Compléments à l'article « Estimation de l'incertitude d'une mesure – Détermination expérimentale du degré d'acidité d'un vinaigre », Christine Ducamp, Isabelle Hallery et Frédéric Marchal (*L'Act. Chim.*, **2013**, *374*, p. 36)

Annexe I

Notions et notations nécessaires à l'estimation de l'incertitude [1-5]

Notion d'erreur

Mesurande *X* : grandeur que l'on veut mesurer ou grandeur soumise à mesurage.

Mesurage : ensemble des opérations permettant d'obtenir une valeur du mesurande *X*.

Conditions de répétabilité : les différents mesurages de *X* sont réalisés dans des conditions strictement identiques (même protocole, mêmes instruments, même expérimentateur, même solution titrante, même jour, même lieu…).
Si on répète (conditions de répétabilité) N fois le même mesurage, les résultats obtenus sont en général différents. On notera x_i *le résultat d'un mesurage et* $\bar{x}$ *la moyenne arithmétique des N résultats obtenus* ($\bar{x} = \sum_{1}^{N} \frac{x_i}{N}$).

Conditions de reproductibilité : les différents mesurages de *X* ne sont pas réalisés dans des conditions de répétabilité. Au moins une des conditions suivantes diffère : principe de mesure, méthode de mesure, observateur, instrument de mesure, étalon de référence, lieu, conditions d'utilisation, temps. Tel est le cas quand le même titrage est réalisé par des étudiants différents.

Erreur de mesure E_R : $E_R = x_i - X_{vrai}$, où X_{vrai} est la **valeur « vraie »** de *X*. X_{vrai} est, par principe, inconnue. En travaux pratiques, on dispose toutefois d'une « valeur tabulée » ou « valeur de référence » de *X*. L'erreur E_R est la somme de deux contributions : $E_R = (E_R)_a + (E_R)_s$

Erreur aléatoire $(E_R)_a$: $(E_R)_a = x_i - \bar{x}$. Elle est causée par les nombreux paramètres incontrôlables des différentes opérations du mesurage. Elle peut être réduite en augmentant le nombre d'observations.

Erreur systématique $(E_R)_s$: $(E_R)_s = \bar{x} - X_{vrai}$. Elle peut être due à l'instrumentation (mauvais étalonnage d'un instrument), à la méthode (repérage de l'équivalence). Elle agit toujours dans le même sens. Difficile à détecter, elle peut être corrigée.

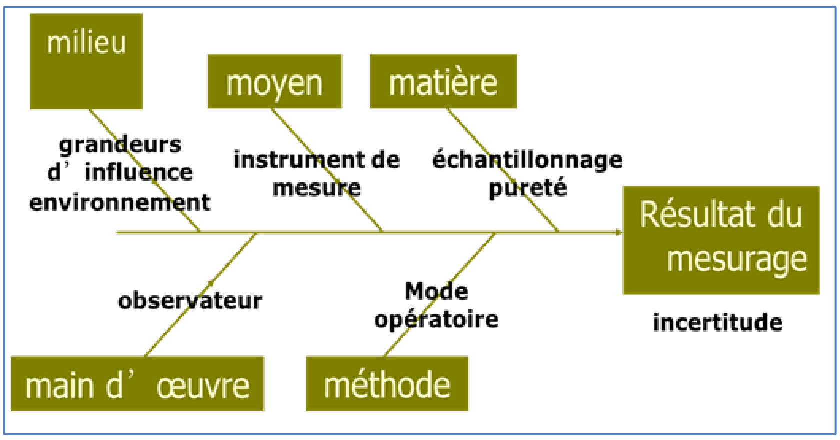
Justesse (ou exactitude) : elle caractérise les opérations de mesurage ou les instruments. Un instrument est d'autant plus juste que les résultats obtenus dans des conditions de répétabilité sont proches de X_{vrai}. Un instrument juste donne de faibles erreurs systématiques.

Fidélité (ou précision) : un instrument est d'autant plus fidèle que les résultats obtenus dans des conditions de répétabilité sont proches les uns des autres. Un instrument fidèle donne de faibles erreurs aléatoires.

Incertitude

Incertitude, incertitude-type *u(x)* : paramètre associé au résultat du mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande *X*. Lorsque le paramètre utilisé est un écart-type, on parle d'incertitude-type, notée *u(x)*. La **variance** est le carré de l'incertitude-type. En absence d'erreur systématique, l'incertitude définit un intervalle autour de la valeur mesurée qui inclut X_{vrai}.

Composante de l'incertitude : contribution d'une source d'incertitude à l'incertitude totale.
L'inventaire des sources d'incertitude se fait à l'aide du diagramme des causes et des effets :



Incertitude-type composée $u_c(x)$: écart-type obtenu en combinant toutes les composantes de l'incertitude à l'aide de la loi de propagation des incertitudes. C'est la racine carrée de la variance totale de toutes les composantes.

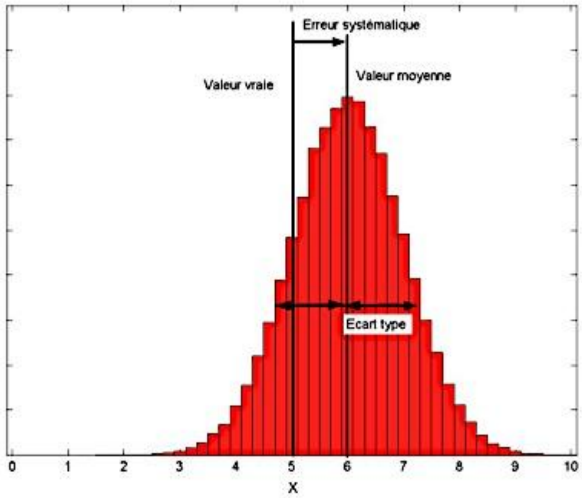
Niveau de confiance : probabilité d'obtenir un résultat *x* dans l'intervalle d'incertitude donné.

Incertitude-type élargie *U(x)*, coefficient d'élargissement *k* : l'incertitude-type élargie est obtenue en multipliant $u_c(x)$ par un coefficient d'élargissement qui dépend du niveau de confiance souhaité. Généralement, k = 2 au niveau de confiance de 95 %.

Présentation du résultat d'un mesurage : **$X = x \pm U(x)$ (niveau de confiance)**. L'arrondi de *x* tient compte de la valeur de *U(x)*, qui peut être donnée avec un ou deux chiffres significatifs. Les calculs intermédiaires se font sans arrondi.

Évaluation de type A de l'incertitude

On estime *u(x)* en considérant une distribution gaussienne des résultats (distribution normale) :



Meilleure estimation de X : $\bar{x}$. En absence d'erreur systématique, $\bar{x}$ tend vers X_{vrai} quand *N* tend vers l'infini.

Meilleure estimation de l'écart-type de la distribution des résultats : $u(x)=\sqrt{\frac{\sum_1^N (x_i-\bar{x})^2}{N-1}}$

Meilleure estimation de l'écart-type de la distribution des moyennes : $\sigma(\bar{x}) = \frac{(x)}{\sqrt{N}}$. Améliorer la précision d'un facteur 10 nécessite 100 mesurages ! En travaux pratiques, chaque binôme réalise en général trois à cinq essais.

Présentation du résultat : $X = \bar{x} \pm k\frac{(x)}{\sqrt{N}}$

Pour *N* grand (> 30), k est régi par la loi de Gauss, il est indépendant de *N* :
- niveau de confiance : 68 %, k = 1 ;
- niveau de confiance : 95 %, k = 1,96 (que l'on peut arrondir à 2).

Si *N* est petit, k est régi par la loi de Student, il dépend de *N* :
  - niveau de confiance : 68 % ; pour *N* = 3, k = 1,31 ; pour *N* = 5, k = 4,30 ;
  - niveau de confiance : 95 % ; pour *N* = 3, k = 1,10 ; pour *N* = 5, k = 2,57.

Loi de propagation : si le mesurande *X* s'exprime en fonction des mesurandes *Y*, *Z*…, et dans le cas où les erreurs sont considérées comme « petites » devant les valeurs des grandeurs, on a alors :

$u(x)^2 = [\frac{\delta f}{\delta y}]^2 u(y)^2 + [\frac{\delta f}{\delta z}]^2 u(z)^2 + \ldots$, où *u(x)*, *u(y)*, *u(z)*… sont les écarts-type sur les valeurs *x*, *y*, *z* des mesurandes *X*, *Y*, *Z*...

Exemple 1 : **$X = 2Y - Z$**. On obtient : $u(x)^2 = [2]^2\, u(y)^2 + [-1]^2\, u(z)^2$.

Exemple 2 : $X = k\, Y^a Z^b$. On peut montrer que : $(\frac{u(x)}{x})^2 = (a\frac{u(y)}{y})^2 + (b\frac{u(z)}{z})^2$

Évaluation de type B de l'incertitude

On estime *u(x)* à partir des spécifications des appareils de mesures.

Instrument étalonné

Le certificat d'étalonnage fournit l'écart maximum toléré (EMT). On peut supposer une distribution triangulaire (appareil neuf) : $u(x) = \frac{EMT}{\sqrt{6}}$. On peut supposer une distribution statistique rectangulaire (appareil beaucoup utilisé) : $u(x) = \frac{EMT}{\sqrt{3}}$.

Instrument sans aucune indication

On estime la largeur d de l'intervalle à l'intérieur duquel se situe très probablement x (une graduation sur un instrument analogique ou seuil de mobilité, c'est-à-dire valeur à partir de laquelle le dernier digit change, pour un instrument numérique). On suppose une loi de distribution rectangulaire et on prend : $u(x) = \frac{d}{2\sqrt{3}}$.

Acceptabilité du résultat final

Il n'est pas anormal que l'intervalle d'incertitude obtenu ne contienne pas X_{vrai}. Ainsi dans le cas fréquent d'une distribution gaussienne, le niveau de confiance de l'intervalle d'incertitude défini par $u(x)$ n'est que de 68 %. On commencera à douter de la mesure lorsque l'écart atteint plus de $2u(x)$. Il faudra alors invoquer des erreurs systématiques. L'évaluation par calcul du poids relatif de chaque composante de l'incertitude permet d'envisager des améliorations au protocole du mesurage.

Annexe II

Évaluation de l'incertitude liée à l'utilisation d'une burette graduée ou d'une pipette jaugée

Le volume lu à l'équivalence $V_{éq}$ d'un titrage colorimétrique est soumis principalement à quatre sources d'incertitude, à savoir : la température **(a)**, l'incertitude donnée par le fabricant **(b)**, la lecture du volume **(c)**, et l'incertitude sur la lecture du point à l'équivalence lors de l'emploi d'un indicateur coloré **(d)**.
La détermination des composantes **(a)**, **(b)** et **(c)** est présentée ci-après. Le protocole est transposable à l'évaluation de l'incertitude sur le volume délivré par une pipette jaugée.

(a) Influence de la température

L'incertitude provient du fait que la verrerie a été étalonnée à une température différente de celle à laquelle elle est utilisée. Pour la calculer, on suppose une distribution rectangulaire de la variation du volume *V* en fonction de la température avec :

$$\Delta V(T) = 2{,}1 \times 10^{-4} \times \Delta T \times V$$

où $2{,}1 \times 10^{-4}$ est le coefficient de dilatation de l'eau.
ΔT est majorée par la moitié de la variation entre la température maximale et la température minimale de la pièce dans laquelle s'effectuent les manipulations [6]. Dans notre expérience : température minimale = 15,6 °C ; température maximale = 20,8 °C ; ΔT = 2,6 °C.
Remarque : quand on ne dispose pas de thermomètre affichant les températures maximale et minimale, on prend ΔT = 4° C en considérant que la température est comprise entre 16 et 24 °C (norme AFNOR : la température d'un laboratoire est de (20,0 ± 4,0) °C).

(b) Incertitude donnée par le fabricant

Type de verrerie	*Écart maximum toléré (EMT)*
A	0,2 % du volume total
B	0,5 % du volume total

On considère le constructeur fiable : l'incertitude est égale à $\frac{x}{\sqrt{6}}$ (distribution triangulaire) avec x = EMT.

(c) Incertitude répétabilité-ajustage sur la lecture du volume

On réalise une évaluation de type A de cette incertitude. Principe de la détermination : délivrer *N* fois le volume *V* et contrôler par pesée le volume délivré à partir de la masse volumique de l'eau à la température de mesure. Dans notre expérience : *N* = 5 ; *V* = 25 mL ; balance utilisée : Jeulin réf. 701243.

Résultats obtenus :

Essai	**Masse verrerie** (g)	**Masse verrerie + eau** (g)	***T*** (°C)	ρ_{eau} **à 20 °C*** (g/L)	**Volume verrerie** (mL)
1	40,57	65,61	20,0	995,482626	25,1536284
2	40,55	65,54	20,0	995,482626	25,1034015
3	40,57	65,57	20,0	995,482626	25,1134468
4	40,59	65,59	20,0	995,482626	25,1134468
5	40,55	65,54	20,0	995,482626	25,1034015

Volume moyen (mL) : **25,11746499**
Écart-type sur volume (mL) : **0,020830541**
*Variation de ρ_{eau} avec la température *T*, fournie avec le certificat d'étalonnage de la verrerie :

$\rho_{eau} = a_0 + a_4T^4\ T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 + a_5T^5$ avec T en °C et
a_0 = +999,8395639 ; a_1 = - 6,7978299989 x 10^{-2} ; a_2 = - 9,106025564 x 10^{-3} ; a_3 = +1,005272999 x 10^{-4} ; a_4 = - 1,126713526 x 10^{-6} ; a_5 = + 6,591795606 x 10^{-9}.

Annexe III

Évaluation de l'incertitude sur la masse molaire de l'acide acétique

Les valeurs de masses atomiques sont données par l'IUPAC [7] avec une distribution rectangulaire pour le calcul de l'incertitude.

Bilan de l'incertitude sur la masse molaire *M* de l'acide éthanoïque :

	masse atomique	**distribution**	**valeur de *x***	**formule *u*(*x*)**	***u*(*x*)**	***u*(*x*)²**
H	1,00794	rectangulaire	$7{,}00000 \times 10^{-5}$	$\frac{x}{\sqrt{3}}$	$4{,}04145 \times 10^{-5}$	
4 H	4,03176				$1{,}61658 \times 10^{-4}$	$1{,}63333 \times 10^{-9}$
C	12,0107	rectangulaire	$8{,}00000 \times 10^{-4}$	$\frac{x}{\sqrt{3}}$	$4{,}61880 \times 10^{-4}$	
2 C	24,0214				$9{,}23760 \times 10^{-4}$	$8{,}53333 \times 10^{-7}$
O	15,9994	rectangulaire	$3{,}00000 \times 10^{-4}$	$\frac{x}{\sqrt{3}}$	$1{,}73205 \times 10^{-4}$	
2 O	31,9988				$3{,}46410 \times 10^{-4}$	$1{,}20000 \times 10^{-7}$
Masse molaire de CH_3COOH (g/mol)	60,05196				u(*M*) = $\sqrt{\Sigma(u^2)}$ ← $9{,}87404 \times 10^{-4}$	Σ **(u²)** $9{,}74967 \times 10^{-7}$

Références

[1] Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., *Chimie analytique*, De Boeck, **1997**, p. 11-68.

[2] Bally F.X, Berroir J.M, Incertitudes expérimentales, *Le Bup*, **2010**, *104*, p. 995.

[3] Marchal F., Rabier P., Évaluation de l'incertitude de mesure du titre hydrotimétrique d'une eau de boisson, *Le Bup*, **2011**, *105*, p. 719.

[4] http://eduscol.education.fr/ressources_physique-chimie_lycee (rubrique « mesure et incertitudes »).

[5] http://eduscol.education.fr/ressources_physique-chimie_lycee (rubrique « nombres, mesures et incertitudes »).

[6] Wieser M.E., Coplen T.B., Atomic weights of the elements 2009, *Pure Appl. Chem*., **2011**, *83(2)*, p. 359.

[7] Guide ERACHEM/CITAC. Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques, www.lne.fr/publications/eurachem_guide_incertitude_fr.pdf, consulté le 10/02/2013.