

## Incertitudes

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 27 avril 2020

*Merci à Joachim Galiana pour sa précieuse aide.*

**Mots-clés :** incertitudes de type A, incertitudes de type B, distribution de Student.

**Niveau :** L1

**Pré-requis :**

- Titrage colorimétrique [secondaire]
- Dosage par étalonnage, spectrophotométrie [secondaire]
- Utilisation du logiciel Regressi [secondaire]

**Bibliographie :**

- Taillet, *Dictionnaire de physique* [Niveau : ★ ]
- Christian, *Analytical chemistry*, chap. 3 [Niveau : ★★ ]
- Cours sur les incertitudes de M. Vérot, ENS de Lyon [Niveau : ★★★ ]
- Bernard, *Techniques expérimentales en chimie*, fiche n° 3 [Niveau : ★ ]

## Plan proposé

<b>I - Les erreurs</b>	<b>1</b>
A/ La mesure . . . . .	1
B/ Justesse et fidélité . . . . .	2
C/ Les différentes sources d'erreurs . . . . .	2
<b>II - Incertitudes de type A</b>	<b>3</b>
A/ La mesure . . . . .	3
B/ Traitement des incertitudes . . . . .	3
C/ Les limites . . . . .	4
<b>III - Incertitudes de type B</b>	<b>5</b>
A/ Mesure . . . . .	5
B/ Traitement des incertitudes . . . . .	6
C/ Les limites . . . . .	8

## Introduction pédagogique

Ce cours a pour vocation de faire prendre du recul aux élèves sur les résultats qu'ils peuvent obtenir en TP. Il sera mobilisé lors de chaque prise de mesures afin d'en déterminer les incertitudes.

### Difficultés :

- savoir faire le bon choix entre incertitudes de type A et de type B quand on effectue une mesure ;
- déterminer toutes les sources d'incertitudes et savoir lesquelles sont majoritaires ;
- vocabulaire : faire la différence entre incertitude relative, incertitude-type et incertitude élargie ; entre répétabilité et reproductibilité ;
- retenir les facteurs d'élargissement et les lois de distribution des incertitudes. Pour palier cette difficulté, on utilisera le logiciel GUM MC.

## Introduction

Tous les jours, on est amené à mesurer des grandeurs. Par exemple, dans la vie quotidienne, on doit peser des ingrédients pour faire une recette. Dans ce cas, ce n'est pas gênant d'avoir 101 g ou 99 g au lieu de 100 g. En science, à l'inverse, la mesure ce doit d'être très précise. De plus, on doit prendre du recul sur la mesure brute que l'on vient de prendre car elle est loin d'être égale à la valeur que l'on veut mesurer.

**Objectifs** – Connaître les différents types d'erreur.  
Savoir calculer l'incertitude associée à un résultat expérimental et écrire rigoureusement le résultat obtenu.

## I - Les erreurs

### A/ La mesure

**Définition – Mesurande** : grandeur physique que l'on veut mesurer (ex : longueur, masse, intensité, ...). Elle est associée à des unités.

A cet mesurande est associée une **valeur vraie**, expression quantitative prise comme référence de cette grandeur.

**Définition – Mesure** : processus permettant d'obtenir la valeur du mesurande.

Mais, rien ne nous dit que la mesure permet d'obtenir la valeur vraie du mesurande. De nombreuses erreurs sont associées à la mesure, qu'il faut pouvoir caractériser.

## B/ Justesse et fidélité

**Définition – Justesse** : degré de concordance entre les résultats et la valeur vraie.  
**Fidélité** : concordance entre les valeurs mesurées entre elles.

On peut visualiser la différence entre ces deux termes à l'aide de cibles (figure 1).



Figure 1 – Source : "Qualité métrologique d'un appareil de mesure", Wikipédia.

On peut ainsi définir deux types d'erreurs liées à ces deux concepts :

- l'**erreur systématique** associée à une faible justesse (figure de gauche). Elle est présente sur toutes les mesures, et peut donc être corrigée ;
- l'**erreur aléatoire** associée à une faible fidélité (figure du milieu). Elle peut être corrigée si le nombre de mesures est suffisamment grand.

Ainsi, pour qu'une mesure soit fidèle, il faut qu'elle soit répétable.

**Définition – Répétabilité** : la mesure donne des résultats proches si elle est effectuée plusieurs fois avec le même appareil, le même opérateur et dans les mêmes conditions expérimentales.

Toutefois, il est plus intéressant encore si la mesure est reproductible.

**Définition – Reproductibilité** : la mesure donne des résultats proches si elle est effectuée plusieurs fois avec des appareils différents et des opérateurs différents.

## C/ Les différentes sources d'erreurs

Dans la pratique, les erreurs sont dues à trois sources principales :

- l'**instrumentation et la verrerie**, par exemple si elles sont mal calibrées ;
- l'**opérateur**, par exemple s'il utilise de la verrerie qui n'est pas sèche ou s'ils ne prélèvent pas correctement à la pipette ;
- le **protocole**. Il s'agit des erreurs les plus difficiles à corriger car elles nécessitent de revoir le protocole et de refaire toutes les mesures.

Les erreurs ne pouvant toutes être corrigées, il est nécessaires de déterminer les incertitudes sur le résultat d'une mesure.

**Définition – Incertitude** : quantité numérique permettant d'associer à une grandeur physique un intervalle de confiance, dont on peut estimer qu'il a une probabilité donnée de contenir la valeur vraie.

## II - Incertitudes de type A

Les incertitudes de type A correspondent à un traitement statistique de la mesure. Elle est réalisée un grand nombre de fois afin de tester sa répétabilité ou sa reproductibilité et de supprimer les erreurs aléatoires associées.

Pour les étudier, nous allons considérer l'exemple d'un titrage colorimétrique.

### A/ La mesure

#### 1) Protocole

**Source** – Bernard, *Techniques expérimentales en chimie* (p. 20).

On effectue le titrage d'un volume  $V_0 = 10$  mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration inconnue  $c_0$  par une soude de concentration  $c = 2,0 \times 10^{-2}$  mol/L. La réaction de titrage est la suivante :  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ .

Le volume équivalent  $V_{eq}$  est estimé en observant le changement de couleur de la solution en présence de bleu de bromothymol.

#### 2) Résultats

Sept élèves ont réalisé la manipulation et ont trouvé les résultats suivants :

Elève	1	2	3	4	5	6	7
$c_0$ [mol/L]	3.42	3.40	3.48	3.38	3.50	3.34	3.52

On constate que la mesure est globalement reproductible, mais que les élèves obtiennent des valeurs assez distinctes. Il est donc nécessaire d'évaluer les incertitudes sur cette série de mesures.

### B/ Traitement des incertitudes

**Source** – Cours de M. Vérot (p. 19).

Tout d'abord, on détermine la **valeur moyenne** de toutes les mesures :

$$\bar{c}_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c_{0,i} \quad (1)$$

où  $N = 7$  ici.

| **Application numérique** –  $\bar{c}_0 = 3,43429 \times 10^{-2}$  mol/L.

Ensuite, on calcule l'**écart-type réduit** de la série de mesure :

$$\sigma_{N-1} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (c_{0,i} - \bar{c}_0)^2} \quad (2)$$

| **Application numérique** –  $\sigma_{N-1} = 6,705 \times 10^{-4}$  mol/L.

On remarque que la valeur moyenne et l'écart-type réduit ont la même unité que le mesurande !

L'**incertitude-type** associée à la mesure est alors :

$$u_{c_0} = \frac{\sigma_{N-1}}{\sqrt{N}} \quad (3)$$

| **Application numérique** –  $u_{c_0} = 2,534 \times 10^{-4}$  mol/L.

Cette incertitude étant largement sous-estimée, il faut plutôt considérer l'**incertitude-élargie** :

$$U_{c_0} = k u_{c_0} \quad (4)$$

où  $k$  est appelé **coefficient de Student** ou **facteur de Student**. Celui-ci prend une valeur différente en fonction du nombre de mesures effectuées et de l'intervalle de confiance souhaité (figure 2). Pour 7 mesures et pour un intervalle de confiance à 95%, le coefficient de Student vaut 2,447.

| **Remarque** – Le coefficient de Student est un **facteur d'élargissement**. Il existe en réalité des distributions autres que celle de Student (aussi appelée "test t") permettant de calculer des facteurs d'élargissement.

En outre, l'incertitude élargie doit être écrite avec un seul **chiffre significatif** (plus de chiffres n'aurait aucun sens car il s'agit d'une incertitude qui ne peut, par définition, être précise). La précision sur le résultat est alors tronquée par l'incertitude élargie.

On écrit alors le résultat comme suit :

$$c_0 = \bar{c}_0 \pm U_{c_0} = (3,43 \pm 0,06) \times 10^{-2} \text{ mol/L (95\%)} \quad (5)$$

## C/ Les limites

Les incertitudes de type A permettent d'éliminer les erreurs aléatoires en moyennant le résultat. Toutefois, elles ne peuvent éliminer les erreurs systématiques. Si le résultat semble trop aberrant, il faut reprendre le protocole pour éliminer l'erreur systématique avant de faire des incertitudes de type A. Sinon, elles n'auraient aucun sens.

$\nu$	Confidence Level			
	90%	95%	99%	99.5%
1	6.314	12.706	63.657	127.32
2	2.920	4.303	9.925	14.089
3	2.353	3.182	5.841	7.453
4	2.132	2.776	4.604	5.598
5	2.015	2.571	4.032	4.773
6	1.943	2.447	3.707	4.317
7	1.895	2.365	3.500	4.029
8	1.860	2.306	3.355	3.832
9	1.833	2.262	3.250	3.690
10	1.812	2.228	3.169	3.581
15	1.753	2.131	2.947	3.252
20	1.725	2.086	2.845	3.153
25	1.708	2.060	2.787	3.078
$\infty$	1.645	1.960	2.576	2.807

<sup>a</sup> $\nu = N - 1 = \text{degrees of freedom.}$

**Figure 2** – Valeurs du coefficient de Student en fonction du nombre de mesures  $N$  et du niveau de confiance que l'on accorde à l'intervalle.  $\nu = N - 1$  représente le nombre de degrés de liberté (**Source** : Christian (p. 84)).

### III - Incertitudes de type B

Lorsque l'on ne peut pas répéter un grand nombre de fois la mesure, on effectue des incertitudes de type B. Pour cela, on fait l'inventaire des incertitudes apportées par la verrerie, l'instrumentation, ...

#### A/ Mesure

**Rappel** Loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon l c \quad (6)$$

avec  $A$  l'absorbance,  $\epsilon$  le coefficient d'absorption molaire [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ],  $l$  la longueur de la cuve [cm] et  $c$  la concentration en l'espèce qui absorbe [mol/L].

On veut mesurer la concentration d'une solution aqueuse de permanganate de potassium.

1. on mesure le blanc avec une cuve remplie d'eau distillée → solution de référence ;
2. on trace une courbe d'étalonnage avec des solutions de différentes concentrations connues → on connaît  $\epsilon l = 2,42 \cdot 10^3 \text{ L/mol}$  ;
3. on mesure l'absorbance de la solution de concentration inconnue :  $A = 0,611$ .  
On la mesure dans la même cuve pour garder la même référence ;
4. on calcule  $c = 2,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ .

## B/ Traitement des incertitudes

Dans l'expérience, la grandeur physique mesurée (absorbance) n'est pas la grandeur que l'on cherche (concentration). Le calcul des incertitudes est donc légèrement plus long.

On souhaite mesurer  $c = \frac{A}{\epsilon l}$ . On a donc des incertitudes sur :

- l'absorbance  $A$ , dues au spectrophotomètre ;
- le coefficient directeur  $\epsilon l$ , dues à l'obtention de la courbe d'étalonnage, sur l'absorbance et sur la concentration.

Comme la relation liant  $A$ ,  $\epsilon l$  et  $c$  est un quotient, l'expression de l'**incertitude relative** sur  $c$  est donnée par la **formule de propagation des incertitudes** :

$$\frac{\Delta c}{c} = \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\epsilon l)}{\epsilon l}\right)^2} \quad (7)$$

L'incertitude relative est adimensionnée. Elle permet de comparer deux à deux les poids des incertitudes de chaque terme.

**Détermination de  $\frac{\Delta(\epsilon l)}{\epsilon l}$**  L'incertitude sur la mesure du coefficient d'étalonnage provient essentiellement des concentrations des solutions étalons utilisées :

$$c_f = \frac{c_m V_f}{V_m} \text{ donc } \frac{\Delta(\epsilon l)}{\epsilon l} = \frac{\Delta c_f}{c_f} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_m}{c_m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_f}{V_f}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_m}{V_m}\right)^2}$$

⇒ On se réfère au constructeur des fioles jaugées.

Sur la verrerie, par exemple une pipette, on peut lire une incertitude sous la forme  $\pm i_V$  (sur la figure 3,  $i_V = 0,012$  mL). La précision de la pipette est alors donnée par un intervalle de confiance à 100% suivant une loi rectangulaire de demi-largeur  $i_V$ . L'incertitude sur le prélèvement à la pipette vaut donc :

$$\Delta V = \frac{i_V}{\sqrt{3}} \quad (8)$$



**Figure 3** – Incertitude donnée par une pipette de 10 mL (Source : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/print/919?print=yes&nid=919>).

Il suffit ensuite de rentrer ces incertitudes dans le logiciel Regressi qui calcule automatiquement l'incertitude sur  $\epsilon l$ .

**Remarque** – Il faut garder du recul sur le résultat affiché par Regressi. Si les points utilisés pour faire la régression linéaire ne sont pas très alignés, il faudrait reprendre les mesures, voire refaire les solutions. Pour cela, on peut chercher à faire tendre le **coefficient de corrélation**  $r^2$  (proportion des données expliquées par le modèle), donné par le logiciel, vers 1. Cependant, ce critère est assez arbitraire et rien ne vaut la vérification des points par l'œil humain.

**Détermination de  $\frac{\Delta A}{A}$**  La valeur de l'absorbance est donnée par un affichage numérique. On peut considérer que l'incertitude donnée par le spectrophotomètre est un intervalle suivant une loi rectangulaire de largeur  $i_A$ , où  $i_A$  correspond à la dernière décimale (ici,  $i_A = 0,001$ ). L'incertitude sur l'absorbance vaut donc :

$$\Delta A = \frac{i_A}{2\sqrt{3}} = 2,887 \times 10^{-4} \quad (9)$$

Alors  $\frac{\Delta A}{A} = 4,725 \times 10^{-4}$ .

**Remarque** – Si l'affichage du résultat avait été donné par une graduation d'un appareil analogique (règle, aiguille, ...), l'incertitude aurait été donnée par un intervalle suivant une loi triangulaire :  $\Delta A = \frac{i_A}{2\sqrt{6}}$ .

**Application numérique** –  $\Delta c = 1,5 \cdot 10^{-5}$  mol/L.

Il s'agit de l'**incertitude absolue** sur  $c$  ou encore l'**incertitude-type** sur  $c$ . Cette grandeur a la même dimension que  $c$  !

**Remarque** – Pour calculer plus rapidement des incertitudes de type B, on peut utiliser le logiciel GUM MC qui permet non seulement de ne pas avoir à retenir les facteurs d'élargissement, mais aussi de visualiser la part que chaque source d'incertitudes occupe dans l'incertitude du résultat final. On peut alors chercher à réduire ces parts en corrigeant les biais et en effectuant de nouveau la mesure.

Pour représenter un résultat, on utilise un **intervalle de confiance à 95%**. En effet, l'incertitude-type seule est sous-estimée. Il faut plutôt considérer l'**incertitude élargie**  $U_c = k \Delta c$ , où  $k$  est de nouveau le **coefficient de Student**. Pour des incertitudes de type B, on suppose que la répartition du résultat est une gaussienne, donc  $k = 2$ .

On présente le résultat sous la forme :  $c = (2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$  mol/L (95%). On connaissait la valeur de  $c$  avant de faire la mesure :  $c_{th} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  mol/L. L'intervalle de confiance intègre bien la valeur théorique de  $c$ .

## Complément – Incertitudes pour différentes formules

- pour une addition ( $z_i = \sum_{i=1}^N x_i$ ),  $\Delta z = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\Delta x_i)^2}$  ;
- pour un quotient simple ( $z_i = \frac{\prod_{i=1}^M x_i}{\prod_{i=1}^N y_i}$ ),  $\frac{\Delta z_i}{z_i} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\Delta x_i}{x_i}\right)^2 + \sum_{i=1}^M \left(\frac{\Delta y_i}{y_i}\right)^2}$

## C/ Les limites

Plusieurs limites à considérer :

- les **limites du modèle** : la loi de Beer-Lambert n'est valable que si la concentration de l'espèce en solution n'est pas trop élevée ;
- la **limite de l'appareil** : l'appareil peut mesurer jusqu'aux limites de la loi de Beer-Lambert. Mais, a-t-on besoin d'une référence ? Y a-t-il des défauts de conception ? Ici, il y a un changement de lampe à 800 nm, ce qui produit un pic ou une discontinuité. Il faut s'y attendre et ne pas exploiter de résultats à cet endroit.

## Conclusion

Quand on fait une mesure, il faut toujours avoir un **regard critique** sur ce que l'on fait. Pour cela, il est indispensable de calculer les incertitudes associées, si possible en faisant un grand nombre de mesures.

Quand on utilise un appareil pour effectuer une mesure, il faut lire sa notice dans laquelle on y trouve des incertitudes-types. De même pour la verrerie.

On pourrait davantage affiner l'incertitude sur la première expérience en combinant incertitudes de type A et incertitudes de type B. Pour cela, on utilise la **formule générale de propagation des incertitudes** :

$$u_{c_0} = \sqrt{u_A^2 + \sum_{i=1}^M u_{i,B}^2} \quad (10)$$

avec  $u_{c_0}$  l'incertitude-type sur le résultat,  $u_A$  l'incertitude-type associée au traitement de type A et  $u_{i,B}$  les incertitudes-type associées au traitement de type B.