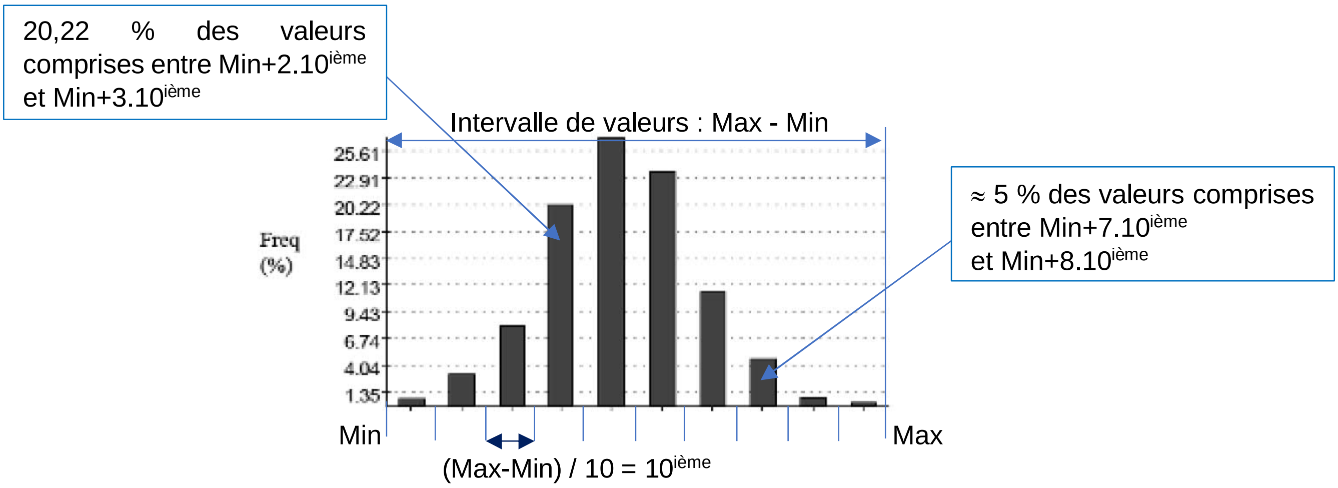
MESURES ET INCERTITUDES

I- VARIABILITE DE LA MESURE D'UNE GRANDEUR : INCERTITUDE-TYPE, INTERVALLE DE CONFIANCE

1- *Définition des écarts-type = incertitudes type*

Si l'on réalise un nombre TRES important de fois , la mesure de la même grandeur d'intérêt X, par la même technique expérimentale, strictement, on n'obtiendra pas le même valeur x_i à chaque mesure : si l'on représente sous forme d'histogramme les résultats obtenus, les valeurs mesurées x_i , étant groupées par "classe", on obtient :



On constate sur ce diagramme la **variabilité de la mesure.** Chaque mesure n'est donc qu'une **valeur particulière** d'un ensemble de valeurs numériques raisonnablement attribuables à la grandeur d'intérêt.

Pour décrire un ensemble d'observations de manière plus économe qu'un histogramme, on peut se restreindre à deux paramètres :

- La **moyenne arithmétique** $\bar{x}$ des N mesures x_i : $\boxed{\bar{x} = \dfrac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}}$
- L'**écart-type = incertitude-type** , qui traduit la dispersion, ou l'étalement des mesures observées, valide pour chaque mesure effectuée, et commun à toutes les mesures effectuées :

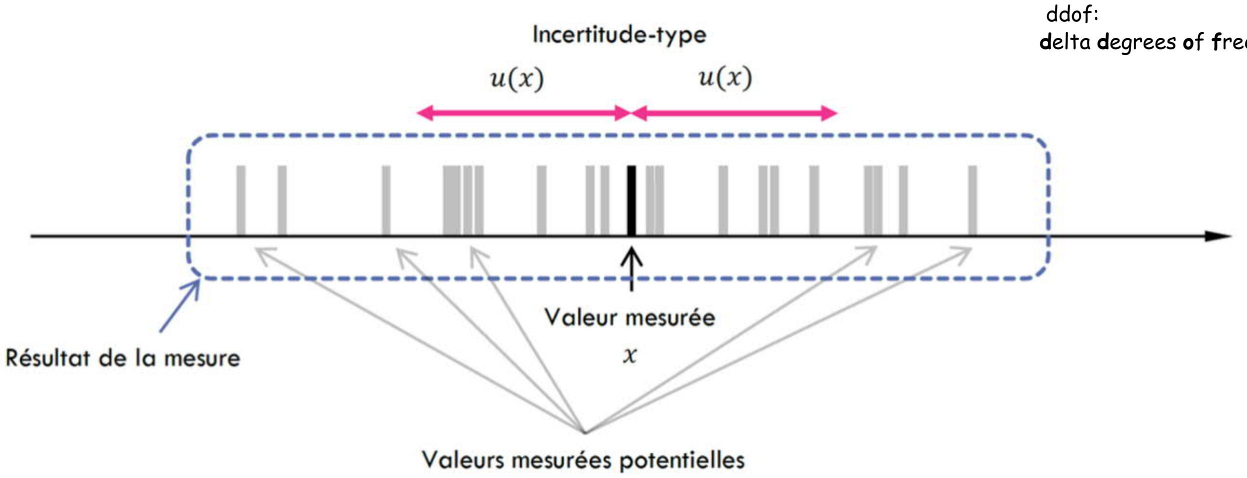
Cette **incertitude-type** se calcule par la formule de Student :
= écart-type

$$\boxed{u(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}}$$

ddof

(u pour *uncertainty*)

en Python , calculé par
np.std(x_sim,ddof=1)
x_sim :
liste simulée de valeurs de xi
ddof:
delta degrees of freedom



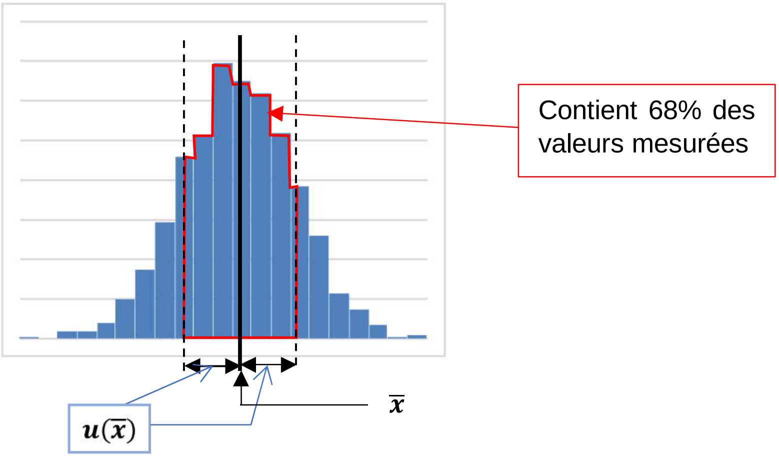
Chaque valeur x_i est mesurée avec le même écart-type, mais on montre, en statistique, que la valeur moyenne $\overline{x}$ de l'ensemble des mesures x_i présente un écart-type fortement diminué : on parlera **<u>d'incertitude type sur la moyenne</u>**.

- **<u>Incertitude-type sur la moyenne</u>** : $\boxed{u(\overline{x}) = \frac{u(x)}{\sqrt{N}}}$

  (valeur approchée, d'autant plus valide que N est grand)

2- <u>Présentation du résultat : Intervalle de confiance</u>

Statistiquement, on montre que si l'on fait un nombre suffisant de mesures, alors l'histogramme se rapproche d'une gaussienne :



- L'intervalle [x **– u(x) , x + u(x)**] correspond à un intervalle de valeurs dans lequel se trouvent statistiquement 68 % des valeurs mesurables :

  il définit ce que l'on appelle un **<u>intervalle de confiance à 68 %</u>** .

- 68% est assez faible en terme de confiance, on peut définir **<u>l'incertitude élargie</u>** :

Pour 1x **u(x)** , le % de confiance vaut 68 % : $\boxed{X = x \pm \ \textbf{u(x)} \quad \textbf{à 68\% de confiance}}$

Pour 2x **u(x)** , le % de confiance vaut 95 % : on parle d'**<u>incertitude élargie à 95%</u>** :

$\boxed{X = \overline{x} \pm \ \mathbf{2} \ \ u(\overline{x}) \quad \textbf{à 95\% de confiance}}$

Pour 3x **u(x)** , le % de confiance vaut 99 % : on parle d'**<u>incertitude élargie à 99%</u>**

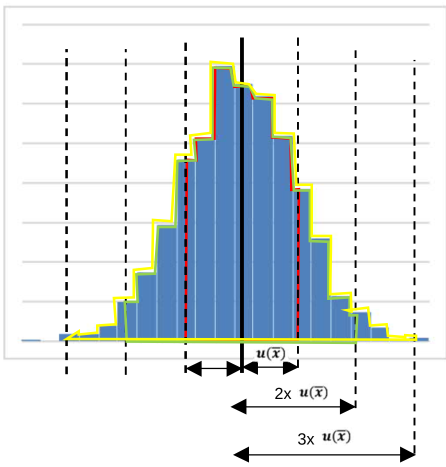
X = $\overline{x}$ ± **3 u(x)** **à 99% de confiance**

Donc on retient que l'incertitude type (ou sur la moyenne)

u(x) donne
½ intervalle de confiance à 68%

2 x **u(x)** donne
½ intervalle de confiance à 95%

3 x u(x) donne
½ intervalle de confiance à 99%



3- *Evaluation des incertitudes-type "simples"*

3-A- EVALUATION DE TYPE A : INCERTITUDE-TYPE **SUR LA MOYENNE** D'OBSERVATIONS MULTIPLES

Il s'agit tout simplement de **réaliser** ce qui a permis de définir les incertitudes-type sur la moyenne dans le § précédent. On réalise le plus grand nombre possibles N de mesures, puis :

- on calcule la **valeur moyenne** : $\bar{x} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i$
- on calcule **l'écart type** sur chaque valeur : $u(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$
- on calcule **l'incertitude type sur la moyenne** : $u(\bar{x}) = \frac{u(x)}{\sqrt{N}}$

=> X = $\bar{x} \pm u(\bar{x})$ à 68 % de confiance ou X = $\bar{x} \pm 2.u(\bar{x})$ à 95 % de confiance

- Ces calculs peuvent être menés avec excell avec la fonction **MOYENNE** pour $\bar{x}$

Et la fonction **ECARTYPE** pour $u(x)$

Charge à vous de calculer l'incertitude sur la moyenne en divisant $u(x)$ par $\sqrt{N}$

- Voir les fonctions statistiques de votre machine à calculer

Ou par Python avec la fonction **mean** pour $\bar{x}$

Et la fonction **std** pour $u(x)$

Ces fonctions sont dans la bibliothèque Numpy

Puis diviser la valeur de $u(x)$ par $\sqrt{N}$.

Exemple : On a mesuré ici 5 fois la valeur d'une résistance :

```
import numpy as np
data=[534,529,535,527,530]          #création de la liste des données
n=len(data)   #calcul du nombre de données
moyenne=np.mean(data)    #calcul de la moyenne
print('moyenne =',moyenne)
ecartype=np.std(data,ddof=1)        #calcul de l'écart-type
#ddof=1 pour bien diviser par n-1 au dénominateur
print('ecart-type =',ecartype)
incertitudetype=ecartype/(n**(1/2))         #calcul de l'incertitude-type sur la moyenne
print('incertitude-type =',incertitudetype)
```

3-B- EVALUATION DE TYPE B DANS LE CAS D'UNE OBSERVATION UNIQUE : U=ECART-TYPE

On se place ici dans le cas le plus courant, où l'on ne réalise la mesure qu'une seule et unique fois, car la réaliser un grand nombre N de fois est trop chronophage. Ce sera le cas en concours, a priori, à moins que le sujet ne vous fournisse les N -1 autres résultats !

On appelle une observation unique une valeur obtenue directement par une mesure :
La valeur d'une masse obtenue sur une balance analogique.
La valeur d'un volume obtenu à l'aide d'une pipette jaugée, ou d'une fiole
La valeur d'une absorbance mesurée au spectrophotomètre.

L'incertitude-type = l'écart-type. Trois cas se présentent possiblement :

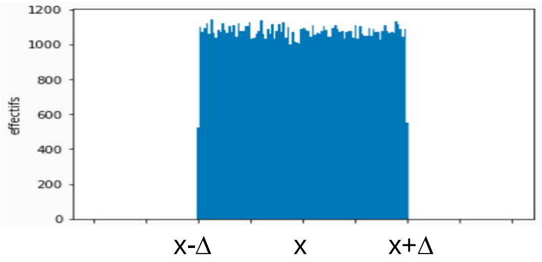
Cas n° 1

Le fabricant de l'appareil a eu la bonne idée de vous fournir directement l'incertitude type… il a fait le travail pour vous. Votre valeur mesurée est **x** et l'incertitude fournie par le fabricant est **u(x)** .
Ce cas arrive rarissimement ! (parfois au spectrophotomètre)

Cas n°2

Le constructeur fournit, une "incertitude constructeur" ou la **"précision"**, que l'on pourra noter Δ.

Cela signifie que le constructeur vous indique un intervalle : votre mesure x est dans l'intervalle $x - \Delta$ et $x + \Delta$, dans le cadre d'une **distribution uniforme** , ou **distribution "rectangle"** . Toutes les valeurs de l'intervalle sont équiprobables, dans tout le segment :



L'incertitude-type sur la valeur mesurée x, se calcule alors simplement par $\boxed{u(x) = \frac{\Delta}{\sqrt{3}}}$ (admis)

Exemple du volume d'une pipette de 20 mL de classe A

(voir annexe, les précisions fournies par le fabricant, en fonction de la classe de la verrerie)

V = 20 mL Δ = 0,03 mL => $u(V) = \frac{0{,}03}{\sqrt{3}}$ <=> $\boxed{u(V) = 0{,}02 \text{ mL}}$ = incertitude-type sur V

=> V = 20,00 $\pm$ 0,02 mL

Nuance dans le cas d'un affichage digital

La lecture de la valeur est faite sur un **écran digital** . La précision est donnée par le dernier chiffre significatif (à 0,1° près pour un thermomètre digital, ou à 0,0001g près pour une balance de précision, mais l'appareil a "arrondi" la valeur, de sorte que **l'intervalle réel de distribution uniforme est divisé par deux** :

Soit Δ la précision digitale, alors, l'incertitude type se calcule par $\boxed{u(x) = \frac{\Delta}{2\sqrt{3}}}$

Soir une masse pesée sur une balance à 0,01g près => $u(m)= \frac{0.01}{2\sqrt{3}}$ = 0,003 g :

m = 3,240 $\pm$ 0,003 g

4- *Evaluation des incertitudes-type composées (évaluation de type B)*

Dans l'immense majorité des cas le résultat expérimental souhaité dépend de plusieurs valeurs, chacune ayant sa propre incertitude. Il faut alors tenir compte de toutes les incertitudes pour trouver l'incertitude sur le résultat expérimental. Lors de la lecture d'un volume à la burette, on peut même tenir compte d'autres sources d'incertitudes : non seulement l'incertitude fabricant, mais l'incertitude de la lecture (parallaxe, entre 2 graduations) , et aussi la goutte, voire "les gouttes" d'ajustement au volume équivalent… une seule observation, même sans calcul, peut donc subir plusieurs sources d'incertitude.

Par exemple en dosage, on calcule la concentration inconnue par une expression du type : $C = \frac{C_A.V_A}{2.V}$

Or chaque terme est connu à sa propre incertitude près. Dans tous les cas ci-dessus :

On parle **d'incertitude composée**.

On se place dans le cas d'une grandeur y dépendant de n autres grandeurs $x_1, x_2, \ldots, x_n$ **indépendantes** :

$$\mathbf{y = f(x_1, x_2, \ldots, x_n)}.$$

3-A- EVALUATION DES INCERTITUDES COMPOSEES

L'incertitude-type composée sur y notée $u_c(y)$ est telle que :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)$$ où $u(x_i)$ est l'incertitude-type sur x_i.

Cas particulier d'une somme

z = x + y $\qquad \frac{\partial z}{\partial x} = 1 \qquad \frac{\partial z}{\partial y} = 1$

$$u_c^2(z) = u^2(x) + u^2(y) \qquad u_c(z) = \sqrt{u^2(x) + u^2(y)}$$

Cas particulier d'une différence

z = x - y $\qquad \frac{\partial z}{\partial x} = 1 \qquad \frac{\partial z}{\partial y} = -1$

$$u_c^2(z) = u^2(x) + u^2(y) \qquad u_c(z) = \sqrt{u^2(x) + u^2(y)}$$

Cas particulier d'un produit

z = xy $\qquad \frac{\partial z}{\partial x} = y \qquad \frac{\partial z}{\partial y} = x$

$$u_c^2(z) = y^2u^2(x) + x^2u^2(y) \qquad \frac{u_c^2(z)}{z^2} = \frac{u^2(x)}{x^2} + \frac{u^2(y)}{y^2} \qquad u_c(z) = z\sqrt{\frac{u^2(x)}{x^2} + \frac{u^2(y)}{y^2}}$$

Cas particulier d'un quotient

$z = \frac{x}{y} \qquad \frac{\partial z}{\partial x} = \frac{1}{y} \qquad \frac{\partial z}{\partial y} = \frac{-x}{y^2}$

$$u_c^2(z) = \frac{1}{y^2}u^2(x) + \frac{x^2}{y^4}u^2(y) \qquad \frac{u_c^2(z)}{z^2} = \frac{u^2(x)}{x^2} + \frac{u^2(y)}{y^2} \qquad u_c(z) = z\sqrt{\frac{u^2(x)}{x^2} + \frac{u^2(y)}{y^2}}$$

En résumé, il faut mémoriser que pour une somme ou une différence on ajoute les $u^2(y)$, et que pour un produit ou un quotient, on ajoute les $\frac{u^2(y)}{y^2}$.

Cas particulier de la multiplication par un nombre exact (coeff stœchiométrique)

Une grandeur y peut être obtenue à partir d'une grandeur y_0 multipliée par un **nombre exact A**. On a alors **$y = A\, y_0$**.

Dans ce cas, l'incertitude u(y) est donnée par : **$u(y) = A.u(y_0)$**.

Application au calcul de $C = \frac{C_A.V_A}{2.V}$,

pour V = 20 ±0.03 mL mesuré à la pipette jaugée

V_A = 12,8 ±0.05 et ±0.04 mL mesuré à la burette de 25 mL, et à 1 gtte près

C_A = 0,100±0.001 $mol.L^{-1}$ fournie par le labo

2 est le coefficient stœchiométrique du dosant A dans la réaction

3-b- Evaluation par simulation informatique : methode de Monte-Carlo

Les choses deviennent plus difficiles lorsque les expressions sont plus compliquées. Par exemple en calorimétrie pour la méthode des mélanges :

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

Les calculs deviennent alors fastidieux et donc sans grand intérêt.
On réalise un **algorithme de type Monte-Carlo** qui utilise la variabilité d'une mesure pour simuler un calcul d'incertitude.
À l'aide des informations dont on dispose, on synthétise numériquement des observations fictives correspondant aux mesures données. On travaille ensuite sur ces observations, pour estimer la valeur mesurée et l'écart-type. On se ramène effectivement à une situation où on peut faire une évaluation de type A de l'incertitude.

<u>ATTENTION</u> : même si la méthode de Monte-Carlo simule une grand nombre de mesures, et renvoie la valeur moyenne (qui est celle de la mesure unique que vous avez fournie), vous imposez à l'ordinateur de rester dans l'intervalle autour de cette valeur unique, et il ne peut donc que vous calculer l'écart-type = l'incertitude pour la valeur unique proposée. Vous imposez à l'ordinateur la valeur moyenne. **En aucun cas, on ne peut en déduire l'incertitude sur les valeurs moyennes, comme dans le cas d'une évaluation de type A**.

<u>Application au cas précédent</u>

On peut, dans un souci de simplification, et conformément au programme, considérer toutes les distributions uniformes dans l'intervalle de précision Δ choisi. **Ne pas diviser par $\sqrt{3}$** ! L'ordinateur calcule pour vous !

Calcul de $C = \frac{C_A . V_A}{2.V}$, pour V = 20 ±0.03 mL mesuré à la pipette jaugée
V_A = 12,8 ± 0.09 mL mesuré à la burette de 25 mL, à 1 goutte près
C_A = 0,100 ± 0,001 mol.L^{-1} , fournie par le labo
2 est le coefficient stœchiométrique du dosant A dans la réaction

```
import numpy as np

#Données : valeurs de delta notées d

V,d_V=20.00,0.03
CA,d_CA=0.100,0.001
VA,d_VA=12.8,0.09

#fonction = formule de calcul de C
def C(V,CA,VA):
    return (CA*VA)/(2*V)

#Tirages aléatoires selon une loi uniforme

def TLU(a,b,N):
    return np.random.uniform(a,b,N)
 # a et b sont les bornes de l'intervalle, N le nombre de tirages
 # la fonction TLU renvoie une liste de N valeurs aléatoirement réparties entre a et b
 # si nécessaire il existe np.random.normal(x,u,N) qui renvoie une liste de N valeurs
aléatoirement réparties autour de x, avec une incertitude-type = écart-type = u

#Nombre de simulations
N=100000

VA_sim=TLU(VA-d_VA,VA+d_VA,N)
V_sim=TLU(V-d_V,V+d_V,N)
CA_sim=TLU(CA-d_CA,CA+d_CA,N)
C_sim=C(V_sim,CA_sim,VA_sim)


#Calculs et affichage
moy=np.mean(C_sim)
#np.mean renvoie la moyenne de tous les éléments de la liste C_sim
u_C=np.std(C_sim,ddof=1)
# l'incertitude-type = l'écart-type, est calculée par la formule de student


print("C = ",moy,"+-",u_C)
#après analyse des chiffres significatifs, on peut rajouter la ligne suivante qui arrondit
"comme il faut"
print("C = ",round(moy,4)," +- ",round(u_C,4))
```

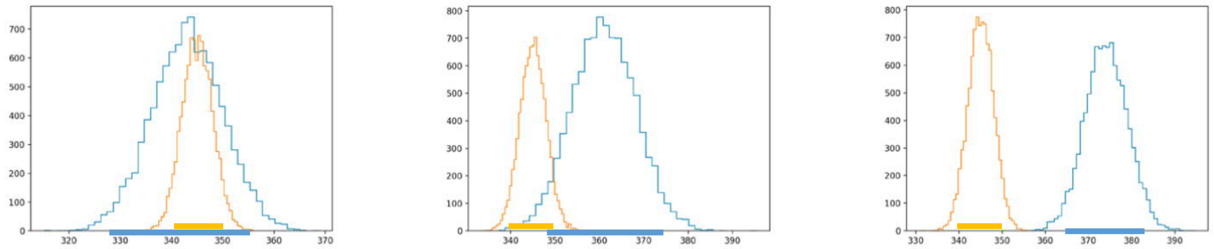
Renvoie le résultat :
```
C =  0.03199872371787911 +- 0.0002270956688014883
C =  0.032  +-  0.0002
```
identique au calcul "manuel" : OUF !

II-COMPARAISON DE 2 VALEURS : ECART NORMALISE E_N

Il s'agit ici de se doter d'un critère quantitatif permettant de comparer deux mesures pour indiquer si elles peuvent être considérées comme compatibles ou incompatibles. Il permet aussi de comparer l'écart entre une valeur mesurée et une valeur de référence, c'est-à-dire une grandeur telle qu'elle est attendue (valeur tabulée, résultat théorique…).
L'écart normalisé E_N (encore appelé z-score) entre deux processus de mesure donnant les valeurs m_1 et m_2 et d'incertitudes-types $u(m_1)$ et $u(m_2)$ est défini par :

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

Par convention, on qualifie souvent deux résultats de compatibles si leur écart normalisé vérifie : $E_N \lesssim 2$.



(a) Deux distributions avec $E_N \approx 0.3$.
Valeurs de m_1 et m_2 très proches
Intervalles de conf. à 95% superposés
Méthode VALIDE

(b) Deux distributions avec $E_N \approx 2.1$.
valeurs de m_1 et m_2 éloignées
intervalles de conf. à 95% proches
limite de validité

(c) Deux distributions avec $E_N \approx 5.0$.
m_1 et m_2 très éloignées
intervalles de conf. à 95% très disjoints
méthode invalide

Par exemple, en TIPE, vous voulez valider une méthode de dosage, avant de l'employer pour déterminer une concentration inconnue :

- Vous fabriquez de façon FIABLE une solution de concentration C_o connue, et d'incertitude-type assez faible (par pesée de 0,368 ±0.001g d'un produit de masse molaire 73,62±0.01g, puis dissolution dans une fiole jaugée de 250 mL)
- Vous dosez la même solution par votre protocole expérimental (dilution de la solution 5 fois (V_{fille} = 100 mL, V_{mere}= 20 mL), dosage de V_p = 10 mL par l'EDTA tiré de la burette (Cy= $5{,}00.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$) , en présence d'un indicateur coloré, donc le virage à $V_{éq}$ = 8,2 mL est délicat à déceler (2 gttes), et qui conduit au calcul de la concentration C_{od} par la formule :

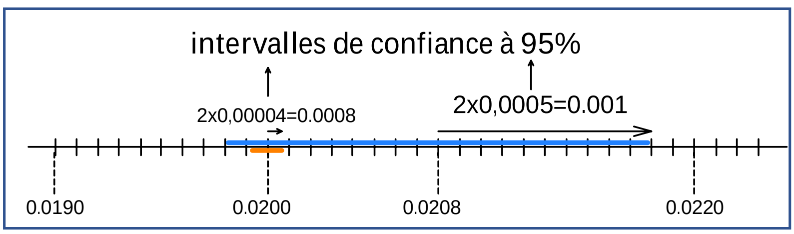
$$C_{od} = \frac{C_y.V_{eq}.V_f}{V_m.V_p}$$

Dans une monde parfait la concentration C_{od} = C_o … les aléas expérimentaux ne donneront toutefois pas forcément les mêmes valeurs. L'écart normalisé permet de juger de l'acceptabilité de la méthode : $E_N \leq 2$ valide la méthode, $E_N > 2$ invalide la méthode, a priori, ou demande d'apporter des améliorations !.

```python
import numpy as np

#Calcul de Co
#Données : valeurs de delta notées d
m,d_m=0.368,0.001
M,d_M=73.6,0.1
VF,d_VF=250,0.15

#fonction = formule de calcul de Co
def Co(m,M,VF):
    return (m/(M*VF*0.001))

#Tirages aléatoires selon une loi uniforme pour Co

def TLU(a,b,N):
    return np.random.uniform(a,b,N)
 # a et b sont les bornes de l'intervalle, N le nombre de tirages
 # la fonction TLU renvoie une liste de N valeurs aléatoirement réparties entre a et b

#Nombre de simulations
N=100000

m_sim=TLU(m-d_m,m+d_m,N)
VF_sim=TLU(VF-d_VF,VF+d_VF,N)
M_sim=TLU(M-d_M,M+d_M,N)
Co_sim=Co(m_sim,M_sim,VF_sim)


#Calculs et affichage
moyCo=np.mean(Co_sim)
#np.mean renvoie la moyenne de tous les éléments de la liste Co_sim
u_Co=np.std(Co_sim,ddof=1)
# l'incertitude-type = l'écart-type, est calculée par la formule de student

##########################################################################################

#Calcul de Cod
#Données : valeurs de delta notées d
Vf,d_Vf=100,0.10
Vm,d_Vm=20,0.03
Vp,d_Vp=10,0.02
Cy,d_Cy=0.005,0.0002
Veq,d_Veq=8.3,0.13

#fonction = formule de calcul de Cod
def Cod(Vf,Vm,Vp,Cy,Veq):
    return ((Cy*Veq*Vf)/(Vm*Vp))

#Tirages aléatoires selon une loi uniforme pour Cod

Vf_sim=TLU(Vf-d_Vf,Vf+d_Vf,N)
Vm_sim=TLU(Vm-d_Vm,Vm+d_Vm,N)
Vp_sim=TLU(Vp-d_Vp,Vp+d_Vp,N)
Cy_sim=TLU(Cy-d_Cy,Cy+d_Cy,N)
Veq_sim=TLU(Veq-d_Veq,Veq+d_Veq,N)
Cod_sim=Cod(Vf_sim,Vm_sim,Vp_sim,Cy_sim,Veq_sim)


#Calculs et affichage
moyCod=np.mean(Cod_sim)
#np.mean renvoie la moyenne de tous les éléments de la liste Co_sim
u_Cod=np.std(Cod_sim,ddof=1)
# l'incertitude-type = l'écart-type, est calculée par la formule de student

#Calcul de EN
print(round(moyCo,5),"+-",round(u_Co,5))
print(round(moyCod,4),"+-",round(u_Cod,4))

EN=(abs(moyCo-moyCod))/((u_Co)**2+(u_Cod)**2)**0.5

print("Ecart normalisé EN = ",round(EN,1))
```

Renvoie :

```
Co =   0.02 +- 4e-05
Cod=   0.0208 +- 0.0005
       Ecart normalisé EN =  1.5
```



ANNEXE : PRECISION DE LA VERRERIE

Exemple sur une burette :

	Exemple de burette
25	Volume total = 25 mL
0,1	gradué tous les 0,1 mL
A	Classe A
Ex + 30 s	Volume délivré en 30 s
20 °C ± 0,05 mL	Exactitude du volume délivré à 20 °C à

Fioles et pipettes

PIPETTES GRADUEES	Erreur sur le volume (mL)	
	Classe A	Classe B
Pipettes à un trait		
1 mL	+/- 0,006	+/- 0,010
2 mL	+/- 0,010	+/- 0,020
5 mL	+/- 0,030	+/- 0,050
10 mL	+/- 0,050	+/- 0,10
Pipettes à deux traits		
1 mL	+/- 0,006	+/- 0,010
2 mL	+/- 0,010	+/- 0,020
5 mL	+/- 0,030	+/- 0,050
10 mL	+/- 0,050	+/- 0,10

PIPETTES JAUGEES	Erreur sur le volume (mL)	
	Classe A	Classe B
1 mL	+/ - 0,007	+/ - 0,015
2 mL	+/ - 0,010	+/ - 0,020
5 mL	+/ - 0,015	+/ - 0,030
10 mL	+/ - 0,020	+/ - 0,040
15 mL	+/ - 0,025	+/ - 0,050
20 mL ou 25 mL	+/ - 0,030	+/ - 0,060
50 mL	+/ - 0,050	+/ - 0,10
100 mL	+/ - 0,080	+/ - 0,16

FIOLES JAUGEES	Erreur sur le volume (mL)	
	Classe A	Classe B
10 mL	+/ - 0,025	
20 ou 25 mL	+/ - 0,04	
50 mL	+/ - 0,06	+/ - 0,15
100 mL	+/ - 0,10	+/ - 0,20
200 ou 250 mL	+/ - 0,15	+/ - 0,30
500 mL	+/ - 0,25	+/ - 0,50
1000 mL	+/ - 0,40	+/ - 0,80