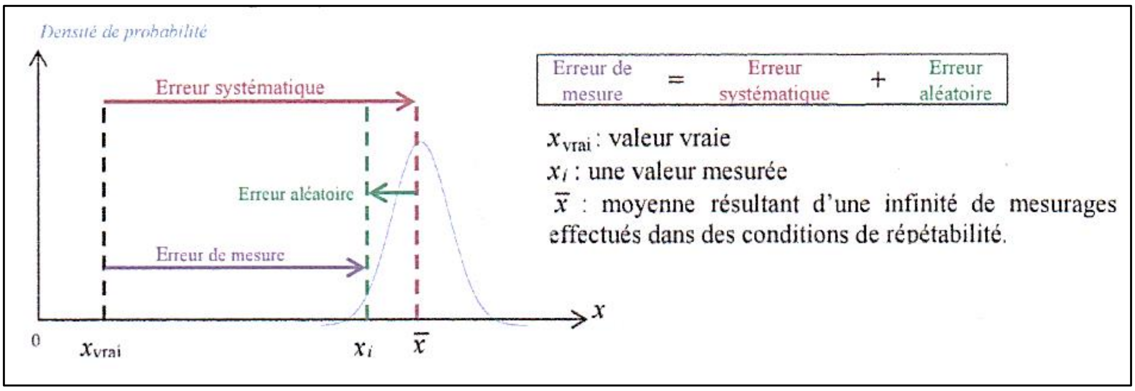
TRAITEMENT STATISTIQUE DES MESURES

1. Vocabulaire

	*Mesurage :* *Ensemble des opérations permettant de déterminer expérimentalement une valeur que l'on peut raisonnablement attribuer à une grandeur.*
	Valeur vraie : *Valeur que l'on obtiendrait si le mesurage était parfait.*
	**Un mesurage n'étant jamais parfait, la valeur vraie est inconnue.** **Chaque mesurage est entaché d'une erreur qu'il est utile de pouvoir estimer.**

L'erreur de mesure a deux composantes :

- *Erreur systématique :* induite par un biais dans le mesurage. Par exemple, si l'étalonnage d'un appareil est mal réalisé, tous les mesurages seront biaisés de la même façon.
- *Erreur aléatoire :* reliée à la précision des instruments utilisés et à l'habileté de l'expérimentateur.



Par conséquent, la valeur numérique issue d'un mesurage doit être associée à :

- une **incertitude** sur cette valeur
- et un **niveau de confiance**.

2. Incertitude

L'*incertitude* ΔX est un paramètre associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs raisonnablement attribuées à la grandeur mesurée.

a) Incertitude-type $u(X)$

Une estimation de la dispersion des résultats de mesures autour de la valeur vraie peut être obtenue à partir de l'écart type lié à X : on parle d'*incertitude-type* $u(X)$ *(la notation u vient de l'anglais « uncertainty »).* Seule l'erreur d'origine aléatoire est ici prise en compte.

Deux évaluations de l'incertitude-type sont possibles :

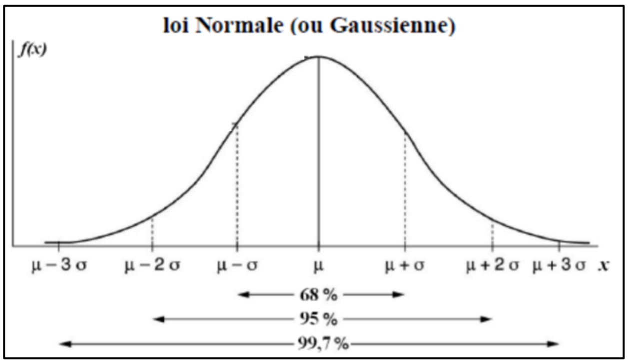
- *Evaluation de type A :* à partir de la distribution statistique des résultats d'une série de N mesurages (N>1)
- *Evaluation de type B :* dans le cas d'une mesure unique. L'incertitude type est évaluée à partir d'une distribution de probabilité présumée dépendant de l'instrument de mesure, l'expérimentateur, la méthode utilisée, …

b) Incertitude élargie $U(x)$

Dans la plupart des cas rencontrés en chimie, on acceptera l'hypothèse que la loi de distribution de X est une loi normale.

L'incertitude-type définit un intervalle $[x - u(x); x + u(x)]$, dans lequel on trouve seulement 68 % des valeurs raisonnablement attribuables à X.

On définit donc ***l'incertitude élargie*** $\boldsymbol{U(x)}$ **(ou Δx) associée à un niveau de confiance donné** et k le facteur d'élargissement (>1) tel que : $\Delta x = U(x) = k \times u(x)$.



Facteurs d'élargissement dans l'hypothèse d'une distribution suivant une loi normale :

Niveau de confiance	Facteur d'élargissement
68 %	1
95 %	2
99,7 %	3

Plus l'intervalle d'incertitude est large, plus les chances qu'il contienne la valeur vraie sont grandes. La largeur de l'intervalle est reliée au seuil de confiance que l'on souhaite donner au résultat de la mesure.

Généralement, les expérimentateurs fournissent des seuils de confiance de 95 %, c'est-à-dire que la valeur vraie a 95 % de chances de se trouver à l'intérieur de l'intervalle proposé.

Un facteur d'élargissement environ égal à 2 permet d'obtenir un niveau de confiance de 95 %.

Δx = 2.u(x) pour une distribution normale et un niveau de confiance de 95 %.

3. Présentation d'un résultat

Les **résultats de mesure** doivent être présentés sous la forme numérique suivante :

X = x ± ΔX (en unité de X) **avec un niveau de confiance de 95 %**

- x : **Valeur numérique obtenu par mesurage**
- ΔX : **Incertitude retenue pour le niveau de confiance choisi**.

En pratique :

- *L'incertitude ΔX est arrondie par excès et n'est exprimée qu'avec un seul chiffre significatif.*
- *Ce chiffre indique la décimale à laquelle il faut arrondir la valeur numérique proposée.*

Expl : *Si le résultat du mesurage d'une conductance G donne comme valeur 76,28 mS avec une incertitude calculée à 0,185 mS, on exprime le résultat sous la forme :*

G = (76,3 ± 0,2) mS pour un niveau de confiance de 95 %.

- *L'incertitude est arrondie par excès pour ne garder qu'un seul CS : ΔG = 0,185 mS devient ΔG = 0,2 mS.*
- *La valeur issue du mesurage est arrondie à la même décimale que l'incertitude, soit 76,3 mS.*
- *La conductance vraie a 95 % de chances de se trouver dans l'intervalle [76,1 ; 76,5] mS.*

Problématiques :

- Quel est le meilleur estimateur x de la valeur vraie ?
- Comment déterminer l'incertitude ΔX associée à un seuil de confiance donné ?

4. Cas d'une série de N mesures (incertitude de type A)

Hypothèses de travail :

- N mesures indépendantes de grandeur X sont effectuées par le même expérimentateur. Les N valeurs obtenues forment l'ensemble $\{x_1, x_2, ..., x_N\}$.
- Les conditions expérimentales retenues assurent la reproductibilité de l'opération de mesure.
- On suppose l'absence d'erreur systématique.

Les études statistiques montrent que :

- Le meilleur estimateur de la valeur vraie est la **moyenne** arithmétique des valeurs x_i obtenues :

$$x = \bar{x} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n} x_i$$

- L'incertitude-type *u(x)* s'obtient à partir de l'écart-type *s* et du nombre *N* de valeurs :

Ecart-type *s*	$s = \sqrt{\dfrac{\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \bar{x}\right)^2}{N-1}}$
Incertitude-type u(x)	$u(x) = \dfrac{s}{\sqrt{N}}$
Incertitude élargie Δx = U(x)	$\Delta x = U(x) = t\dfrac{s}{\sqrt{N}}$ (avec t, coefficient de Student)

Le résultat de la mesure est donc fourni sous la forme : $\boxed{X = \bar{x} \pm t\dfrac{s}{\sqrt{N}}}$

Remarque : La valeur du coefficient de Student dépend du nombre de mesures réalisées et du seuil de confiance choisi. Des tableaux fournissent ces valeurs :

Nbe de mesures	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	20
t (seuil de confiance : 95 %)	12,7	4,3	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,20	2,16	2,13	2,09
t (seuil de confiance : 99 %)	63,7	9,93	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,11	3,01	2,95	2,86

En pratique :
Pour un niveau de confiance de 95 % et un nombre de mesures suffisant, le coefficient de Student tend vers 2, d'où le fait que Δx = U(x) = 2 u(x) pour un niveau de confiance de 95 %.

Exercice :

Pour son projet de TIPE, un binôme effectue le titrage du diiode par une solution de thiosulfate. Le volume équivalent est mesuré à 7 reprises. Les valeurs obtenues pour V_{eq} sont consignées dans le tableau ci-dessous :

Valeurs n°	***1***	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***	***7***
V_{eq} (mL)	*11,7*	*11,6*	*11,9*	*11,5*	*11,6*	*11,8*	*11,6*

Exprimer le résultat de la mesure du volume équivalent pour un niveau de confiance de 95 % (attention au nombre de chiffres significatifs).

5. Cas d'une mesure unique (incertitude de type B)

Il n'est pas toujours possible de multiplier les mesures (coût, durée de l'expérience, etc…). Aussi, lorsque l'expérimentateur ne dispose que du résultat d'une seule mesure, il lui est impossible de réaliser un traitement statistique des données (type A). L'incertitude doit alors être estimée à partir de :

- La précision du matériel utilisé (pH-mètre, burette…)
- L'évaluation des limites d'observation de l'expérimentateur (difficultés à différencier deux couleurs proches, d'estimer un volume quand le ménisque est entre deux graduations, …)
- La critique du mode opératoire utilisé (biais expérimental, …)

4.1. Incertitude due au matériel

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

	Incertitude-type	Origine de l'incertitude
Cas 1 : Le constructeur indique la tolérance de l'instrument *a* (expl : pipette jaugée)	$u_{instru} = \frac{a}{\sqrt{3}}$	Le procédé industriel de fabrication ne peut garantir que tous les objets fabriqués sont rigoureusement identiques.
Cas 2 : L'instrument est gradué (expl : règle). Le pas des graduations est noté *d*.	$u_{lecture} = \frac{d}{\sqrt{12}}$	La position des graduations peut légèrement varier d'un instrument à l'autre. Par ailleurs, le curseur n'est pas toujours positionné exactement sur la graduation.

4.2. Incertitude due à la méthode

Lors du titrage d'une solution, plusieurs méthodes sont généralement disponibles pour repérer le volume équivalent.

- ***Expl 1 :*** **Repérage colorimétrique**

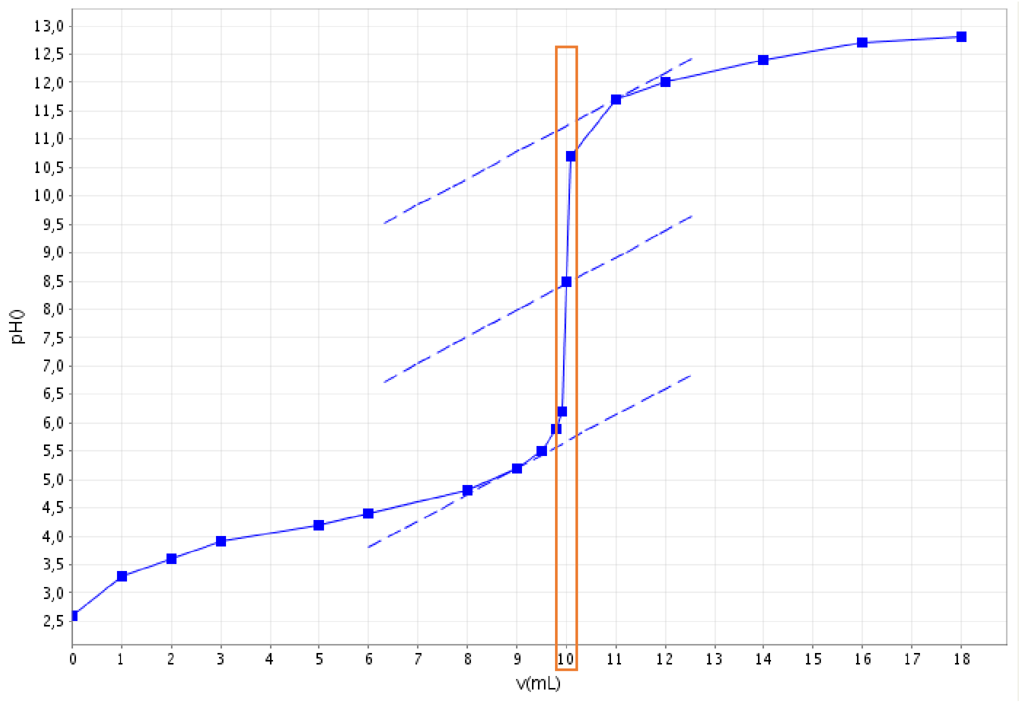
  L'équivalence est ici repérée par un changement de couleur dans le bécher. Dans l'idéal, ce changement est visible à la goutte près, mais parfois, il est nécessaire de verser plusieurs gouttes de solution titrante pour que le changement de couleur soit complet.
  Ainsi, l'incertitude sur le volume équivalent due à la méthode de repérage est :

  $$u_{colorimétrie} = (Nbe\,gouttes) \times V_{1goutte} \qquad \text{avec } V_{1goutte} \sim 0{,}05 \text{ mL}$$

- ***Expl 2 : Repérage pH-métrique***

  L'équivalence est ici repérée à partir de la courbe pH = f($V_{versé}$). La précision sur V_{eq} dépend du nombre de points acquis autour de l'équivalence.
  La largeur de l'intervalle encadrant le volume équivalent doit être estimée à partir du grahique.

  Sur le graphique de la page suivante, le volume équivalent a été déterminé à 10,0 mL par la méthode des tangentes. L'expérimentateur a ensuite estimé, au vu de la courbe, que V_{eq} devait raisonnablement être dans l'intervalle matérialisé par l'encadré, soit [9,8 ; 10,2] mL.
  Pour cette mesure, $u_{pH\text{-}métrie}$ = 0,2 mL (autour de 10,0 mL).



4.3. Composition d'erreurs

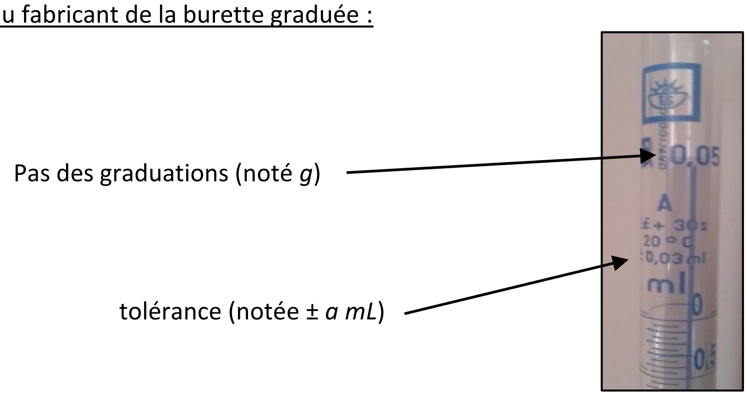
Lorsque plusieurs sources d'erreurs coexistent (c'est généralement le cas), l'incertitude-type s'obtient de la façon suivante :

$$\textit{Incertitude-type :}\ u_{globale} = \sqrt{u_{lecture}^2 + u_{instru}^2 + u_{méthode}^2}$$

Exercice : A partir de la courbe de suivi pH-métrique précédente, l'expérimentateur a déterminé que le volume équivalent est de 10,0 mL.

- Sachant que la solution titrante a été versée à l'aide d'une burette graduée dont les caractéristiques sont données sur la photo suivante , quelle est l'incertitude-type globale sur V_{eq} ?
- Comment présenter le résultat du mesurage du volume équivalent ?

Indications du fabricant de la burette graduée :



En pratique :

Avant de se lancer dans de longs calculs, il est judicieux d'identifier la principale source d'erreur. En effet, l'incertitude-type globale tend à s'approcher de l'incertitude-type prédominante.

Si $u_2 >> u_1$ et u_3

Alors : $u_{globale} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} \approx \sqrt{u_2^2} = u_2$

6. Propagation des incertitudes

Nous venons de montrer comment déterminer l'incertitude 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 d'une espèce. Il faut donc pouvoir déterminer l'incertitude sur la concentration à partir de celle obtenue pour le volume équivalent.
Cette situation est appelée **propagation des incertitudes**.

Cadre de l'étude :

1. On souhaite déterminer la valeur *a* de la grandeur A.
2. Cette grandeur s'exprime comme une **fonction de grandeurs** B, C et D.
3. Chacune de ces grandeurs a été mesurée (valeurs numériques : *b*, *c* et *d*) et associée à une **incertitudes** ΔB, ΔC, ΔD.

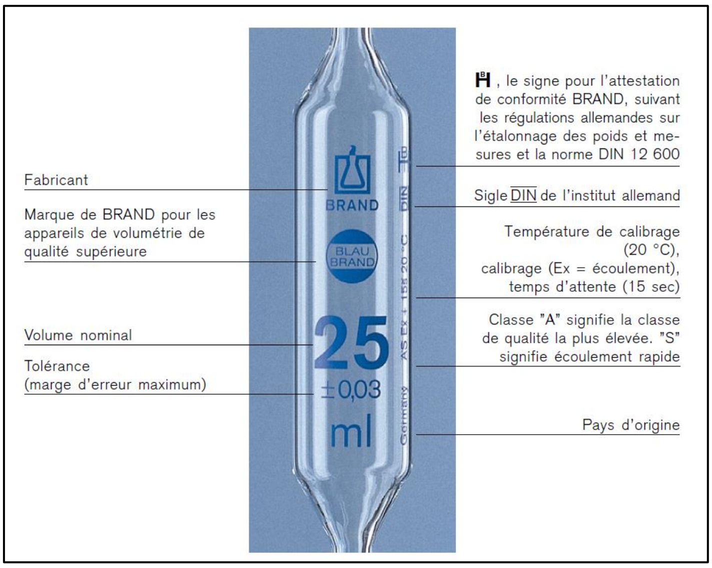
Formule de propagation des incertitudes :

Cas d'une somme ou d'une différence	**Cas d'un produit ou d'un quotient**
$A = B + C - D \rightarrow \Delta A = \sqrt{(\Delta B)^2 + (\Delta C)^2 + (\Delta D)^2}$	$A = \frac{B \cdot C}{D} \rightarrow \frac{\Delta A}{a} = \sqrt{\left(\frac{\Delta B}{b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D}{d}\right)^2}$

<u>Exercice :</u>

Le titrage d'un volume V_0 = 25,0 mL d'acide chlorhydrique (concentration C_0) par une soude de concentration C = (0,050 ± 0,001) mol.L^{-1} a été réalisé suivi par pH-métrie. L'expérimentateur a déterminé que le volume équivalent vaut : V_{eq} = (17,1 ± 0,1) mL.

<u>Donnée :</u> Le volume V_0 a été prélevé grâce à la pipette jaugée dont la photographie est reproduite ci-dessous.



Résolution :

1. ***Travail préliminaire à tout titrage :***

L'équation de réaction liée à la transformation chimique utilisée pour ce titrage est :

$$H^+(aq) + HO^-(aq) \rightarrow H_2O\,(\ell)$$

A l'équivalence du titrage, les réactifs ont été introduits dans les ***proportions stœchiométriques de l'équation de titrage****, ce qui revient à écrire :*

$$\frac{n_{H^+\,bécher}}{1} = \frac{n_{HO^-\,versé}}{1}$$

$$c_0V_0 = cV_{eq}$$

$$c_0 = c\frac{V_{eq}}{V_0}$$

2. ***Calcul de la concentration c_0 en acide :***

$$c_0V_0 = cV_{eq}$$

$$c_0 = c\frac{V_{eq}}{V_0}$$

$$c_0 = 0{,}050\times\frac{17{,}1}{25{,}0}$$

$$\boxed{c_0 = 3{,}42.10^{-2}\ mol.L^{-1}}$$

3. ***Calcul de l'incertitude élargie Δc_0 sur la concentration en acide c_0 :***

L'incertitude élargie sur c_0 se calcule par propagation des incertitudes :

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

La seule incertitude non fournie dans l'énoncé est celle liée au prélèvement du volume V_0 à l'aide de la pipette jaugée. D'après la photo, la tolérance de la pipette est de 0,03 mL. On en déduit :

- *Incertitude-type :* $u_{pipette} = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0{,}03}{\sqrt{3}} = 0{,}017\,mL$,
- *Incertitude élargie :* $\Delta V_0 = 2\,u_{pipette} = 0{,}034\ mL$
  (2 = facteur d'élargissement pour une confiance de 95%).

L'application numérique utilisant la formule de propagation conduit à :

$$\Delta c_0 = 3{,}42.10^{-2}\sqrt{\left(\frac{0{,}001}{0{,}050}\right)^2+\left(\frac{0{,}1}{17{,}1}\right)^2+\left(\frac{0{,}034}{25}\right)^2}$$

$$\Delta c_0 = 7{,}14.10^{-4}\,mol.L^{-1}$$

4. ***Présentation du résultat :***

L'incertitude élargie est arrondie par excès, et seul le premier chiffre significatif est conservé : Δc_0 = 8.10^{-4} mol.L^{-1}. La valeur de c_0 doit être tronquée à la 4ème décimale.

$$\boxed{\boldsymbol{c_0 = (3{,}42 \pm 0{,}08).10^{-2}\ mol.L^{-1}\ \text{pour un niveau de confiance de 95 \%}}}$$