mathcal{P}'_{\bar{z},k\sigma}$	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,0	0,00	0,40	0,80	1,20	1,60	1,99	2,39	2,79	3,19	3,59
0,1	3,98	4,38	4,78	5,17	5,57	5,96	6,36	6,75	7,14	7,53
0,2	7,93	8,32	8,71	9,10	9,48	9,87	10,26	10,64	11,03	11,41
0,3	11,79	12,17	12,55	12,93	13,31	13,68	14,06	14,43	14,80	15,17
0,4	15,54	15,91	16,28	16,64	17,00	17,36	17,72	18,08	18,44	18,79
0,5	19,15	19,50	19,85	20,19	20,54	20,88	21,23	21,57	21,90	22,24
0,6	22,57	22,91	23,24	23,57	23,89	24,22	24,54	24,86	25,17	25,49
0,7	25,80	26,11	26,42	26,73	27,04	27,34	27,64	27,94	28,23	28,52
0,8	28,81	29,10	29,39	29,67	29,95	30,23	30,51	30,78	31,06	31,33
0,9	31,59	31,86	32,12	32,38	32,64	32,89	33,15	33,40	33,65	33,89
1,0	34,13	34,38	34,61	34,85	35,08	35,31	35,54	35,77	35,99	36,21
1,1	36,43	36,65	36,86	37,08	37,29	37,49	37,70	37,90	38,10	38,30
1,2	38,49	38,69	38,88	39,07	39,25	39,44	39,62	39,80	39,97	40,15
1,3	40,32	40,49	40,66	40,82	40,99	41,15	41,31	41,47	41,62	41,77
1,4	41,92	42,07	42,22	42,36	42,51	42,65	42,79	42,92	43,06	43,19
1,5	43,32	43,45	43,57	43,70	43,82	43,94	44,06	44,18	44,29	44,41
1,6	44,52	44,63	44,74	44,84	44,95	45,05	45,15	45,25	45,35	45,45
1,7	45,54	45,64	45,73	45,82	45,91	45,99	46,08	46,16	46,25	46,33
1,8	46,41	46,49	46,56	46,64	46,71	46,78	46,86	46,93	46,99	47,06
1,9	47,13	47,19	47,26	47,32	47,38	47,44	47,50	47,56	47,61	47,67
2,0	47,72	47,78	47,83	47,88	47,93	47,98	48,03	48,08	48,12	48,17
2,1	48,21	48,26	48,30	48,34	48,38	48,42	48,46	48,50	48,54	48,57
2,2	48,61	48,64	48,68	48,71	48,75	48,78	48,81	48,84	48,87	48,90
2,3	48,93	48,96	48,98	49,01	49,04	49,06	49,09	49,11	49,13	49,16
2,4	49,18	49,20	49,22	49,25	49,27	49,29	49,31	49,32	49,34	49,36
2,5	49,38	49,40	49,41	49,43	49,45	49,46	49,48	49,49	49,51	49,52
2,6	49,53	49,55	49,56	49,57	49,59	49,60	49,61	49,62	49,63	49,64
2,7	49,65	49,66	49,67	49,68	49,69	49,70	49,71	49,72	49,73	49,74
2,8	49,74	49,75	49,76	49,77	49,77	49,78	49,79	49,79	49,80	49,81
2,9	49,81	49,82	49,82	49,83	49,84	49,84	49,85	49,85	49,86	49,86
3,0	49,865									
3,5	49,97674									
4,0	49,99683									
4,5	49,99966									
5,0	49,99997									

Tableau B.2 – Probabilité $\mathcal{P}'_{\bar{z},k\sigma}$ d'avoir une mesure comprise entre $\bar{z}$ et $\bar{z} + k\sigma$. Les lignes indiquent les unités et les dixièmes de k , les colonnes indiquent les centièmes de k .

B.2 Loi de Student

B.2.1 Calcul du nombre de degrés de liberté

- Dans le cas d'une mesure directe, le nombre de degrés de liberté ν est égal à $n - 1$ avec n le nombre de mesures.
- Pour une incertitude de type B (u_B) maximale, on considère que le nombre de degrés de liberté est infini. Sinon, on utilise la formule suivante :

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta u_B}{u_B} \right)^{-2} \quad (\text{B.4})$$

- Dans le cas d'une mesure indirecte où $z = f(x_1, \dots, x_l)$, il faut utiliser la formule de Welch-Satterthwaite pour calculer le nombre de degrés de liberté effectifs :

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{\sigma_z^4}{\sum_i \frac{c_i^4 \sigma_i^4}{\nu_i}} \quad (\text{B.5})$$

avec

- σ_z l'incertitude-type de la grandeur z ;
- $c_i = \frac{\partial z}{\partial x_i}$;
- ν_i les degrés de libertés pour chaque grandeur x_i .

On prend ensuite l'entier inférieur ou on procède par interpolation pour déterminer la valeur de k .

Nombre de degrés de liberté	Fraction p en pourcentage						
	ν	68,27 ^{a)}	90	95	95,45 ^{a)}	99	99,73 ^{a)}
1		1,84	6,31	12,71	13,97	63,66	235,80
2		1,32	2,92	4,30	4,53	9,92	19,21
3		1,20	2,35	3,18	3,31	5,84	9,22
4		1,14	2,13	2,78	2,87	4,60	6,62
5		1,11	2,02	2,57	2,65	4,03	5,51
6		1,09	1,94	2,45	2,52	3,71	4,90
7		1,08	1,89	2,36	2,43	3,50	4,53
8		1,07	1,86	2,31	2,37	3,36	4,28
9		1,06	1,83	2,26	2,32	3,25	4,09
10		1,05	1,81	2,23	2,28	3,17	3,96
11		1,05	1,80	2,20	2,25	3,11	3,85
12		1,04	1,78	2,18	2,23	3,05	3,76
13		1,04	1,77	2,16	2,21	3,01	3,69
14		1,04	1,76	2,14	2,20	2,98	3,64
15		1,03	1,75	2,13	2,18	2,95	3,59
16		1,03	1,75	2,12	2,17	2,92	3,54
17		1,03	1,74	2,11	2,16	2,90	3,51
18		1,03	1,73	2,10	2,15	2,88	3,48
19		1,03	1,73	2,09	2,14	2,86	3,45
20		1,03	1,72	2,09	2,13	2,85	3,42
25		1,02	1,71	2,06	2,11	2,79	3,33
30		1,02	1,70	2,04	2,09	2,75	3,27
35		1,01	1,70	2,03	2,07	2,72	3,23
40		1,01	1,68	2,02	2,06	2,70	3,20
45		1,01	1,68	2,01	2,06	2,69	3,18
50		1,01	1,68	2,01	2,05	2,68	3,16
100		1,005	1,660	1,984	2,025	2,626	3,077
∞		1,000	1,645	1,960	2,000	2,576	3,000

Tableau B.3 – Distribution de Student, ou t -distribution, donnant le facteur d'élargissement k pour avoir un niveau de confiance donné. ^{a)} Pour une grandeur z décrite par une loi normale d'espérance mathématique μ_z et d'écart-type σ , l'intervalle $\mu_z \pm k\sigma$ comprend respectivement $p = 68,27 \%$, $95,45 \%$ et $99,73 \%$ de la loi pour $k = 1, 2$ et 3 .

B.3 Test du χ^2

La procédure complète est détaillée à la section 2.8.3 page 25. En résumé :

1. Calculer la moyenne $\bar{z}$ et l'écart-type sans biais σ des n mesures.
2. Trier les grandeurs mesurées par ordre croissant.
3. Calculer les valeurs centrées réduites : $w_i = \frac{z_i - \bar{z}}{\sigma}$
4. Calculer le nombre classes (ou groupes de mesures) à conserver : $l = 1 + 3,3 \log n$.
5. Il faut ensuite diviser l'intervalle $[w_{\min}, w_{\max}]$ en l intervalles distinct puis compter le nombre de mesures par intervalle. *Si jamais un intervalle comporte moins de 5 mesures, il faut alors le regrouper avec l'intervalle adjacent.*
6. Calculer le nombre de mesures par intervalle puis la fréquence f_i correspondante.
7. Calculer la fréquence théorique f_i^t pour une distribution gaussienne correspondant au même intervalle.
8. Calculer le χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^l \frac{(f_i - f_i^t)^2}{f_i^t} \quad (\text{B.6})$$

9. Calculer le nombre de degré de liberté, dans notre cas, il est égal à : $\nu = l - 3$
10. Le tableau B.4 donne la valeur de χ_0^2 pour un nombre de degrés de liberté ν donnant le pourcentage de chance p d'avoir une distribution correspondant à la distribution théorique. Il faut calculer la valeur de χ^2 pour les données mesurées. Ensuite si $\chi^2 < \chi_0^2$, alors il y a un pourcentage p que les données suivent la distribution théorique.

χ^2_0	99 %	97,5 %	95 %	90 %	70 %	10 %	5 %	2,5 %	1 %	0,5 %
1	0,0002	0,0010	0,0039	0,0158	0,1485	2,71	3,84	5,02	6,63	7,88
2	0,0201	0,0506	0,1026	0,2107	0,7133	4,61	5,99	7,38	9,21	10,60
3	0,1148	0,2158	0,3518	0,5844	1,42	6,25	7,81	9,35	11,34	12,84
4	0,2971	0,4844	0,7107	1,06	2,19	7,78	9,49	11,14	13,28	14,86
5	0,5543	0,8312	1,15	1,61	3,00	9,24	11,07	12,83	15,09	16,75
6	0,8721	1,24	1,64	2,20	3,83	10,64	12,59	14,45	16,81	18,55
7	1,24	1,69	2,17	2,83	4,67	12,02	14,07	16,01	18,48	20,28
8	1,65	2,18	2,73	3,49	5,53	13,36	15,51	17,53	20,09	21,95
9	2,09	2,70	3,33	4,17	6,39	14,68	16,92	19,02	21,67	23,59
10	2,56	3,25	3,94	4,87	7,27	15,99	18,31	20,48	23,21	25,19
11	3,05	3,82	4,57	5,58	8,15	17,28	19,68	21,92	24,72	26,76
12	3,57	4,40	5,23	6,30	9,03	18,55	21,03	23,34	26,22	28,30
13	4,11	5,01	5,89	7,04	9,93	19,81	22,36	24,74	27,69	29,82
14	4,66	5,63	6,57	7,79	10,82	21,06	23,68	26,12	29,14	31,32
15	5,23	6,26	7,26	8,55	11,72	22,31	25,00	27,49	30,58	32,80
16	5,81	6,91	7,96	9,31	12,62	23,54	26,30	28,85	32,00	34,27
17	6,41	7,56	8,67	10,09	13,53	24,77	27,59	30,19	33,41	35,72
18	7,01	8,23	9,39	10,86	14,44	25,99	28,87	31,53	34,81	37,16
19	7,63	8,91	10,12	11,65	15,35	27,20	30,14	32,85	36,19	38,58
20	8,26	9,59	10,85	12,44	16,27	28,41	31,41	34,17	37,57	40,00
21	8,90	10,28	11,59	13,24	17,18	29,62	32,67	35,48	38,93	41,40
22	9,54	10,98	12,34	14,04	18,10	30,81	33,92	36,78	40,29	42,80
23	10,20	11,69	13,09	14,85	19,02	32,01	35,17	38,08	41,64	44,18
24	10,86	12,40	13,85	15,66	19,94	33,20	36,42	39,36	42,98	45,56
25	11,52	13,12	14,61	16,47	20,87	34,38	37,65	40,65	44,31	46,93
26	12,20	13,84	15,38	17,29	21,79	35,56	38,89	41,92	45,64	48,29
27	12,88	14,57	16,15	18,11	22,72	36,74	40,11	43,19	46,96	49,64
28	13,56	15,31	16,93	18,94	23,65	37,92	41,34	44,46	48,28	50,99
29	14,26	16,05	17,71	19,77	24,58	39,09	42,56	45,72	49,59	52,34
30	14,95	16,79	18,49	20,60	25,51	40,26	43,77	46,98	50,89	53,67
35	18,51	20,57	22,47	24,80	30,18	46,06	49,80	53,20	57,34	60,27
40	22,16	24,43	26,51	29,05	34,87	51,81	55,76	59,34	63,69	66,77
45	25,90	28,37	30,61	33,35	39,58	57,51	61,66	65,41	69,96	73,17
50	29,71	32,36	34,76	37,69	44,31	63,17	67,50	71,42	76,15	79,49

Tableau B.4 – Valeur de χ^2 correspondant à un pourcentage p de vérifier la distribution théorique pour un nombre de degrés de liberté ν .

Annexe C

Bibliographie

Pour l'agrégation, la lecture de ces deux livres est amplement suffisante :

- *Mesure physique et instrumentation*. Dominique Barchiesi, **2003**, Ellipses (530.7 BARC)
- *Incertitudes et analyse des erreurs dans les mesures physiques : avec exercices corrigés* John R. Taylor, **1999**, Dunod (530.1 TAYL)
- *An introduction to error analysis : the study of uncertainties in physical measurements* John R. Taylor, **1997**, University Science Books (530.1 TAYL)

Livre plus théoriques :

- *Probabilités et incertitudes dans l'analyse des données expérimentales* Konstantin Protasov, **1999**, Presses universitaires de Grenoble (519 PROT)
- *The Analysis of Physical Measurements*, E.M. Pugh ; G. H. Winslow, **1966**, Addison-Wesley. Ce livre est disponible sur le site archive.org en pdf.

Documents du Bureau International des Poids et Mesures

- *Vocabulaire international de métrologie*, Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)
- *Évaluation des données de mesure* — Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM)

Document édité par Brand (verrier) :

- Informations sur la mesure de volumes, Brand.

Articles parus dans le BUP :

- *Évaluation de l'incertitude de mesure du titre hydrotimétrique d'une eau de boisson* Frédéric Marchal ; Philippe Rabier, *BUP*, **2011**, 935, 719–734
- *Incertitude de mesure dans la détermination de la teneur en eau selon la méthode Karl Fischer* Bernard Le Tutour ; Bruno Velay, *BUP*, **2013**, 954, 591–613