

Chapitre EXP 02

Mesures et incertitudes

Sommaire

I. Variabilité d'une mesure

- I.1. Sources d'incertitudes
- I.2. Incertitude-type directe
- I.3. Incertitude-type composée

II. Applications des incertitudes

- II.1. Ecriture du résultat d'une mesure
 - II.2. Comparaison de deux valeurs
 - II.3. Validation d'un modèle
-

Version du 27 septembre 2022.

Dans l'armoire de stockage des produits, il y a deux bouteilles visiblement identiques, chacune avec une mention "Solution de chlorure de sodium à $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ". On mesure à l'aide d'un conductimètre donné la conductivité de chacune des solutions. Les deux valeurs obtenues σ_1 et σ_2 sont telles que $|\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1}|$ vaut 0,02 soit 2%. Est-ce normal? Est-ce acceptable?

I. Variabilité d'une mesure

I.1. Sources d'incertitudes

Les solutions précédentes ont probablement été réalisées par pesée d'une certaine masse de chlorure de sodium et dissolution à l'aide d'une fiole jaugée. Le conductimètre utilisé a nécessité un étalonnage préalable avec une solution de référence.

Chaque opération - pesée, mesure du volume, étalonnage du conductimètre, lecture de la conductivité - peut induire de petites variations sur la valeur finale de conductivité (qui dépend de la concentration d'après la loi de Kohlrausch). Il est essentiel de quantifier cette variabilité pour pouvoir interpréter convenablement le résultat. L'écart de 2% mentionné précédemment n'a aucune signification en lui-même, il ne peut pas être commenté sans connaître les incertitudes associées.

Application 1 Identifier des facteurs qui entraînent une variabilité sur la conductivité.

Différents facteurs contribuent à l'incertitude finale :

- le matériel : la balance, la verrerie, le conductimètre, ne peuvent pas mesurer avec une précision infinie de part leurs limites physiques.
- l'environnement : les conditions de température ou d'humidité de l'air ne sont pas les mêmes chaque jour, ni chaque heure.
- la méthode : la conductivité peut varier selon que le milieu soit agité ou non, la relevé est effectué avant que la valeur indiquée par la cellule soit stable.
- l'opérateur : plus ou moins expérimenté, il possède lui-même ses caractéristiques propres (lecture du trait de jauge par exemple).



A retenir

À une mesure d'une grandeur physique est nécessairement liée une variabilité.

I.2. Incertitude-type simple

Une des grandeurs physiques mesurées dans l'expérience précédente est le volume préparé de solution. Afin d'évaluer l'incertitude sur cette valeur, deux stratégies peuvent être utilisées :

- répéter un certain nombre de fois la préparation d'un volume de solution avec la fiole jaugée, peser le volume d'eau mesuré et calculer l'écart-type des valeurs obtenues pour avoir une estimation de l'incertitude - alors appelée **incertitude-type** - sur la masse d'eau puis le volume.
- utiliser une information fournisseur sur l'incertitude liée à l'utilisation de son instrument, ici la fiole jaugée.

Chaque stratégie présente ses limites :

- le passage par la masse pesée introduit une source d'incertitude supplémentaire avec l'utilisation de la balance.
- l'information fournisseur n'est souvent pas explicite sur la nature de la valeur fournie : écart-type (de quelle distribution ?), largeur d'un intervalle de confiance (quel seuil ?), ...

La stratégie statistique basée sur la répétition de l'expérience est appelée **évaluation de type A**. Son utilisation sera privilégiée dès qu'elle sera possible. Néanmoins la répétition est souvent chronophage.

La stratégie basée sur la connaissance d'informations est appelée **évaluation de type B**. Elle est plus difficile à mettre en œuvre car elle suppose une analyse exhaustive des sources d'incertitudes, et de la quantification de chacune d'entre elles.



A retenir

Deux stratégies coexistent pour évaluer une incertitude-type : par une approche statistique (éval. de type A) et par une analyse et quantification des sources d'incertitudes (type B).

I.3. Incertitude-type composée

Les grandeurs d'intérêt ne sont pas toujours directement mesurables, mais calculées à partir de grandeur mesurable. En chimie il n'est jamais possible de mesurer directement une concentration. On mesure d'autres grandeurs qui sont liées aux concentrations, mais pas les concentrations elles-mêmes.

Supposons dans l'exemple précédent que l'on puisse estimer l'incertitude $u(m)$ sur la masse pesée et l'incertitude $u(V)$ sur le volume préparé de solution. La concentration en masse C_m s'exprime par la relation $C_m = \frac{m}{V}$. Comment évaluer l'incertitude $u(C_m)$?

Une stratégie consiste à utiliser les possibilités de simulation numérique offerte par le langage Python ou un tableur. L'idée est la suivante : on tire au sort une valeur m_{sim} de masse plausible, connaissant la masse m et l'incertitude associée $u(m)$. Puis on tire au sort une valeur V_{sim} de volume plausible, connaissant le volume V et l'incertitude associée $u(V)$. On calcule alors la valeur de la concentration $C_{m \text{ sim}}$. On réitère ce processus un grand nombre de fois (10 000 par exemple). On calcule la moyenne et l'écart-type des 10 000 valeurs de $C_{m \text{ sim}}$ obtenues. La valeur de l'écart-type est l'incertitude-type sur une valeur de concentration. Ce processus aléatoire est appelé méthode de Monte Carlo.

♥ A retenir

Pour évaluer l'incertitude-type sur une grandeur calculée X , la méthode de Monte Carlo consiste à tirer au sort des valeurs plausibles pour chacune des grandeurs à prendre en compte dans le calcul, puis à calculer l'écart-type sur l'ensemble des valeurs X_{sim} obtenues.

Application 2 Utiliser le lien présent dans le cahier de texte pour calculer l'incertitude-type sur la concentration de la solution de chlorure de sodium réalisée dans le TP correspondant.

II. Applications des incertitudes

II.1. Ecriture du résultat d'une mesure

Un point essentiel dans la présentation d'un résultat numérique est le nombre de chiffres significatifs, c'est-à-dire le nombre de chiffres qui possèdent une signification. Par exemple, si un thermomètre numérique dans une pièce indique une température égale à 21,46 °C, peut-on accorder un sens au chiffre "6" ? Probablement pas, car la température fluctue spatialement, par exemple, et il est probable que l'affichage du "6" ne soit pas stable.

L'évaluation de l'incertitude permet de renseigner sur le nombre de chiffres significatifs. Considérons par exemple une balance qui afficherait 7,893 g avec une incertitude constructeur indiquée égale à 0,20 g (ce serait une balance très peu précise). On conçoit alors que le chiffre "3" affiché n'a sans doute pas de signification. Il est raisonnable d'écrire 7,89 g.

Le résultat complet sera ainsi : " $m = 7,89 \text{ g} ; u(m) = 0,20 \text{ g}$ ". Parfois il est écrit $m = 7,89 \pm 0,20 \text{ g}$ mais cette notation peut être trompeuse, il faut alors préciser que 0,20 g représente l'incertitude-type (car la même notation est utilisée pour les intervalles de confiance, dont la largeur n'est pas égale à l'incertitude-type). On rencontre aussi parfois $m = 7,89(20) \text{ g}$.

Application 3 Considérons le résultat d'un titrage pour lequel la relation à l'équivalence est $C_0 = \frac{C_1 \times V_{1,\text{equiv}}}{V_0}$. Supposons $C_1 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_{1,\text{equiv}} = 11,7 \text{ mL}$. Calculer la concentration C_0 pour $V_0 = 9,6 \text{ mL}$; $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ et $V_0 = 10,4 \text{ mL}$. Commenter une copie sur lequel il serait écrit dans l'application numérique $V_0 = 10 \text{ mL}$ et $C_1 = 1,17 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

II.2. Comparaison de deux valeurs

Considérons une mesure de température de fusion. La valeur lue sur le banc Köfler est $121 \text{ }^\circ\text{C}$. La valeur tabulée est $122 \text{ }^\circ\text{C}$. Ces valeurs sont-elles compatibles ?

Sans information sur les incertitudes, impossible de conclure ! La notice du banc Köfler indique "Précision $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ". On considère que cela implique une incertitude-type $u(T_{\text{fus}}) = 0,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Complément

Ce passage de $1 \text{ }^\circ\text{C}$ à $0,6 \text{ }^\circ\text{C}$ provient d'une approche statistique hors programme (écart-type d'une distribution uniforme).

A retenir

Pour comparer deux mesures m_1 et m_2 dont on connaît les incertitudes-types $u(m_1)$ et $u(m_2)$, on calcule l'écart normalisé (ou "z-score") :

$$z = \frac{|m_1 - m_2|}{\sqrt{u(m_1)^2 + u(m_2)^2}}$$

On considère conventionnellement que les deux résultats de mesure m_1 et m_2 sont compatibles si $z \leq 2$.

Application 4 Evaluer la compatibilité de votre résultat de mesure de conductimétrie du TP "Préparation d'une solution par dissolution" avec celle d'un autre binôme.

II.3. Validation d'un modèle

L'évaluation des incertitudes fournit un cadre pour valider ou non une régression linéaire pour modéliser des données expérimentales. Ce point sera détaillé dans le chapitre EXP 03.

Corrections

Application 3

$V_0 = 9,6 \text{ mL}$: $C_1 = 1,22 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$V_0 = 10,0 \text{ mL}$: $C_1 = 1,17 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$V_0 = 10,4 \text{ mL}$: $C_1 = 1,13 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

En écrivant $V_0 = 10 \text{ mL}$ on perd l'information sur la décimale, donc la valeur peut aussi bien représenter $V_0 = 9,6 \text{ mL}$ que $V_0 = 10,4 \text{ mL}$. Le chiffre "7" sur le résultat de la concentration n'est alors pas significatif.