# LC6 : Erreur de mesure et incertitude

**Element imposé :** Facteur d'élargissement

**Niveau :** L1

**Prérequis :**

- Première approche des incertitudes en Tl spécialité
- Outils mathématiques statistique
- Chiffres significatifs
- Python

**Difficultés :**

- Sources d'incertitudes multiples : savoir toutes les repérer et savoir lesquelles sot majoritaires
- Méthode très calculatoire : exemple fil rouge
- savoir faire le bon choix entre incertitudes de type A et de type B quand on effectue une mesure
- Vocabulaire

**Séquence pédagogique**

- TP : titrage de l'acide ascorbique pH, conducti, colori pour évaluer les incertitudes dûes à ces techniques, utilisation de Gum-MC
- Analyse documentaire : méthode de monte-Carlo : on partira du script et on essaiera de modéliser la méthode pour mieux apprivoiser Gum-MC
- TD : Mesure d'un taux de sucre dans le sang : Skoog p 124

Objecifs : Savoir reconnaître les sources d'incertitude et présenter un résultat dans un intervalle de confiance.

**Biblio** *Cours de Martin ici, Skoog p90->174, Bernard p19, Incertitudes et analyse, Taylor 530.078*, Planche de Galton ici Exemple fil rouge : mesure de la dureté de l'eau p45 MV BUP 935 p719 (2011)

## Contents

# Introduction

Les mesures sont courantes dans notre vie, de celles de longueur, de volume et de masse que l'on fait quotidiennement. Prenons l'exemple d'un menuisier qui souhaite mesurer la hauteur d'une porte (ex Taylop p4). Il commencerait par estimer la hauteur de la porte à 210 cm. Cette mesure brute étant incertaine, on pourrait évaluer l'incertitude en supposant la hauteur comprise entre 205 et 215 cm. S'il veut être plus précis, il pourra utiliser un mètre et estimer la

On voit alors que les mesures que l'on fait ne sont pas exactes et que l'on a forcément des incertitudes. Aucune quantité physique n'est accessible avec une certitude absolue : personne ne connaît la valeur vraie que l'on souhaite mesurer. On ne peut avoir que des approximations de la valeur vraie.

On présentera alors nos résultats sous la forme d'un intervalle :

$$\boxed{A \quad = \quad (a \ \pm \ u_a)\,\mathrm{Unite\,de\,A}}$$

Avec A le résultat de la mesure, a la valeur numérique de la mesure et $u_A$ l'incertitude de mesure qui nous permet de définir un intervalle de confiance dans lequel on a 95, 68, 99 % de chance de trouver la valeur vraie.

En cuisine, il n'est pas important que le verre doseur soit pas précis mais il y a des domaines où on souhaiterait avoir une information la plus exacte possible.

Ex : Glycémie : concentration en g/L de glucose dans le sang : important pour la santé donc on aimerait bien être le plus proche de la valeur vraie.

Selon les cas, on pourra alors essayer de minimiser l'incertitude pour avoir un intervalle le plus petit possible. Cependant, ce gain en précision a un coût en terme de temps.

A la manière du menuisier, on va nous aussi effectuer une mesure : celle de la dureté de l'eau.

# 1 Erreur et incertitude de mesure

Aujourd'hui on s'intéresse à la quantification des erreurs de mesure afin de présenter nos résultats dans un intervalle de confiance adapté. Mais avant, un peu de vocabulaire.

## 1.1 Vocabulaire

mesurage : Ensemble des opérations de mesure d'une grandeur physique, appelée mesurande. Ici ce sera le titre hydrotimétrique.

On a cependant un écart entre la valeur vraie du titre et la valeur que l'on va obtenir. On appelle cet écart erreur de mesure.

Les erreurs peuvent être aléatoires, systématique ou accidentelles.

Aléatoire : liée aux fluctuations aléatoires de paramètres extérieurs (grandeurs d'influence). Elle entraîne une dispersion statistique autour de la valeur vraie. Sans aléatoire : fidèle

Systématique : écart récurrent et unidirectionnel entre les résultats de mesure et la valeur vraie. Elles proviennent d'un biais expérimental qu'il convient de corriger à posteriori. Sans systématique : juste

Une mesure Juste et Fidèle est exacte.

Une erreur accidentelle mène à l'apparition d'un point aberrant, que l'on prendra soin de reprendre si c'est possible. Dans la plupart des cas, on ignore les points aberrants.

exactitude et précision, figure de cible p19 Bernard, on s'intéresse ici aux erreurs aléatoires en supposant que les biais expérimentaux ont été éliminés lors de l'écriture du protocole.

## 1.2 Distribution normale

Dans le cas où la mesure est affectée par un grand nombre de sources d'incertitudes aléatoires indépendantes et si l'influence de chacune de ces sources prise séparément est petite, alors la distribution de la mesure est une distribution gaussienne.

C'est ce que l'on peut observer sur une planche de Galton : Vidéo. Chacune des chutes de bille représente une mesure. Les picots sur lesquels elles se heurtent sont les sources d'incertitudes. On observe que pour un grand nombre de mesures, on tend vers une distribution gaussienne.

En l'absence d'erreur systématique, les mesures effectuées sont donc centrées sur la valeur vraie.

On peut définir les intervalles de confiance si on connaît l'écart-type de la distribution : entre -1$\sigma$ et 1 $\sigma$, on retrouve 68% des mesures. On a donc 68% de chances qu'une mesure faite dans les mêmes conditions se trouve dans l'intervalle $\bar{X} \pm \sigma$.

On a alors des intervalles de confiances associée à chaque multiple de $\sigma$ (Taylor p128).

Pour calculer le titre hydrotimétique, il suffirait donc d'améliorer le protocole pour éliminer tout biais, puis de réaliser un tr

Le but d'une mesure en laboratoire est donc non seulement d'avoir accès à une valeur mesurée proche de la valeur vraie mais également un intervalle de confiance sans faire une étude statistique sur une infinité de points.

# 2 Erreur aléatoire : exemple de la dureté de l'eau, prendre la verrerie adaptée

La dureté totale de l'eau décrit la concentration en ions $Mg^{2+}$ et $Ca^{2+}$. Pour la mesurer, on titre ces ions par une solution de EDTA. On commence par titrer la solution d'EDTA par une solution de carbonate de calcium.

## 2.1 Incertitude de type B

Cette incertitude concerne les expériences qui ne présentent qu'une seule mesure. Toute le challenge vient du fait que l'on ne peut pas mener une étude statistique sur les données pour remonter à la dispersion des valeurs.

Il convient de lister toutes les sources d'incertitudes d'une expérience. On commence par écrire l'expression de la valeur souhaiter et on regarde tous les termes. Dans le cadre de la préparation de la solution étalon de $CaCO_3$, on a :

$$[\mathrm{CaO_3}] = \frac{\mathrm{m_{CaCO3}} \times \mathrm{P_{CaCO3}}}{\mathrm{V} \times \mathrm{M_{CaCO3}}}$$

On peut relever : la pureté de $CaCO_3$, sur la masse, on a : la lecture, la répétabilité, la linéarité, la masse de calibrage interne, la dérive en fonction de la température.

Pour la masse molaire, les écarts-types sont disponibles sur le site de l'IUPAC.

Pour le volume de la solution, on a l'incertitude d'étalonnage, la répétabilité du remplissage de la fiole et la température de la fiole et de la solution.

Pour les instruments de mesure en chimie, la précision est indiquée sur l'instrument par le constructeur :

- la précision p est indiquée sous la forme $\pm p$ : on a alors une incertitude type de $u = \frac{p}{\sqrt{3}}$
- L'incertitude type est donnée directement
- On a affaire à un indicateur analogique, on prend alors $u = \frac{1/2 graduation}{\sqrt{3}}$ en supposant la distribution rectangulaire.

Dans le cas de l'incertitude sur l'expérimentateur, on l'estime au cas par cas (détermination du point de fin de titrage...). Ici, on a pour la burette U = donc u =

Les incertitudes ne sont valables que dans le cadre d'une utilisation correcte par l'expérimentateur, on verra ces gestes en TP la semaine prochaine.

## 2.2 Incertitude de type A

Lorsque l'on peut répéter la mesure plusieurs fois, on peut mener une étude statistique sur la série de mesures.

Considérons n mesures indépendantes d'un volume équivalent par exemple, effectuées en conditions de répétabilité (même conditions opératoires, même opérateur, même protocole, même jour).

La valeur numérique de la mesure $V_{eq}$ est alors la moyenne arithmétique des valeurs obtenues :

$$V_{eq} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} V_{eq,i}$$

Dans le cadre des mesures ici, il est égal à 20,7 mL

On mesure alors l'écart type sans biais, égal à

$$\sigma_{n-1} = \frac{1}{n-1}\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(V_{eq,i} - \bar{V_{eq}})^2}$$

Il est indiqué par la lettre sx sur les casio et TI. On prend n-1 car l'écart-type sur une valeur n'a aucun sens
L'incertitude-type que l'on garde est :

$$u_{Veq} = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

On obtient alors dans le cadre de l'exemple : $u_{Veq} = \frac{0{,}37}{\sqrt{5}} = 0{,}17\,\mathrm{mL}$

# 3 Présentation du résultat

Un résultat est présenté sous la forme :

$$A = (a \pm u_A)\,\mathrm{unitedeA}$$

Avec A le résultat de la mesure, a la valeur numérique de la mesure et $u_A$ l'incertitude de mesure.

## 3.1 Incertitude composée

On a alors besoin de la valeur finale des incertitudes. Pour ça, on va procéder à la propagation des incertitudes des grandeurs dont notre valeur dépend.

Dans le cas où on a plusieurs sources d'incertitudes sur une même valeur, on les compose comme suit : $u_z = \sqrt{\sum_i u_{z,A}^2 + \sum_i u_{z,B}^2}$. Les incertitudes de type A et de type B ont alors le même poids.

1. Si la grandeur est obtenue par une somme ou différence : A = B + C - D, obtient l'incertitude par

$$u_A = \sqrt{(u_B)^2 + (u_C)^2 + (u_D)^2}$$

2. Si la grandeur est obtenue par un quotient ou un produit : A = B*C/D, on obtient l'incertitude par :

$$u_A = a\sqrt{(\frac{u_B}{b})^2 + (\frac{u_C}{c})^2} + (\frac{u_D}{d})^2$$

3. Si la grandeur est obtenue par multiplication par une constante k, on a

$$u_A = k \times u_B$$

Prenons comme exemple le résultat du titrage de la dureté de l'eau. On a pour expression :

$$TH = 10^4 \times ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]) = 10^4 \times \frac{[EDTA]V_{eq,2}}{V_{eau}}$$

Donc on a

$$\frac{u_{TH}}{TH} = \sqrt{\left(\frac{u_{[EDTA]}}{[EDTA]}\right)^2 + \left(\frac{u_{Veq,2}}{V_{eq,2}}\right)^2 + \left(\frac{u_{Veau}}{V_{eau}}\right)^2}$$

On remarque ici qu'on a deux sources d'incertitudes sur Veq, donc on pourra les composer avant de les mettre dans la formule.

## 3.2 Intervalle de confiance

Pour une incertitude de type A, l'incertitude sur l'incertitude est très grande donc on a besoin de la multiplier par un coefficient k, le Facteur d'élargissement pour obtenir une incertitude élargie correspondant au niveau de confiance choisi. On lit alors le tableau du test de Student pour les incertitudes de type A pour la ligne n-1. Le test de Student suppose que la distribution des mesures est bien une gaussienne. Attention, cette hypothèse peut être fausse.

### 3.3 Nombre de chiffres significatifs, arrondissement

: skoog p136 Dans les cas les plus courants, on ne garde qu'un seul chiffre significatif sur l'incertitude lors du résultat finale, mais on n'arrondit pas avant. 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 n'ont plus de sens.

## Conclusion

Conclusion : retour sur la démarche p14 du cours de Martin et calcul du z-score