Fiche n°3 : Mesures et Incertitudes en Travaux Pratiques

Evaluation de l'incertitude de type B : cas d'une série de mesures

- Objectifs :**
- ☞ Procéder à une évaluation de l'incertitude-type par une approche que statistique (type B)
 - ☞ Ecrire un résultat avec le bon nombre de chiffres significatifs
 - ☞ Utiliser le langage Python pour procéder à l'évaluation d'une incertitude-type
 - ☞ savoir calculer une incertitude-type d'une grandeurs s'exprimant en fonction d'autres grandeurs

III – Évaluation des incertitudes sur une mesure unique (méthode de type B)

Si l'on ne dispose que **d'une seule mesure** ou bien que **l'appareil ou l'instrument indique toujours la même valeur**, il faut évaluer l'incertitude-type par des méthodes autres que par la répétition des observations.

Exemples

- Avec une balance, on pèse une masse $m = 2,52$ g d'acide benzoïque solide. Si on répète la pesée, on trouve à chaque fois 2,52 g.
- On observe une seule fois le volume équivalent d'un titrage acidobasique . En pratique, faute de temps, aucun étudiant ne refera 10 ou 15 fois le même titrage à la goutte près.
- C'est aussi par exemple le cas lorsque l'on mesure naïvement la taille d'un objet avec la même règle graduée. Logiquement, reproduire la mesure n'apporte pas d'information

Dans ce cas :

- la **valeur numérique de la mesure** est le résultat obtenu par **l'unique mesure**
- **l'incertitude-type** est évaluée en exploitant les données du constructeur de l'appareil de mesure (ou l'instrument) et/ou un jugement scientifique fondé sur les toutes les informations disponibles à propos de la variabilité des paramètres susceptibles d'affecter la mesure. Cette évaluation de **l'incertitude-type** est en partie subjective car elle fait notamment appel aux décisions que l'opérateur prend (ou pas), à ce qu'il pense (ou pas).

Voyons comment estimer l'incertitude-type dans ce cas.

1) On ne dispose d'aucune information

Souvent, on a très peu d'informations, et l'on sait seulement que le résultat est nécessairement compris entre deux valeurs $x_{\min}$ et $x_{\max}$, c'est-à-dire qu'il appartient à un intervalle de demi-étendue $\Delta = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{2}$

De manière conventionnelle, on suppose alors que la valeur mesurée peut se trouver entre ces deux valeurs sans aucune préférence, ce qui correspond à une loi de **probabilité rectangulaire (ou uniforme)**. L'écart-type associé à une telle loi correspond à **l'incertitude-type** donnée par l'expression :

$$u(x) = \frac{\Delta}{\sqrt{3}}$$

Propriété : Lors d'une mesure sans variabilité observée, on estime la plus petite plage dans laquelle l'expérimentateur est certain de trouver la valeur recherchée. On note $\bar{x}$ la **valeur centrale** de la plage de mesure et Δ sa demi-largeur. Autrement dit, l'expérimentateur est certain de trouver la valeur recherchée dans l'intervalle $[\bar{x} - \Delta ; \bar{x} + \Delta]$

Le résultat de la mesure est : $\bar{x} + u(\bar{x})$ avec $u(x) = \frac{\Delta}{\sqrt{3}}$

Comme toute incertitude-type, elle représente l'écart-type de la distribution uniforme des données comprises dans l'intervalle $[\bar{x} - \Delta ; \bar{x} + \Delta]$

Remarque : L'intervalle Δ doit être pris le plus faible possible selon les critères personnels de l'expérimentateur et selon les conditions de l'expérience. Il ne doit pas y avoir de règle générale. Par exemple avec une règle graduée au millimètre, si la valeur tombe directement sur une graduation, il est naturel de prendre $\Delta = 0.25$ mm, tandis que si la valeur est entre deux graduations, on prendra plus logiquement $\Delta = 0.5$ mm. Et enfin, un étudiant peu sûr de lui peut choisir de prendre dans le même cas $\Delta = 1$ mm

Exemples en physique

On mesure une distance avec une règle graduée au mm ou avec un banc d'optique pour mesurer par exemple la distance OA' entre lentille et écran lorsque l'image de l'objet sur l'écran est nette

Dans les deux cas, l'axe du banc optique est gradué au mm, et on pourrait donc prendre 1 mm pour l'erreur de lecture

$$\text{Incertitude type : } u(L) = \frac{1\text{mm}}{\sqrt{3}} = 0,058 \text{ mm}$$

Exemples en chimie

• On procède à un titrage colorimétrique pour lequel l'expérimentateur est absolument certain que le volume équivalent détecté visuellement est compris entre 10,00 et 10,10 mL. L'incertitude-type liée à la méthode de repérage de V_{eq} est

$$u(V_{eq}) = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,02887 \text{ mL.}$$

• L'expérimentateur réalise un titrage pH-métrique mais les points sont insuffisamment resserrés dans la zone de l'équivalence. Si celui-ci estime que le volume équivalent est nécessairement compris entre 12,0 et 12,6 mL, alors l'incertitude-type associée à la méthode de repérage de V_{eq} est

$$u(V_{eq}) = \frac{0,3}{\sqrt{3}} = 0,1732 \text{ mL. Notons toutefois que}$$

l'expérimentateur aurait tout intérêt à refaire la manipulation afin d'obtenir une courbe « propre ».

2) On dispose des données constructeur

Il est également envisageable d'utiliser les données du constructeur pour les appareils de mesure bien qu'il ne fournisse que rarement l'incertitude-type. On distinguera donc trois cas :

- le constructeur fournit directement l'**incertitude-type** : le problème est levé (mais cela arrive très rarement !).
- le constructeur fournit la **classe de l'appareil ou la tolérance** qui est par convention la demi-étendue d'un intervalle de valeurs possibles. L'incertitude-type est : $u(x) = \frac{\Delta}{\sqrt{3}}$

• pour un appareil de **mesure analogique** (appareil à cadran, lecture d'un régle, pipette ...), l'incertitude de la lecture est estimée à partir de la valeur d'une graduation ou $\frac{1}{2}$ graduation (résolution de l'appareil) :

$$u(x) = \frac{\text{graduation}}{\sqrt{3}}$$

Exemples :

- sur la notice d'une balance il est précisé $u(m) = 0,012 \text{ g}$. Si on pèse $m = 1,523 \text{ g}$ de cristaux de soude alors on pourra écrire $m = 1,523 \pm 0,012 \text{ g}$.
- Une pipette jaugée indique $25 \text{ mL} \pm 0,05 \text{ mL}$. L'incertitude-type sur la mesure du volume est $u(\text{pipette}) = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,0289 \text{ mL}$. Le volume prélevé est donc $V = 25,000 \pm 0,029 \text{ mL}$.

Sur le matériel jaugé, il est toujours indiqué le volume du contenant ainsi que la tolérance.

On récapitule ci-dessous plusieurs cas de figure, et on se reportera à cette liste en TP

Situation	Incertitude type u(x)	Exemple
Le constructeur donne directement l'incertitude type (très rare)	Directement la valeur fournie	
Le constructeur indique la tolérance ou la classe $\pm \Delta$	$u = \frac{\Delta}{\sqrt{3}}$	S'il est indiqué sur une burette graduée $\pm 0,05$ mL, l'incertitude due à la verrerie sera $u(V_{burette}) = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,03 \text{ mL}$
Dans le cas de la lecture de graduation	$u = \frac{1/2 \text{ graduation}}{\sqrt{3}}$	Si une burette est graduée tous les 0,1 mL, l'incertitude type due à la lecture sera $u(V_{lecture}) = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,03 \text{ mL}$ Pour une règle (ou un banc d'optique) graduée au mm, l'incertitude sur la lecture d'une position x (pas d'une longueur !) est $u(x) = \frac{1/2 \text{ mm}}{\sqrt{3}} = 0,03 \text{ mm}$
Pour un appareil numérique	Se référer à la notice constructeur	Si un ampèremètre affiche 5,22 mA avec une précision de (3% $\pm$ 1 digit) (digit = dernier chiffre affiche) $u(I) = \frac{0,03 \times 5,22}{\sqrt{3}} + \frac{1 \times 0,01}{\sqrt{3}} = 0,10 \text{ mA}$
L'expérimentateur est sûr que le résultat se trouve dans l'intervalle [m- Δ ; m+ Δ]	$u = \frac{\Delta}{\sqrt{3}}$	Si on repère sur un courbe pH-métrique que V_{eq} appartient à l'intervalle [9,5 mL ; 10,5 mL], alors $u(V_{courbe}) = \frac{0,5}{\sqrt{3}} = 0,3 \text{ mL}$

En tant qu'expérimentateurs, vous allez aussi **introduire de l'incertitude** dans vos mesures lors du **protocole expérimental** (critères de netteté d'une image en optique, lecture de la position des curseurs sur l'oscilloscope, visualisation d'un changement de couleur lors d'un titrage, spectrophotométrie...) et elle sera souvent supérieure à celle introduite par les instruments ...

Il est difficile de donner une « recette » pour la quantifier. **On l'évaluera au cas par cas en fonction du protocole.**

Exemple : détermination d'un volume à l'équivalence d'un titrage colorimétrique

Par exemple, pour un titrage colorimétrique, l'équivalence est repérée à la goutte près. Le volume d'une goutte étant évalué à 0,05 mL, l'incertitude due à la méthode sera $u(V_{méthode}) = 0,05 \text{ mL}$ ou 0,1 mL

→ On peut déjà retenir que le terme d'incertitude pour un titrage est dû à la méthode de repérage de l'équivalence et généralement $u(V_{eq}) = 0,1 \text{ mL}$

IV – Estimation de l'incertitude d'une grandeur calculée à partir de grandeurs mesurées (propagation des incertitudes)

Jusqu'à présent, nous avons expliqué comment estimer l'incertitude sur une valeur directement mesurée x . Néanmoins, il est très fréquent que cette valeur x serve d'intermédiaire pour en déduire une autre y .

Supposons que l'on veuille mesurer la vitesse du son dans l'air, en mesurant le temps t mis par un "clap" sonore pour parcourir une certaine distance d .
Suite aux mesures, on obtient $d = 10,0 \pm 0,2$ m, et $t = 0,0290 \pm 0,0005$ s.

On sait que la vitesse vaut alors $c = \frac{d}{t} = 344,83$ m/s. Mais quelle est l'incertitude sur la vitesse ?

Il existe pour cela des formules, qui ne sont pas à connaître et qui vous seront données...

1) Formule de propagation des incertitudes

Le cas général est celui d'une grandeur y qui dépend d'autres grandeurs $x_1, \dots, x_n$.
Si on note Δx_i l'incertitude sur la mesure de x_i , alors celle sur y se calcule selon la formule suivante appelée relation de

propagation des incertitudes :
$$\Delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \Delta x_i^2} \quad \text{formule mathématique « complexe »...}$$

Très souvent la relation entre les différentes grandeurs est assez simple et la relation de propagation d'incertitudes se simplifie

Relations de propagation des incertitudes : Cas simples utiles

➤ Cas d'une multiplication par une constante

Si $y = k x$ où k est une constante alors $u(y) = k u(x)$

➤ Cas d'une somme et différence

Si $y = x_1 + x_2$ ou $y = x_1 - x_2$ alors $u(y) = \sqrt{(u(x_1))^2 + (u(x_2))^2}$

➤ Cas d'un produit et quotient

Si $y = x_1 \times x_2$ ou $y = x_1 / x_2$ alors $\frac{u(y)}{y} = \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2} \right)^2}$

Vocabulaire :

- Pour la grandeur y , $u(y)$ est une **incertitude dite absolue** (avec une dimension, celle de y)
- $\frac{u(y)}{y}$ est une **incertitude dite relative** (sans dimension, exprimée si nécessaire en %).

Remarque : Si une des incertitudes relatives est au moins 10 fois plus grande, avec les mises au carré dans la formule, son effet sera au final 100 fois plus importante.

Propriété :

Dans les formules de types produit ou fraction, on parle d'**incertitude prépondérante** si une des incertitudes relatives est 10 fois plus grande que les autres. Dans ce cas, on peut négliger les autres incertitudes.

Exemple : Cas d'un titrage

Soit un titrage colorimétrique d'un volume $V_0 = 20,00$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_0 par une solution de soude de concentration $C_S = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ ; l'étudiant lit l'équivalence sur la burette pour un volume de soude versé $V_{eq} = 17,10$ mL. La relation à l'équivalence donne : $c_0 = \frac{c_S \cdot V_{eq}}{V_0}$.

D'après ce calcul, on en déduit $c_0 = 8,55 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹

Dans un premier temps, l'expérimentateur liste les sources d'incertitude et estime l'incertitude-type dans chacun des cas :

- le volume équivalent : $u(V_e) = \pm 0,05$ mL (due à la méthode de repérage de l'équivalence)
- la solution de soude pour laquelle le technicien indique qu'elle est précise à 1% c'est-à-dire : $u(C_S) = 1/100 C_S$ soit $u(C_S) = \pm 0,00010$ mol.L⁻¹
- le volume prélevé avec la pipette jaugée sur laquelle est indiqué 20 mL $\pm 0,03$ mL

$$\text{donc } u(V_0) = \frac{0,03}{\sqrt{3}} = \pm 0,0173 \text{ mL.}$$

En utilisant la formule de propagation :

$$\frac{u(c_0)}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{u(c_S)}{c_S}\right)^2}$$

On trouve $u(C_0) = 8,916 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ d'où $C_0 = (8,550 \pm 0,089) \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

Pour terminer, examinons la contribution de chacun des termes à la variance :

Terme	Valeur	Contribution
$\left(\frac{u(C_S)}{C_S}\right)^2$	0,0001	92,6%
$\left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2$	$7,24 \cdot 10^{-6}$	6,7%
$\left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2$	$7,48225 \cdot 10^{-7}$	0,7%

Nous voyons clairement que la principale source d'erreurs est la concentration de solution de réactif titrant. On peut donc ne prendre en compte que ce terme lors du calcul de l'incertitude afin de gagner du temps.

Généralisation : Dans le cas d'un titrage (sauf méthode de repérage de l'équivalence très imprécise !), on considèrera que l'incertitude sur la concentration de la solution titrante est la contribution la plus importante.

Complément : Pour information...

- Si on suppose que l'ensemble des valeurs raisonnablement attribuées à la grandeur d'intérêt suit une loi de probabilité normale (ou gaussienne) alors l'intervalle $[x-u(x); x+u(x)]$ est appelé intervalle de confiance. 68% des intervalles ainsi construits contiennent la valeur supposée idéale ou valeur de référence.
- Si on veut retenir un niveau de confiance supérieur (95%). Dans ce cas, il faut multiplier l'incertitude-type par un coefficient k appelé coefficient de Student. Par souci de simplification on prendra toujours $k = 2$. L'incertitude est dite élargie et se note $U(x) = k u(x)$ et l'intervalle s'écrit $[x-U(x); x+U(x)]$

2) Incertitudes types quelconques : simulation Monte Carlo

Seules les formules précédentes sont à connaître, pour tous les autres cas, nous allons revenir à la définition des incertitudes puis, à l'aide d'une simulation informatique comportant une part d'aléatoire, calculer l'incertitude-type.

Définition :

Un algorithme utilisant la variabilité d'une mesure pour simuler un calcul d'incertitude fait parti des **algorithmes de type Monte-Carlo**.

Remarque : Les algorithmes de Monte-Carlo sont basés sur un processus aléatoire simulé informatiquement.

La simulation Monte Carlo consiste à générer un grand nombre d'expériences de mesurages virtuelles puis d'utiliser une méthode de type A pour estimer l'incertitude. Un logiciel tel que python est nécessaire pour créer un grand nombre de valeurs tirées au sort dans l'intervalle représentant le résultat de la mesure, avec une distribution uniforme (ou normale selon le cas).

Une telle simulation est avantageuse car elle permet d'éviter des calculs fastidieux de propagation d'incertitudes. Il faut la privilégier autant que possible.

Exemple :

On réalise un titrage d'un volume $V_a = 10,00$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+, Cl^-) par une solution de soude (Na^+, HO^-) de concentration $C_s = (1,010 \pm 0,023) \times 10^{-2}$ mol L⁻¹. L'équivalence est repérée par changement de couleur de l'indicateur de fin de réaction pour un volume de solution de soude versé $V_{eq} = 11,8$ mL.

On commence par lister les sources d'incertitude et on repère les données dont on dispose, à a savoir l'incertitude-type (c'est hélas assez rare) ou la demi-étendue.

- Totérance de la pipette jaugée $\Delta_V = 0,02$ mL (c'est la demi-étendue) ;
- Réactif titrant : $u(C_s) = 0,023 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ (fournie par le technicien) ;
- Pour V_{eq} , on estime la demie-étendue à 0,05 mL (si par exemple on est certain que le volume équivalent est compris entre 11,75 mL et 11,85 mL) ;

On utilise ensuite des générateurs de nombres aléatoires pour simuler $N = 100000$ valeurs (par exemples) de V_a , de C_s et de V_{eq} .

Dans python, utilisation de la bibliothèque `numpy` pour générer des nombres aléatoires :

- soit selon une distribution uniforme avec `random.uniform(X-a, X+a, N)` si l'on connaît la demi-étendue a.
- soit selon une distribution gaussienne si l'on connaît l'incertitude-type avec `random.normal(X, u(X), N)`.