

## FICHE 2 : MESURES ET INCERTITUDES<sup>[1]</sup>

La mesure d'une **grandeur physique ou chimique** présente une **variabilité** intrinsèque : si on la répète, l'appareil de mesure (pHmètre, balance, banc Kofler, *etc.*) affiche une valeur numérique souvent différente. Chaque valeur qu'il est possible d'obtenir est appelée **observation** et le **résultat d'une mesure** correspond ainsi à l'ensemble des observations potentielles.

On appelle **mesurandes** les grandeurs physiques à mesurer, et **mesurages** l'ensemble des opérations de mesure de ces grandeurs.

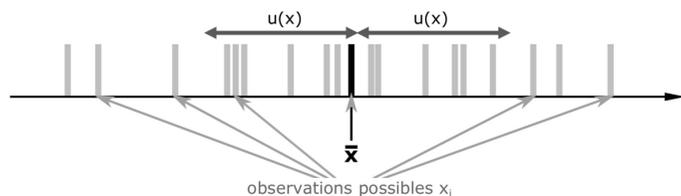
### I. DISTRIBUTION DES OBSERVATIONS

Soient  $n$  observations potentielles (notées  $x_i$ ) d'une grandeur expérimentale  $X$ . La **distribution des observations** est décrite par deux paramètres :

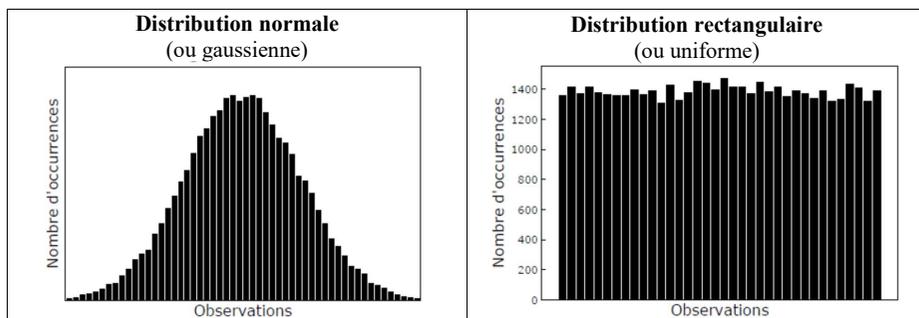
- La **moyenne arithmétique**  $\bar{x}$  des  $x_i$ , qui indique la position approximative de la grandeur  $X$ . 
$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

- L'**incertitude-type**  $u(x)$ , qui caractérise la dispersion des observations potentielles autour de la moyenne. Elle est égale à l'**écart-type expérimental**  $s_x$  de la distribution des observations potentielles.

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



Plusieurs types de **distributions** des observations potentielles peuvent être rencontrés. Ils peuvent être représentés graphiquement à l'aide d'**histogrammes** indiquant le nombre de fois qu'une même observation est réalisée.



Dans le cas d'une distribution normale :

- 68 % des observations potentielles  $x_i$  sont dans l'intervalle  $(\bar{x} \pm u(x))$  ;
- 95 % des observations potentielles  $x_i$  sont dans l'intervalle  $(\bar{x} \pm 2u(x))$ .

## II. SÉRIE DE MESURES – ÉVALUATION DE TYPE A

### II.1 TRAITEMENT STATISTIQUE

Lorsque l'opération de mesure d'une grandeur  $X$  a été réalisée à **plusieurs reprises** dans les **mêmes conditions expérimentales** (même expérimentateur, même matériel, même jour, *etc.*), les  $n$  mesures obtenues sont traitées de manière **statistique**.

Le **résultat de la mesure**  $X$  est présenté sous la forme suivante :

$$X = (\bar{x} \pm u(\bar{x})) \text{ suivi de l'unité de } X$$

- $\bar{x}$  est la **moyenne arithmétique** de l'ensemble des mesures obtenues.
- $u(\bar{x})$  est l'**incertitude-type sur la moyenne**. C'est le rapport de l'**écart-type expérimental**  $s_x$  par  $\sqrt{n}$  :

$$u(\bar{x}) = \frac{s_x}{\sqrt{n}}$$

On remarque que  $u(\bar{x}) < u(x)$  car la précision augmente lorsque **plusieurs mesures** sont réalisées.

On définit aussi l'**incertitude-type relative** par :  $\frac{u(\bar{x})}{\bar{x}}$  en %

Numériquement, lorsque les mesures sont stockées dans un ensemble  $Ls$ , le traitement statistique peut être réalisé à l'aide d'un **tableur** (type Excel, LibreOffice ou OpenOffice) ou avec la **bibliothèque Numpy de Python**.

Grandeur	Tableur	Python
Moyenne	= MOYENNE(Ls)	<code>numpy.mean(Ls)</code> <code>numpy.average(Ls)</code>
Écart-type expérimental	= ECARTYPE(Ls)	<code>numpy.std(Ls, ddof = 1)</code>

*ddof* signifie *delta degrees of freedom* et est lié à la définition de l'écart-type expérimental  $s_x$ .

### II.2 GESTION DES CHIFFRES SIGNIFICATIFS

- Il est préconisé de donner l'incertitude-type et de l'écrire avec la **même puissance de 10** que la valeur mesurée **en notation scientifique**.
- Le dernier chiffre significatif conservé pour la valeur mesurée correspond à la **dernière décimale** de l'incertitude-type écrite avec la **même puissance de 10** que la valeur mesurée **en notation scientifique**.

Tous les chiffres autres avec **deux chiffres significatifs** que zéro sont significatifs ; le zéro est significatif s'il n'est pas placé en début de nombre. Ainsi : 7,3 possède deux chiffres significatifs, 7,30 en a trois et 0,73 en a deux.

## Exemple

La conductivité  $\sigma$  d'une solution aqueuse de KCl à 10 mmol.L<sup>-1</sup> est mesurée à huit reprises par le même étudiant à 20 °C à l'aide d'un conductimètre préalablement étalonné. L'appareil a affiché les valeurs suivantes (exprimées en S.m<sup>-1</sup>) :

$$\{ 0,1318 ; 0,1353 ; 0,1246 ; 0,1303 ; 0,1293 ; 0,1332 ; 0,1336 ; 0,1324 \}$$

En gardant à ce stade volontairement beaucoup de chiffres significatifs, on calcule la valeur moyenne et l'incertitude-type sur la moyenne :

$$\bar{\sigma} = 1,313125 \cdot 10^{-1} \text{ S.m}^{-1} \quad \text{et} \quad u(\bar{\sigma}) = \frac{s_{\sigma}}{\sqrt{8}} = 1,1668697 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$$

- En arrondissant à **deux chiffres significatifs**, l'incertitude-type s'écrit (avec la même puissance de 10 que  $\bar{\sigma}$ ) :  $u(\bar{\sigma}) = 0,012 \cdot 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$ .
- En conservant le **même nombre de décimales que l'incertitude-type**, la moyenne des observations s'écrit :  $1,313 \cdot 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$ .

Le résultat de la mesure de conductivité est finalement présenté sous la forme :

$$\bar{\sigma} = (1,313 \pm 0,012) \cdot 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$$

## II.3 COMPARAISON AVEC UNE VALEUR DE RÉFÉRENCE – Z-SCORE

Une **valeur de référence** est une valeur mesurée lors d'une opération de mesure dont l'incertitude-type est jugée négligeable. Elle peut être tabulée dans la littérature ou indiquée sur l'étiquette d'un produit commercial. Par exemple, la température de fusion d'un échantillon étalon (extrêmement pur) peut être considérée comme une valeur de référence.

Le **z-score** (ou **écart normalisé** ou **résidu normalisé**) est défini comme la différence entre  $x$  et la valeur de référence  $x_{\text{ref}}$  divisée par l'incertitude-type :

$$z = \frac{\bar{x} - x_{\text{ref}}}{u(\bar{x})}$$

La différence entre  $\bar{x}$  et  $x_{\text{ref}}$  est appelée **résidu**.

Si  $-2 \leq z \leq 2$ , le résultat de la mesure est **compatible avec la valeur de référence**. Dans le cas contraire, il faut envisager, dans un premier temps, soit qu'il y a une **grande fluctuation** (fortuite) entre la valeur mesurée et la valeur de référence, soit que l'opération de mesure n'a **pas été réalisée correctement**. L'expérience doit alors être **refaite** ou, si ce n'est pas possible, la valeur mesurée doit être déclarée **aberrante**.

La valeur limite de 2 est conventionnellement utilisée dans de nombreux domaines : médecine, biologie, économie...

Si, malgré cela, le z-score reste hors de l'intervalle  $[-2 ; 2]$ , on peut envisager :

- que l'incertitude-type a été **sous-estimée** ou que des sources d'incertitude n'ont pas été prises en compte ;
- qu'un facteur d'influence n'a pas été considéré (la température par exemple) ;
- que la modélisation envisagée n'est pas correcte.

## Retour sur l'exemple de la mesure de conductivité

La notice du conductimètre précise que la conductivité à 20 ±C d'une solution de KCl à 10 mmol.L<sup>-1</sup> vaut  $\sigma_{\text{ref}} = 1,279 \cdot 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$ . Le z-score vaut alors :

$$z = \frac{(1,313 - 1,279) \cdot 10^{-1}}{1,2 \cdot 10^{-3}} \approx -2,8 \notin [-2; 2]$$

Il n'y a donc pas accord entre la valeur mesurée et la valeur de référence. On peut alors se demander si la température de la solution a été mesurée assez précisément ou si l'étalonnage du conductimètre a été réalisé correctement.

## III. MESURE UNIQUE – ÉVALUATION DE TYPE B

Le z-score peut ici être calculé selon la formule :

$$z = \frac{x - x_{\text{ref}}}{u(x)}$$

Lorsqu'une **seule mesure**  $x$  est effectuée ou que toutes les mesures sont **identiques**, la valeur numérique de la mesure est le **résultat obtenu expérimentalement** et l'incertitude-type (notée  $u(x)$ ) est estimée à partir de :

- la connaissance du **matériel utilisé** (appareil de mesure et/ou verrerie : pipette, burette...);
- l'analyse de la **méthode suivie**.

Dans ce cas, la valeur de l'incertitude-type contient une part d'arbitraire qui doit être **assumée et explicitée** par l'expérimentateur.

Si, sur une même mesure, il existe **plusieurs sources d'incertitude indépendantes**, l'incertitude-type  $u(x)$  vaut la racine carrée de la **somme quadratique** des incertitudes-types. Par exemple, dans le cas où l'incertitude est liée au matériel d'une part et à la méthode de mesure d'autre part, on a :

$$u(x) = \sqrt{(u(x)_{\text{matériel}})^2 + (u(x)_{\text{méthode}})^2}$$

## III.1 INCERTITUDE-TYPE DUE AU MATÉRIEL UTILISÉ

- Si le constructeur donne l'**incertitude-type**  $u(x)_{\text{matériel}}$  sur chaque mesure (cas rare), sa valeur est utilisée directement.
- Si l'observation est effectuée à l'aide d'un **indicateur analogique** (cadran, réglet, afficheur digital...) **sans autre indication du constructeur**, on considère que l'incertitude-type vaut :

$$u(x)_{\text{matériel}} = \frac{1/2 \text{ graduation}}{\sqrt{3}}$$

L'utilisation du facteur  $\sqrt{3}$  présume que la loi de distribution considérée est rectangulaire.

Par exemple, si une balance a un affichage digital à 0,001 g sans autre indication, l'incertitude-type sur la masse mesurée  $m$  vaut  $u(m) = 0,0005/\sqrt{3} \text{ g}$ .

- S'il indique la **précision**  $p(x)$  (parfois notée  $\Delta x$ ) de l'instrument (appelée également **tolérance** ou **demi-étendue**), on considère que l'incertitude-type vaut :

$$u(x)_{\text{matériel}} = \frac{p(x)}{\sqrt{3}}$$

Par exemple, si une pipette jaugée indique une précision de  $\pm 0,05$  mL, l'incertitude-type sur le volume délivré  $V$  vaut  $u(V)_{\text{matériel}} = 0,05/\sqrt{3}$  mL.

*Pour la verrerie graduée utilisée de manière adéquate, la littérature spécialisée stipule que la précision indiquée par le constructeur prend en compte la double lecture (remplissage et vidange), la résolution (graduation) et le reliquat de liquide (pour une pipette).*

### III.2 INCERTITUDE-TYPE DUE À LA MÉTHODE SUIVIE

Selon la méthode utilisée, il existe diverses sources d'incertitudes (qualité des tracés, conditions expérimentales, limites de l'expérimentateur...).

### III.3 EXEMPLE DE LA MESURE DU VOLUME ÉQUIVALENT LORS D'UN TITRAGE

Considérons un titrage utilisant une burette ayant une précision  $p(V)$  dont le volume délivré à l'équivalence est noté  $V_{\text{éq}}$ .

L'incertitude-type sur  $V_{\text{éq}}$  notée  $u(V_{\text{éq}})$  provient de deux sources :

- l'incertitude-type due au **matériel**, ici à la **burette**,  $u(V_{\text{éq}})_{\text{matériel}} = p(V)/\sqrt{3}$  ;
- l'incertitude-type due à la **méthode de titrage** utilisée pour mettre en évidence l'équivalence  $u(V_{\text{éq}})_{\text{méthode}}$ . Sa valeur dépend de la **méthode de titrage** mise en œuvre et doit être évaluée au cas par cas.

L'incertitude-type sur  $V_{\text{éq}}$  vaut ainsi :

$$u(V_{\text{éq}}) = \sqrt{(u(V_{\text{éq}})_{\text{matériel}})^2 + (u(V_{\text{éq}})_{\text{méthode}})^2}$$

#### III.3.1 Cas du titrage colorimétrique

L'incertitude-type due à la méthode est liée à l'**origine chimique du changement de couleur de la solution** signalant l'équivalence.

- Lors du titrage de la soude NaOH par l'acide chlorhydrique HCl avec du bleu de bromothymol comme indicateur coloré, le passage du bleu au jaune est très franc et peut être repéré **à la goutte près**.  $u(V_{\text{éq}})_{\text{méthode}}$  peut alors être évaluée ainsi :

$$u(V_{\text{éq}})_{\text{méthode}} = \frac{V_{\text{goutte}}}{\sqrt{3}} \approx \frac{0,05}{\sqrt{3}} \text{ mL}$$

*Le volume d'une goutte d'eau délivrée par de la verrerie usuelle vaut environ 0,05 mL.*

- *A contrario*, lors d'un titrage par complexation avec un indicateur coloré, le changement de couleur n'est pas toujours franc. Ainsi,  $V_{\text{éq}}$  peut être surestimé de quelques gouttes. Charge à

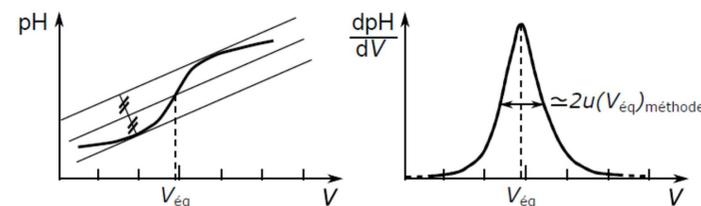
l'expérimentateur d'estimer le nombre  $n$  gouttes de réactif titrant ajoutées en excès et ainsi l'incertitude-type liée à la méthode.

$$u(V_{\text{éq}})_{\text{méthode}} = \frac{n_{\text{gouttes}} \times V_{\text{goutte}}}{\sqrt{3}} \approx \frac{n_{\text{gouttes}} \times 0,05}{\sqrt{3}} \text{ mL}$$

#### III.3.2 Cas des titrages pHmétrique, potentiométrique ou conductimétrique

Le volume équivalent est déterminé par l'exploitation d'un graphique. La valeur de  $u(V_{\text{éq}})_{\text{méthode}}$  dépend du **type de suivi** et de la **qualité du tracé** (nombre de points et resserrement des points autour de l'équivalence).

- Pour un suivi **pHmétrique** ou **potentiométrique**, elle est liée à l'**allure du saut** (saut plus ou moins marqué). La méthode de la dérivée permet d'estimer  $u(V_{\text{éq}})_{\text{méthode}}$  grâce à la **largeur à mi-hauteur** du pic.



*Si le nombre de points relevés n'est pas suffisant pour employer précisément la méthode de la dérivée, la méthode des tangentes peut être réalisée indépendamment par plusieurs manipulateurs. On procède ensuite à un traitement statistique des différentes valeurs de  $V_{\text{éq}}$  obtenues.*

- Pour un suivi **conductimétrique**, on peut considérer que  $u(V_{\text{éq}})_{\text{méthode}} = 0$  si la courbe présente une dizaine de points alignés avant et après la rupture de pente. Sinon, on pourra tracer plusieurs droites limites et estimer graphiquement l'incertitude sur le volume lu à l'intersection.

## IV. PROPAGATION DES INCERTITUDES

Si la grandeur à mesurer  $X$  n'est pas déterminée directement mais s'exprime comme une fonction  $f$  de **plusieurs grandeurs mesurables indépendantes**  $X_1, X_2, X_3, \dots$  telles que :

$$X = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$$

où les grandeurs  $X_i$  présentent des valeurs numériques  $x_i$  et des incertitudes-types  $u(x_i)$  connues. Les incertitudes-types sur les grandeurs  $X_i$  peuvent avoir été déterminées par des évaluations de type A ou B.

On dit alors que les incertitudes-types sur les grandeurs  $X_i$  se « **propagent** » sur celle de  $X$ .

L'incertitude-type  $u(x)$  s'exprime ainsi en fonction des incertitudes-types  $u(x_i)$  selon la formule :

$$u(x) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}}^2 u(x_i)^2}$$

Dans les cas où  $f$  est une relation simple (somme, différence, produit, quotient), l'incertitude-type  $u(x)$  prend une forme particulière :

Type de fonction	Expression	Incertitude-type
Somme ou différence	$X = X_1 + X_2 - X_3$	$u(x) = \sqrt{(u(x_1))^2 + (u(x_2))^2 + (u(x_3))^2}$
Produit ou quotient	$X = \frac{X_1 \cdot X_2}{X_3}$	$u(x) =  x  \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{u(x_3)}{x_3}\right)^2}$
Produit par une constante $k$	$X = k \cdot X_1$	$u(x) = k \cdot u(x_1)$

Quand  $f$  est une relation plus compliquée, le calcul mathématique de  $u(x)$  à partir des  $u(x_i)$  est plus laborieux. On préfère alors utiliser une méthode fondée sur une simulation de type **Monte-Carlo** implémentée à l'aide de la bibliothèque Numpy de Python.

Pour chaque  $X_i$ , on simule une **distribution** de  $N$  valeurs. La distribution choisie dépend des informations disponibles sur l'incertitude liée à  $X_i$  :

- si l'on dispose d'une **précision**  $p(x_i)$  (appelée aussi **tolérance** ou **demi-étendue**), on choisit une **distribution rectangulaire** centrée sur  $x_i$  et de demi-largeur  $p(x_i)$  (commande Python : `numpy.random.uniform`);
- si l'on dispose de l'**incertitude-type**  $u(x_i)$ , on choisit une **distribution normale** centrée sur  $x_i$  et d'écart-type expérimental  $u(x_i)$  (commande Python : `numpy.random.normal`).
- À l'aide des valeurs simulées de chaque distribution, on construit la distribution des  $N$  valeurs de  $X$  grâce à la relation  $X = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ .
- L'incertitude-type associée à  $X$  est calculée en déterminant l'**écart-type expérimental** sur la distribution des valeurs de  $X$  (commande Python : `numpy.std(<données>, ddof=1)`).

Le logiciel **Gum\_MC**, libre de droit, téléchargeable sur Internet, permet de réaliser la même démarche en mode *boîte noire* (voir *tutoriel associé*).

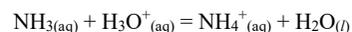
## MISE EN ŒUVRE SUR UN EXEMPLE CONCRET

### Titration d'une solution ammoniacale

Un volume  $V_0 = 20$  mL de solution ammoniacale de concentration  $c_0$  prélevée avec une pipette jaugée ayant une précision de 0,02 mL est titrée, en présence d'indicateur coloré, par une solution d'acide chlorhydrique commerciale de concentration  $c = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup> (avec une incertitude-type relative de 0,1 %) placée dans une burette de 25 mL ayant une précision de 0,04 mL.

### Détermination de $c_0$

La réaction de titrage est :



L'équivalence est déterminée expérimentalement par le changement de couleur de la solution dû à l'ajout d'un indicateur coloré. Le rouge de méthyle est choisi (zone de virage 4,2–6,2). On trouve  $V_{\text{éq}} = 20,10$  mL et donc  $c_0$  via la relation à l'équivalence :

$$c_0 = c \frac{V_{\text{éq}}}{V_0} = 0,1 \frac{20,10}{20} = 1,00500 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### Évaluation de l'incertitude-type sur $c_0$ par un calcul de propagation

La relation à l'équivalence permet de déduire l'incertitude-type sur  $c_0$  :

$$u(c_0) = c_0 \sqrt{\left(\frac{u(c)}{c}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2}$$

où :

- $u(c)/c$  est l'incertitude-type relative sur la concentration de la solution titrante et vaut 0,1 % =  $10^{-3}$ ;
- $u(V_0)$  est l'incertitude-type sur la mesure du volume de la solution à titrer prélevé avec la pipette jaugée :  $u(V_0) = (0,02/\sqrt{3})$  mL.
- $u(V_{\text{éq}})$  est l'incertitude-type sur le volume équivalent, déduite de :

$$u(V_{\text{éq}}) = \sqrt{(u(V_{\text{éq}})_{\text{matériel}})^2 + (u(V_{\text{éq}})_{\text{méthode}})^2}$$

avec :

- $u(V_{\text{éq}})_{\text{matériel}} = (0,04/\sqrt{3})$  mL : incertitude-type de la burette ;
- $u(V_{\text{éq}})_{\text{méthode}} = (0,05/\sqrt{3})$  mL : correspondant ici à une goutte car le virage de l'indicateur coloré se fait à la goutte près.

$$\Rightarrow u(V_{\text{éq}}) = \sqrt{\left(\frac{0,04}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,037 \text{ mL}$$

On en déduit alors (en ne gardant que deux chiffres significatifs pour  $u(c_0)$ ) :

$$u(c_0) = 1,005 \cdot 10^{-1} \sqrt{(10^{-3})^2 + \left(\frac{0,02/\sqrt{3}}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,037}{20,10}\right)^2} = 0,0022 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D'où le résultat final :  $c_0 = (1,0050 \pm 0,0022) \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

### Évaluation de l'incertitude-type sur $c_0$ par la méthode de Monte-Carlo

```
# Importation des bibliothèques
import numpy as np
# Nombre de simulations
N = 1000000
# Données du problème
c = 0.1 # mol/L (concentration de la solution titrante)
uR = 0.1/100 # (incertitude-type relative sur c)
```

```

V0 = 20 # mL (volume titré, pipette)
p_pip = 0.02 # mL (précision de la pipette jaugée)

Veq = 20.10 # mL (volume équivalent, burette)
p_bur = 0.04 # mL (précision de la burette)
V_gte = 0.05 # mL (volume d'une goutte)

# Simulation des distributions de données

c_sim = np.random.normal(c,uR*c,N)
V0_sim = V0 + np.random.uniform(-p_pip,p_pip,N)
Veq_sim = Veq + np.random.uniform(-p_bur,p_bur,N) + np.random.uniform(-V_gte,V_gte,N)

c0_sim = c_sim*Veq_sim/V0_sim

c0 = np.average(c0_sim)
u_c0 = np.std(c0_sim, ddof=1)

print("c0moyen = ",c0,"mol/L")
print("u(c0) = ",u_c0,"mol/L")

```

Après compilation, Python affiche les résultats suivants :

```

c0moyen = 0.10049965104959306 mol/L
u(c0) = 0.00021824858679671974 mol/L

```

D'où le résultat final identique à celui basé sur la formule de propagation :

$$c_0 = (1,0050 \pm 0,0022) \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le logiciel GUM\_MC permet d'obtenir les mêmes résultats (voir *tutoriel associé*).

## POUR ALLER PLUS LOIN...

### QUEL EST L'EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LES MESURES DE VOLUME?

D'après la majorité des fabricants, la verrerie a été étalonnée à 20 °C. Or la température du laboratoire varie généralement de  $\pm 4$  °C autour de cette valeur. La variation du volume du liquide avec la température, beaucoup plus importante que celle de la verrerie, peut être évaluée à l'aide du coefficient de dilatation thermique isobare de l'eau ( $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$  à 20 °C).

Pour un volume de 10 mL d'eau prélevé à 24 °C, on estime une variation du volume de  $10 \cdot 4 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} = 0,0084$  mL. Ainsi, sauf à prélever des volumes beaucoup plus importants et/ou à subir une plus forte variation de température, cette influence de la dilatation des liquides sera négligée.

### À QUELLE CONDITION DEUX MESURES SONT-ELLES COMPATIBLES?

Soient deux mesures  $m_1$  et  $m_2$  associées aux incertitudes-types  $u(m_1)$  et  $u(m_2)$ . Le **z-score** (ou **écart normalisé**) permet de comparer les deux mesures entre elles. Il correspond alors au rapport entre la différence  $m_1 - m_2$  et l'incertitude sur cette différence  $u(m_1 - m_2) = \sqrt{u(m_1)^2 + u(m_2)^2}$

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

Deux résultats sont **compatibles** (c'est-à-dire cohérents entre eux) s'ils ne s'écartent pas l'un de l'autre de plus de deux incertitudes-types :  $|z| \leq 2$ .

*Remarque : lorsque le z-score est utilisé pour comparer la valeur mesurée ( $m_1$ ) avec une valeur de référence ( $m_2$ ), la formule est identique en considérant que  $u(m_2) = 0$ .*

Les codes Python sont disponibles sur le site de la classe (PC → chimie → Informations et documents divers de chimie) : <http://pc.bginette.com/LerouxR/Divers/index.php>

Identifiant : *ginette* ; mot de passe : *toto*

## LU DANS LES RAPPORTS DU JURY...

« La précision des résultats reste difficile à déterminer pour beaucoup de candidat.e.s. Ainsi, certain.e.s font des prévisions de précision sur des bases fantaisistes ou se lancent dans des calculs d'incertitudes très compliqués. Une précision irréaliste avec un nombre de chiffres significatifs totalement aberrant est parfois obtenue, sans commentaire. De manière générale, il faut toujours avoir un esprit critique par rapport aux résultats obtenus. **(X2019/2018/2022/2023)** »

« Lorsqu'il est demandé de donner une estimation de l'erreur expérimentale lors d'un dosage et que le temps le permet, il est recommandé de faire le dosage une seconde fois. **(X2016)** »

« Il est attendu des candidat.e.s qu'ils ou elles aient un regard critique sur leur méthode de détermination de volume équivalent, quels que soient le type de titrage et la méthode utilisés. La présentation d'un volume équivalent avec une incertitude associée est fortement appréciée, lorsque cette estimation est réalisée avec lucidité et honnêteté scientifique. **(ENS2018/2019/2022)** »

« Les termes pris en compte dans les calculs [d'incertitude] ne sont pas toujours pertinents. Il faut exprimer le résultat cherché en fonction des grandeurs effectivement mesurées et ne pas affirmer qu'il suffit d'additionner les carrés des incertitudes-types relatives de toutes sortes. **(ENS2023)** »

« Faire un long calcul d'incertitude sur un résultat manifestement faux est sans intérêt. Préparer à nouveau la solution et recommencer le titrage seraient plus pertinent. **(Centrale2017)** »

« Quand la valeur cible est obtenue, elle est rarement assortie d'une incertitude-type même si certains progrès ont été constatés. Elle n'est quasiment jamais confrontée à la valeur de référence attendue ou tabulée. **(Centrale2018/2022)** »

« Dans les nouveaux programmes de CPGE, des outils de validation pertinents ont été introduits comme l'écart normalisé (ou z-score) à la place de l'écart relatif, les simulations Monte-Carlo ou l'utilisation d'une procédure de validation fondée sur la régression linéaire. **(Centrale2022)** »

« Cette année l'application du nouveau programme des CPGE confirme l'utilisation de l'évaluation de type A et de type B des incertitudes, ainsi que la détermination de la propagation des incertitudes avec GUM à condition d'indiquer les données introduites (ce qui a été peu respecté par les candidats) ou par la méthode Monté Carlo dont un script python à adapter était fourni, et tâche d'éviter toute dérive calculatoire au profit d'une prise de recul vis-à-vis des mesures effectuées. Les candidats avaient aussi la possibilité de rédiger leur propre script. Le jury ne peut que se féliciter d'observer pour bon nombre de candidats, une détermination quasi systématique des incertitudes sur leurs mesures et ce calcul d'incertitude est assez bien maîtrisé. Ces calculs sont parfois

explicitement demandés, parfois bienvenus et donnent lieu à une bonification mais parfois apparaissent aussi comme hors propos, comme par exemple, le jury a vu l'utilisation d'un z-score pour savoir si on peut identifier, sur un banc de Kofler, deux espèces chimiques dont les températures de fusion diffèrent de plus de 50 °C (une erreur dans le calcul du z-score conduit parfois à la conclusion que non !). Lors de la détermination d'une incertitude-type composée, le jury recommande vivement l'utilisation de la méthode Monte-Carlo ou l'utilisation du logiciel GUM, mais le jury trouve regrettable l'application d'une « formule mathématique » sans recul qui est souvent source d'erreurs de calcul. **(Centrale2023)** »

« Notons qu'ont été introduits dans les nouveaux programmes de terminale et de CPGE, l'écart normalisé (ou z-score) à la place de l'écart relatif et également que l'analyse graphique des écarts entre les points expérimentaux et un modèle mathématique mis en œuvre (résidus) est désormais privilégiée par rapport à la valeur d'un coefficient de corrélation. **(Centrale2023)** »

---

[1] Largement inspiré de *Techniques expérimentales en chimie*, sous la coordination de M. Emond, Dunod, Paris, **2023**.