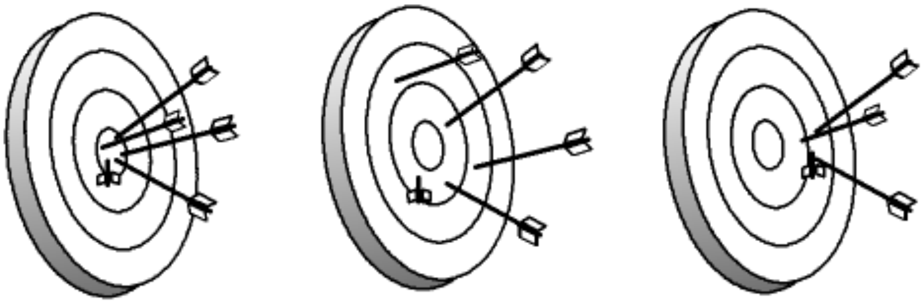
Erreurs et incertitudes



a) b) c)

Mesurer une grandeur (conductivité, concentration, volume, …), n'est pas simplement rechercher la valeur de cette grandeur mais aussi lui associer une incertitude afin de pouvoir qualifier la qualité de la mesure, sa pertinence. Il est alors nécessaire de savoir comment analyser des résultats expérimentaux.

I- Erreurs, incertitude et intervalle de confiance

1- Vocabulaire

Mesurande, noté X : grandeur (conductivité, concentration, volume,…) qu'on cherche à mesurer.

Mesurage : ensemble des opérations ayant pour but de déterminer la valeur du mesurande X.

On notera pour la suite :

- ☐ X_{vraie} : **valeur vraie** de la grandeur étudiée, valeur que l'on ne connait pas.
- ☐ x : **mesure** de la grandeur X, c'est la valeur numérique déterminée expérimentalement

En mesurant expérimentalement la grandeur X, on n'accède jamais à X_{vraie} mais à une valeur approchée (la mesure x), le mesurage n'étant jamais parfait.

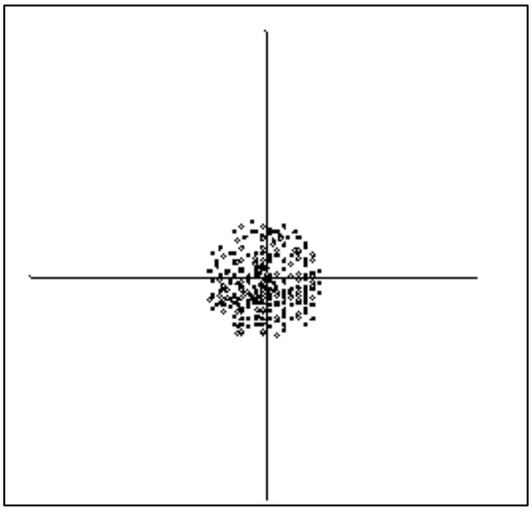
Erreur de mesure : différence entre la valeur mesurée x et la valeur vraie Xvraie (l'erreur est donc inconnue puisque la valeur vraie est en général inconnue).

2- <u>Erreur aléatoire et erreur systématique</u>

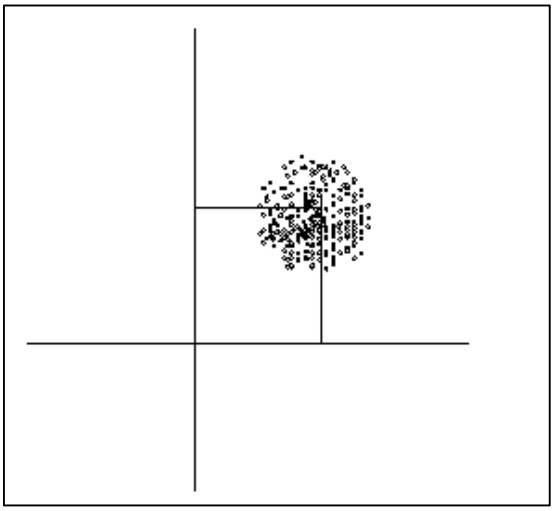
☐ **L'erreur systématique** : c'est une erreur qui prend la même valeur lors de chaque mesure : elle affecte donc toujours le résultat de la mesure dans le même sens. L'origine de cette erreur systématique est souvent un défaut de l'appareil de mesure ou un défaut de protocole.

☐ **L'erreur aléatoire** (ou accidentelle) : c'est une erreur due à des causes non prévisibles, ou aléatoires.

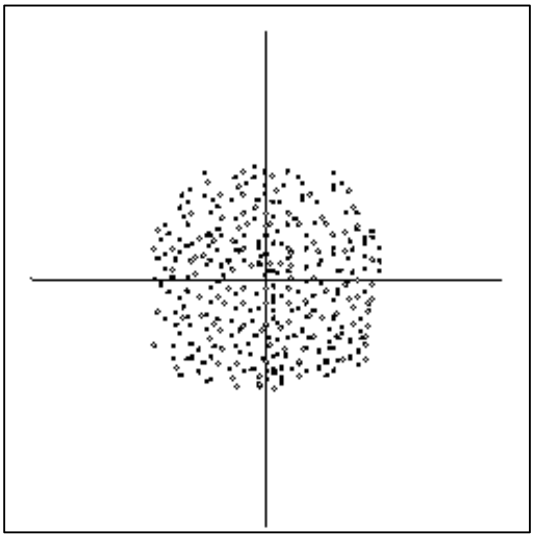
Analogie : tir sur une cible dont le centre représente la valeur X_{vraie}



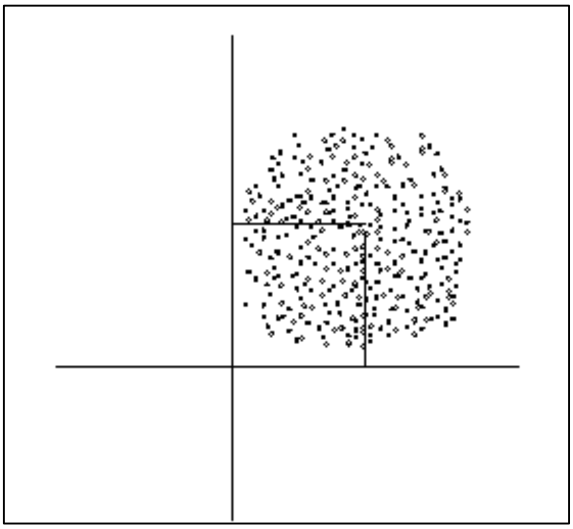
Erreurs aléatoires faibles
Erreur systématique faible



Erreurs aléatoires faibles
Erreur systématique forte



Erreurs aléatoires grandes
Erreur systématique faible



Erreurs aléatoires grandes
Erreur systématique forte

On fera l'hypothèse dans la suite que la méthode de mesure est correcte (pas d'erreur systématique).

3- Incertitude et intervalle de confiance

☐ **L'incertitude absolue u(x)** (notée aussi ΔX, et appelée souvent « incertitude » tout court !) est un paramètre, associé au résultat x d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs :

$$\boxed{\mathbf{X = x \pm u(x)}}$$

On appelle **intervalle de confiance** [x - u(x) ; x + u(x)] l'intervalle des valeurs probables de la grandeur recherchée.

L'incertitude u(X) est associée à un **niveau de confiance** donné, c'est-à-dire que l'intervalle de confiance inclut la valeur vraie X_{vraie} avec un niveau de confiance déterminé.

☐ **Le niveau de confiance standard est de 95 %** : cela signifie que la probabilité que la valeur vraie X_{vraie} soit contenue dans l'intervalle [x - u(x) ; x + u(x)] est de 95%.

II- Ecriture et précision d'un résultat

1- Ecriture d'un résultat

Pour donner le résultat d'une opération de mesurage, il faut donc être capable d'obtenir :

- la valeur numérique x (mesure directe ou résultat d'un calcul si la mesure est indirecte)
- l'incertitude U(x) (qui doit être calculée)

Le résultat d'une mesure s'exprimera :

X = x ± u(x) , unité de X, niveau de confiance associé.

L'incertitude u(x) sera donnée avec 1 seul Chiffre Significatif. L'arrondi se fait toujours par prudence par excès.

La valeur de x doit être écrite **avec le nombre de chiffres après la virgule correspondant**.

RQ : pour tous les calculs intermédiaires, on gardera un grand nombre de chiffres significatifs.

☒***Exemple** : Lors de l'étude du dosage d'un acide par une base, on détermine :*

Ca = 0,024752 mol.L^{-1} et U(Ca) = 3,3146.10^{-4} mol.L^{-1} pour une confiance à 95%

On écrira : $\boxed{Ca = 2{,}48.10^{-2} \pm 0{,}04.10^{-2}\ mol.L^{-1}}$, intervalle de confiance à 95%

2- Méthodes d'évaluation des incertitudes

On distingue deux méthodes en fonction des données dont nous disposons.

☐ **Evaluation de type A : Approche statistique, lorsqu'on dispose d'une série de n mesures de la grandeur X**

☐ **Evaluation de type B : lorsqu'on ne dispose que d'une mesure de la grandeur X**

L'incertitude est alors estimée à partir des caractéristiques, par exemple, de l'appareil utilisé ou bien du matériel employé pour réaliser la mesure.

Remarque : L'incertitude obtenue dans les deux cas correspond à un intervalle de confiance de 68%. En pratique, pour que l'intervalle de confiance ait plus de signification, on préfère prendre un niveau de confiance plus élevée, on parle alors d'incertitude élargie.

Pour atteindre un niveau de confiance de 95%, il faut multiplier l'incertitude-type par 2 : $u_{élargie} = 2.u_{type}$

III- Evaluation de type A de l'incertitude-type u(X)

Si l'on effectue un grand nombre de mesures indépendantes (n) d'une même grandeur dans les mêmes conditions : on obtient les valeurs x_1, x_2, …, x_n de la grandeur. On se place dans le cas où n > 20.

La valeur retenue pour x sera la **moyenne** de ces mesures, notée $\bar{x}$: $\boxed{\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + ... + x_n}{n}}$

La meilleure estimation de la distribution pour une série de mesures est **l'écart-type expérimental s** (noté σ_{N-1} dans les calculatrices ou fonction ECARTYPE dans les tableurs) : $\boxed{s = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{i=n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2}}$

La meilleure estimation de **l'incertitude-type u(x)** déduite des *n* mesures est : $\boxed{u(x) = \frac{s}{\sqrt{n}}}$

Si on dispose de n mesures de x, avec les résultats x_1, x_2, …, x_n, on écrira le résultat final sous la forme :

$$X = \bar{x} \pm \frac{s}{\sqrt{n}}$$, pour un niveau de confiance de 68 %

$$X = \bar{x} \pm \frac{2s}{\sqrt{n}}$$, pour un niveau de confiance de 95 %

Remarque : Ces formules vont seront fournies le jour du concours.

☒**Exemple :**

Une série de 24 mesures de l'absorbance d'une solution de sulfate de cuivre donne :

essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	0,953	0,945	0,967	0,985	0,963	0,968	0,954	0,971	0,957	0,964	0,968	0,983

essai	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
A	0,958	0,941	0,963	0,988	0,966	0,962	0,952	0,974	0,954	0,971	0,969	0,981

Estimation de l'absorbance : $\bar{A} = 0,964875$

Ecart type : $s = 0,012091364148$

Incertitude-type : $u(A) = s / \sqrt{24} = 0,002468139371$ *Incertitude élargie :* $U(A) = 2.u(A) = 0,004936278743$

On écrit alors le résultat sous la forme : ***A = 0,965 ± 0,005 ,   niveau de confiance 95%***

IV. Evaluation de type B de l'incertitude-type u(X) : cas d'une mesure unique

Quand l'expérimentateur ne dispose que d'une unique valeur, il lui est impossible de réaliser un traitement statistique.

- La valeur numérique de la mesure est le résultat obtenu par l'unique mesure ;
- L'incertitude doit alors être estimée à partir de :
  - La précision du matériel utilisé (pH-mètre, burette, pipette, …)
  - L'évaluation des limites d'observation de l'expérimentateur (difficultés à différencier deux couleurs proches, à estimer le volume sur une burette quand le ménisque est entre deux graduations, …)
  - La critique du mode opératoire utilisé

1. Incertitude due au matériel

Pour évaluer l'incertitude due au matériel utilisé, différents cas peuvent se présenter :

- Le constructeur fournit l'incertitude-type (rare) : dans ce cas, on utilise directement la valeur fournie.

- Le constructeur indique une précision pour l'instrument sous la forme ± Δx (appelée **tolérance** de l'instrument). Dans ce cas, on prendra pour incertitude-type :

$$u_{instrument} = \frac{\Delta x}{\sqrt{3}}$$

- Dans le cas de la lecture d'un instrument gradué (burette graduée, éprouvette, vernier, …), on prendra comme incertitude-type :

$$u_{lecture} = \frac{\text{1 graduation}}{\sqrt{12}}$$

Exemple : *Dans le cadre d'un titrage utilisant une burette graduée, il est possible de tenir compte de deux incertitudes :*

- *La première due au constructeur : si la burette utilisée indique « ± 0,05 mL », cela signifie qu'il existe une imprécision sur l'indication de volume. Dans ce cas, l'incertitude due à la verrerie sera :*

$$u_{instrument} = \frac{0{,}05}{\sqrt{3}} = 0{,}03\ mL$$

- *La seconde due à l'expérimentateur qui doit lire les volumes sur la burette. Il fait plusieurs lectures (réglage du zéro, lecture du volume, …) ce qui augmente l'imprécision globale. On utilise alors généralement les graduations pour estimer cette erreur : si la burette est graduée tous les 0,1 mL, l'incertitude due à la lecture sera :*

$$u_{lecture} = \frac{0{,}1}{\sqrt{12}} = 0{,}03\ mL$$

2. Incertitude due à la méthode

Evaluer l'incertitude due à la méthode utilisée (colorimétrie, spectrophotométrie, …) implique de réfléchir à son degré de précision.

Par exemple, pour un titrage colorimétrique, l'équivalence est repérée à la goutte près. Le volume d'une goutte étant de 1/20 mL (soit 0,05 mL), l'incertitude de méthode sera :

$$u_{méthode} = 0{,}05\ mL$$

3. Incertitude type

Pour une mesure donnée, l'incertitude-type sera évaluée en composant les différentes incertitudes selon la formule suivante :

$$\boxed{u(x) = \sqrt{\sum_i (u_i)^2}}$$

Exemple : On réalise le titrage colorimétrique de V_0 = 10,0 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (concentration C_0) par une solution de soude à la concentration C = 0,050 mol/L. L'expérience donne un volume équivalent Veq de 17,1 mL.

L'incertitude sur Veq provient de la précision de la verrerie (burette), la précision de la lecture faite par l'observateur sur la burette et l'incertitude de la méthode de repérage de l'équivalence (pour un titrage colorimétrique, à la goutte près).

En utilisant les valeurs numériques données ci-dessus, on obtient l'incertitude-type associée à la valeur de la mesure :

$$u(Veq) = \sqrt{u_{instrument}^2 + u_{lecture}^2 + u_{méthode}^2} = 0{,}066\ mL$$

majorée à 0,07 mL en ne gardant qu'un seul chiffre significatif.

Le résultat de la mesure est donc : Veq = 17,10 ± 0,07 mL.

4. Propagation des incertitudes pour une grandeur CALCULEE

Nous venons de montrer comment calculer l'incertitude type sur une grandeur mesurée comme le volume équivalent. Mais souvent, cette grandeur n'a qu'un rôle intermédiaire. En effet, le volume équivalent sert à déterminer la concentration de l'espèce à doser. Il faut donc pouvoir déterminer l'incertitude sur la concentration connaissant celle sur le volume équivalent.

On est alors dans une situation de **propagation des incertitudes.**

Cadre de l'étude :

1. On souhaite déterminer la valeur de la grandeur A.
2. Cette grandeur s'exprime en fonction de **plusieurs autres grandeurs** X, Y, Z.
3. Chacune de ces grandeurs a été mesurée et des incertitudes types U ont été mesurées pour chacune.

$$\text{si } A = \frac{X \times Y}{Z} \ ;\ U(A) = A \times \sqrt{\left(\frac{U(X)}{X}\right)^2 + \left(\frac{U(Y)}{Y}\right)^2 + \left(\frac{U(Z)}{Z}\right)^2}$$

$$\text{si } A = X+Y \text{ ou } A = X-Y \ ;\ U(A) = \sqrt{U(X)^2 + U(Y)^2}$$

$$\text{si } A = k.X \ ;\ U(A) = k.U(X)$$

Exemple : Pour le titrage précédent, la relation à l'équivalence est : $C_0 = C\frac{V_{eq}}{V_0}$. L'application de la formule donne : $C_0 = 3{,}42 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}.
On donne les incertitudes suivantes pour les différentes grandeurs :

- *Incertitude sur le **volume équivalent** (voir partie précédente) :* $s_{type,V_{eq}} = 0{,}07$ mL.
- *Incertitude sur le **volume d'acide chlorhydrique introduit dans le bécher** : doit tenir compte de la précision de ±0,02 mL de la pipette jaugée utilisée :* $s_{type,V_0} = \frac{0{,}02}{\sqrt{3}} = 0{,}01$ mL.
- *Incertitude sur la **concentration de la solution de soude** utilisée :* $s_{type,C}$ *considérée comme nulle car c'est ici une solution commerciale de titre précis.*

L'incertitude-type sur C_0 se calcule donc par propagation des incertitudes :

$$\Delta C_0 = C_0\sqrt{\left(\frac{s_{type,V_{eq}}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{s_{type,V_0}}{V_0}\right)^2} = 3{,}42 \cdot 10^{-2}\sqrt{\left(\frac{0{,}07}{17{,}1}\right)^2 + \left(\frac{0{,}01}{10}\right)^2}$$

$$\Delta C_0 = 0{,}014 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$$

Cette valeur est majorée à $0{,}02 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1} en ne gardant qu'un seul chiffre significatif. D'où :

$$C_0 = (3{,}42 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$$

Cette incertitude est obtenue à 68% de confiance.

Pour atteindre un niveau de confiance de 95%, il faut la multiplier par 2 :

C_0 = (3,42 ± 0,04). 10^{-2} mol/L

Remarque : Les formules de propagation des incertitudes sont données au concours, mais il faut absolument savoir les utiliser et écrire le résultats sous une forme correcte.

En TP, ou au concours, vous aurez souvent accès à un logiciel gratuit créé pour travailler sur les incertitudes : le **logiciel GUM.**

Vous êtes invités à vous approprier l'utilisation de ce logiciel avant le premier TP.

Voici un lien vers une vidéo explicative créée par un collègue de CPGE.

https://www.youtube.com/watch?v=X6hvJWdzSLc