



HAL
open science

Estimation de l'incertitude de la mesure. Détermination expérimentale du degré d'un vinaigre

Christine Ducamp, Isabelle Hallery, Frédéric Marchal

► **To cite this version:**

Christine Ducamp, Isabelle Hallery, Frédéric Marchal. Estimation de l'incertitude de la mesure. Détermination expérimentale du degré d'un vinaigre. *L'Actualité Chimique*, 2013. hal-01792250

HAL Id: hal-01792250

<https://hal.science/hal-01792250>

Submitted on 15 May 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE LA MESURE

DETERMINATION EXPERIMENTALE DU DEGRE D'ACIDITE D'UN VINAIGRE

Christine Ducamp, Isabelle Hallery et Frédéric Marchal

Résumé :

L'objectif de cet article est de présenter les notions principales à transmettre aux élèves pour aborder la métrologie et plus particulièrement l'estimation de l'incertitude dans le cas de mesures en relation avec les nouveaux programmes de Terminale scientifique mais aussi dans le cadre d'enseignements post-bac (CPGE, BTS, 1^{ère} année de licence, ...)

Un exemple d'application est proposé dans le cas de la détermination du degré d'acidité d'un vinaigre commercial. Les différentes étapes d'identification, de quantification et de calculs des incertitudes relatives aux titrages acido-basiques avec utilisation d'un indicateur coloré de fin de réaction seront développés dans cet article

Mots clés :

Métrologie, incertitude de mesure, atelier JIREC 2012.

Abstract:

The objective of this article is to present the main ideas to be transmitted to the students to address metrology and more particularly the estimation of uncertainty in the case of measurements in connection with the new programs in the Final year of high school in sciences but also within the framework of post-baccalaureate teachings (CPGE (preparatory classes for entrance to "grandes écoles"), BTS (two-year technical degree), 1st year of license (Bachelor's degree)).

One example of the application, the degree of acidity of a commercial vinegar, will be determined. In particular, we will study the various stages of identification, quantification and calculations of the uncertainties relevant to acid-base titrations with use of an indicator of the end of reaction.

Keywrods :

Metrology, uncertainty of measurement, JIREC workshop on 2012

Mesurer des grandeurs identifiées est une activité fondamentale dans les laboratoires de recherche scientifique comme dans l'industrie. Mesurer n'est pas simplement rechercher la valeur d'une grandeur mais c'est aussi lui associer une incertitude afin de pouvoir estimer la qualité de la mesure [1]. Cette exigence de qualité s'impose aux laboratoires comme aux industriels sous la forme de normes à respecter, norme ISO/IEC 17025 pour la réalisation d'essais ou d'étalonnage, normes 9000 pour la fabrication de produits commercialisés.

La métrologie est la science de la mesure. Elle comprend tous les aspects théoriques et pratiques des mesurages [2]. Ses domaines d'application sont multiples dans une société où les échanges commerciaux, les réglementations et les exigences de qualité et de sécurité vont en croissant.

Il est essentiel que nos étudiants intègrent au plus tôt que le résultat d'une mesure n'a de sens que si on évalue sa fiabilité de façon méthodique.

Cet article rend compte de l'atelier « mesure et incertitude dans l'enseignement » présenté aux JIREC 2012. Le choix de cet atelier a été motivé par l'introduction de ce thème dans les nouveaux programmes du secondaire [3]. Les notions et notations nécessaires à l'estimation de l'incertitude d'une mesure sont reportées en annexe.

Leur mise en application est présentée ici dans le cadre de la détermination du degré d'acidité d'un vinaigre, activité expérimentale proposée en licence QSE (Qualité, Sécurité, Environnement, ENFA) option laboratoire. Cette activité ne présente aucune difficulté particulière du point de vue chimique puisque les étudiants prennent un vinaigre commercial qu'ils diluent pour ensuite le doser par titrage acidobasique. La partie métrologie de la verrerie, faite en amont de la dilution et du dosage, est une partie fastidieuse qui demande de la part des étudiants beaucoup de rigueur et d'organisation.

Protocole

On procède tout d'abord à une dilution au dixième d'un vinaigre blanc (solution S de concentration C_S).

Matériel : pipette jaugée de classe A de 10 mL ; fiole jaugée de classe A de 100 mL.

La solution S est ensuite dosée par une solution d'hydroxyde de sodium commerciale (solution B) en présence de phénolphtaléine.

Matériel : pipette jaugée de classe A de 10 mL ; burette graduée de classe B de 25 mL. Produit : solution commerciale d'hydroxyde de sodium à $0,10 \pm 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

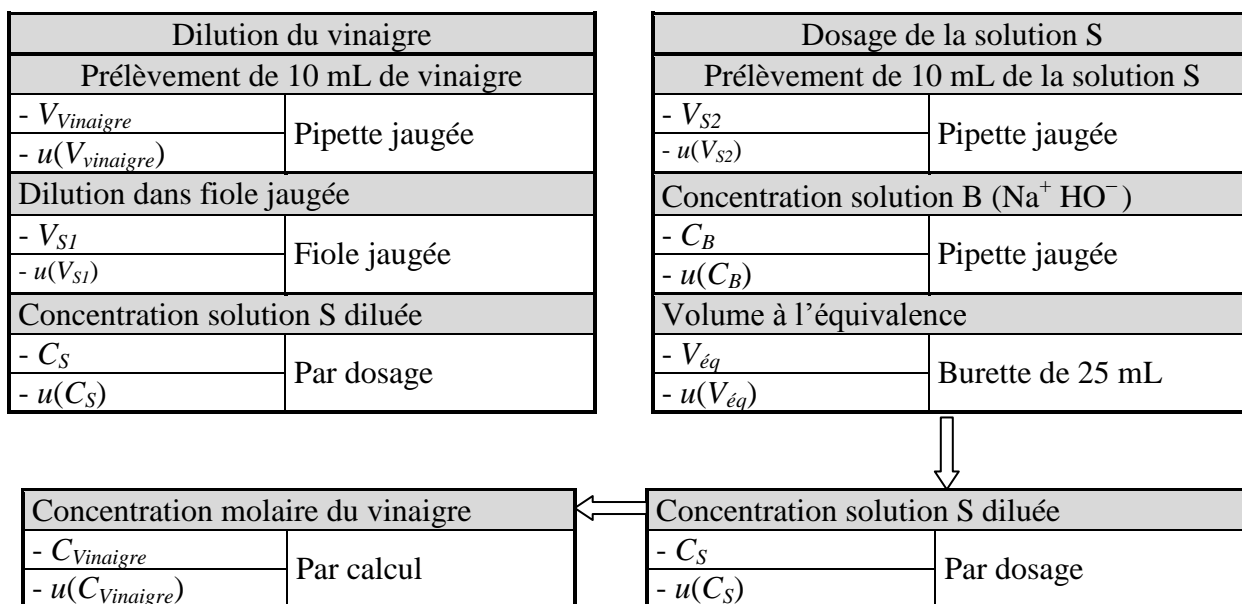
Résultats et exploitation

Pour chaque phase de la manipulation, la détermination de l'incertitude se fait en quatre étapes.

- **Étape 1** : identification du mesurande
- **Étape 2** : identification et analyse des sources d'incertitude
- **Étape 3** : quantification des composantes des sources d'incertitude
- **Étape 4** : calcul de l'incertitude composée

L'exploitation des résultats est faite à l'aide d'un tableur. Les résultats intermédiaires nécessaires aux calculs d'incertitude sont fournis à titre indicatif pour faciliter la compréhension **mais** ne sont jamais exploités avec les arrondis présentés. En effet, pour limiter le cumul des erreurs, l'arrondissement est effectué sur le résultat final en fonction de la valeur de l'incertitude. Pour les calculs intermédiaires, on gardera donc des chiffres qui peuvent être non significatifs [2].

Vision globale de la manipulation et notations adoptées



A/ Détermination de la concentration C_S par dosage

- **Étape 1** : le mesurande est la concentration C_S en acide éthanoïque de la solution diluée
- **Étape 2** : les sources d'incertitude qui affectent le mesurande sont ici
 - le volume V_{S2} de solution S prélevé **(1)** : il est soumis à trois sources majeures d'incertitude, à savoir la température **(a)**, l'incertitude donnée par le fabricant **(b)**, la lecture du volume **(c)** ;
 - le volume lu à l'équivalence V_{eq} **(2)** : il 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)**, l'incertitude sur la lecture du point à l'équivalence lors de l'emploi d'un indicateur coloré **(d)** ;
 - la concentration C_B de la solution d'hydroxyde de sodium **(3)**.

La méthode de détermination des composantes **(a)**, **(b)** et **(c)** est décrite en annexe.

□ **Étape 3** :

(1) Quantification de l'incertitude sur V_{S2} (cf annexe)

On obtient $V_{S2} = 0,00997$ L et $u(V_{S2}) = 1,57369 \times 10^{-5}$ L.

L'analyse des contributions relatives de chaque composante montre que l'influence de la température peut être négligée.

(2) Quantification de l'incertitude sur V_{eq}

(d) Incertitude sur la lecture du point à l'équivalence lors de l'emploi d'un indicateur coloré

L'emploi d'un indicateur coloré introduit une erreur lors de la détection visuelle du changement de couleur : le changement intervient avec un excès de volume versé (erreur systématique) ; dans le cas de la phénolphthaléine, des études comparatives entre dosage colorimétrique et dosage pH-métrique ont montré que le volume en excès est proche de 0,05 mL avec une incertitude à la détection visuelle de 0,03 mL [2].

Après un premier dosage rapide, un dosage précis a conduit à la valeur $V_{eq} = 13,4$ mL. On prendra donc $V_{eq} = 13,35$ mL avec $u(détection) = 0,03$ mL.

Bilan des incertitudes sur le volume à l'équivalence :

volume équivalent lu

$$V_{\text{éq}} = 0,01335 \text{ L}$$

		distribution	Valeur x	formule $u(x)$	$u(x)$	$u(x)^2$
Température (a)	$2,1 \times 10^{-4} \times \Delta T \times V_{\text{éq}}$	rectangulaire	$7,31640 \times 10^{-6}$	$\frac{x}{\sqrt{3}}$	$4,20836 \times 10^{-6}$	$1,77103 \times 10^{-11}$
Fabricant (b)	$\text{EMT} = 0,5\% \times V_{\text{total}}$	triangulaire	$1,25000 \times 10^{-4}$	$\frac{x}{\sqrt{6}}$	$5,10310 \times 10^{-5}$	$2,60417 \times 10^{-9}$
répétabilité-ajustage (c)	Résultat d'étalonnage	normale			$2,08305 \times 10^{-5}$	$4,33911 \times 10^{-10}$
détection visuelle (d)		normale			0,00003	9×10^{-10}
Variance composée $\Sigma(u^2)$						$3,95579 \times 10^{-9}$

L'incertitude-type sur le volume lu est donc $u(V_{\text{éq}}) = \sqrt{\Sigma(u^2)} = 6,28951 \times 10^{-5} \text{ L}$.

La composante prépondérante de l'incertitude est ici la composante **(b)**. L'incertitude liée à la température est négligeable.

(3) Quantification de l'incertitude sur C_B

Le fournisseur donne $C_B = (0,10 \pm 0,01) \text{ mol/L}$. On suppose la distribution statistique triangulaire.

concentration de B

$$C_B = 0,10 \text{ mol/L}$$

		distribution	valeur x	formule $u(x)$	$u(x)$
fabricant	$0,10 \pm 0,01$	triangulaire	$1,00 \times 10^{-2}$	$\frac{x}{\sqrt{6}}$	$4,08248 \times 10^{-3}$

L'incertitude-type sur la concentration de la solution B est donc $u(C_B) = 4,08248 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

□ Étape 4 :

La concentration C_S est donnée par la relation : $C_S = \frac{C_B \times V_{\text{éq}}}{V_{S2}}$.

D'après la loi de propagation des incertitudes, on a :

$$\frac{u(C_S)}{C_S} = \sqrt{\left(\frac{u(C_B)}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{S2})}{V_{S2}}\right)^2}$$

Tableau récapitulatif :

	description	valeur x	$u(x)$	$\frac{u(x)}{x}$	$\left(\frac{u(x)}{x}\right)^2$
C_B (mol/L)	concentration solution B	0,1	$4,08248 \times 10^{-3}$	$4,08248 \times 10^{-2}$	$1,66667 \times 10^{-3}$
$V_{\text{éq}}$ (L)	volume versé	0,01335	$6,28951 \times 10^{-5}$	$4,71124 \times 10^{-3}$	$2,21958 \times 10^{-5}$
V_{S2} (L)	volume prélevé solution S	0,00997	$1,57369 \times 10^{-5}$	$1,57842 \times 10^{-3}$	$2,49142 \times 10^{-6}$

Variance composée $\sum \left(\frac{u(x)}{x}\right)^2$	$1,69135 \times 10^{-3}$
--	--------------------------

L'incertitude-type sur la concentration de S est donc

$$u(C_S) = C_S \times \sqrt{\sum \left(\frac{u(x)}{x}\right)^2} = 0,13390171 \times 4,11261 \times 10^{-2} = 5,50685 \times 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

La composante prépondérante de l'incertitude est ici l'incertitude sur C_B .

B/ Détermination de la concentration C_{vinaigre}

- **Étape 1** : le mesurande dans cette partie est la concentration C_{vinaigre} du vinaigre.
- **Étape 2** : les sources d'incertitude qui affectent le mesurande sont :
 - le volume prélevé du vinaigre V_{vinaigre} (1) : il est soumis principalement à trois sources majeures d'incertitude, à savoir la température (a), l'incertitude donnée par le fabricant (b), la lecture du volume (c).
 - le volume final V_{SI} de la solution S (2) : il est soumis principalement à trois sources d'incertitude, à savoir la température (a), l'incertitude donnée par le fabricant (b), la lecture du volume (c).
 - la concentration de la solution S (3).
- **Étape 3** :

(1) Quantification de l'incertitude sur V_{vinaigre}

On utilise la même pipette jaugée qu'au A/ : $V_{\text{vinaigre}} = 0,00997 \text{ L}$ et $u(V_{\text{vinaigre}}) = 1,57369 \times 10^{-5} \text{ L}$.

(2) Quantification de l'incertitude sur V_{SI}

On obtient $V_{SI} = 0,10034 \text{ L}$ et $u(V_{SI}) = u(V_{SI}) = 1,08174 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

(3) Quantification de l'incertitude sur C_S

Voir précédemment : $C_S = 0,13390171 \text{ mol/L}$ et $u(C_S) = 5,50685 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

- **Étape 4** :

La concentration C_{vinaigre} est donnée par la relation : $C_{\text{vinaigre}} = \frac{C_S \times V_{S1}}{V_{\text{vinaigre}}}$

D'après la loi de propagation des incertitudes, on a :

$$\frac{u(C_{\text{vinaigre}})}{C_{\text{vinaigre}}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_S)}{C_S}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{S1})}{V_{S1}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{vinaigre}})}{V_{\text{vinaigre}}}\right)^2}$$

Tableau récapitulatif :

	description	valeur x	$u(x)$	$\frac{u(x)}{x}$	$\left(\frac{u(x)}{x}\right)^2$
C_S (mol/L)	concentration solution S	0,13390171	$5,50685 \times 10^{-3}$	$4,11261 \times 10^{-2}$	$1,69135 \times 10^{-3}$
V_{vinaigre} (L)	volume prélevé de vinaigre	0,00997	$1,57369 \times 10^{-5}$	$1,57842 \times 10^{-3}$	$2,49142 \times 10^{-6}$
V_{S1} (L)	volume de la solution S	0,10034	$1,08174 \times 10^{-4}$	$1,07807 \times 10^{-3}$	$1,16224 \times 10^{-6}$
Variance composée $\Sigma \left(\frac{u(x)}{x}\right)^2$					$1,69501 \times 10^{-3}$

L'incertitude-type sur la concentration du vinaigre est

$$u(C_{\text{vinaigre}}) = C_{\text{vinaigre}} \times \sqrt{\Sigma \left(\frac{u(x)}{x}\right)^2} = 1,34761255 \times 4,11705 \times 10^{-2} = 5,54818 \times 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

La composante prépondérante de l'incertitude provient de l'incertitude sur la concentration C_S .

C/ Calcul du degré d'acidité D du vinaigre

Le degré d'acidité d'un vinaigre est la masse d'acide éthanoïque en g contenu dans 100 g de vinaigre.

La masse volumique du vinaigre est de 1 020 g/L (on néglige ici l'incertitude sur cette masse volumique car nous n'avons aucune indication).

Le degré d'acidité est donc donné par la relation : $D = \frac{C_{\text{vinaigre}} \times M}{1\ 020} \times 100$ où M est la masse molaire de

CH₃COOH en g/mol.

D'après la loi de propagation des incertitudes, on a :

$$\frac{u(D)}{D} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{vinaigre}})}{C_{\text{vinaigre}}}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2}$$

L'évaluation de l'incertitude sur la masse molaire M est écrite en annexe et les valeurs de masses atomiques sont données par l'IUPAC [4] avec une distribution rectangulaire pour le calcul de l'incertitude.

Tableau récapitulatif des valeurs et incertitudes pour la détermination du degré d'acidité du vinaigre :

	description	valeur x	$u(x)$	$\frac{u(x)}{x}$	$\left(\frac{u(x)}{x}\right)^2$
M (g/mol)	masse molaire acide éthanoïque	60,05196	$9,87404 \times 10^{-4}$	$1,64425 \times 10^{-5}$	$2,70356 \times 10^{-10}$
C_{vinaigre} (mol/L)	concentration molaire du vinaigre	1,34761255	$5,54818 \times 10^{-2}$	$4,11705 \times 10^{-2}$	$1,69501 \times 10^{-3}$
Variance composée $\Sigma \left(\frac{u(x)}{x}\right)^2$					$1,69501 \times 10^{-3}$

L'incertitude-type sur le degré du vinaigre est déterminée par :

$$u(D) = D x \sqrt{\Sigma \left(\frac{u(x)}{x}\right)^2} = 4,11705 \times 10^{-2} \times 7,93399752 \times 4,11705 \times 10^{-2} = 3,26646 \times 10^{-1}$$

La composante de l'incertitude liée à l'incertitude sur la masse molaire de l'acide acétique est négligeable.

Le résultat final est donc : $D = (7,93 \pm 0,66)^\circ$ avec $k = 2$.

Conclusion

La prise en compte et la quantification de toutes les composantes de l'incertitude liées à ce dosage ont permis de repérer les composantes négligeables : l'incertitude liée à une masse molaire peut être négligée dès lors que sa valeur numérique est donnée avec suffisamment de chiffres significatifs ; l'incertitude liée à la température peut être négligée tant que ΔT reste faible.

Le degré d'acidité du vinaigre blanc dosé est $D = (7,93 \pm 0,66)^\circ$ avec $k = 2$. Pour être commercialisé, la législation française impose que D soit supérieur à 6° [5]. L'intervalle d'incertitude obtenu est $[7,27 ; 8,59]$ avec un niveau de confiance de 95%. On peut donc déclarer que ce vinaigre est commercialisable.

Références

- [1] http://eduscol.education.fr/ressources_physique-chimie_lycee (rubrique « nombres, mesures et incertitudes »). Consulté le 10/02/2013.
- [2] Guide ERACHEM/CITAC. Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques. http://www.lne.fr/publications/eurachem_guide_incertainite_fr.pdf. Consulté le 10/02/2013.
- [3] Programme de l'enseignement spécifique et de spécialité de physique-chimie. Classe terminale de la série scientifique http://cache.media.education.gouv.fr/file/special_8_men/99/0/physique_chimie_S_195990.pdf. Consulté le 10/02/2013.
- [4] Michael E. Wieser and Tyler B. Coplen. 2010. Atomic weights of the elements 2009. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 83, No. 2, pp. 359–396, 2011.
- [5] Décret n° 88-1207 du 30 décembre 1988 portant application de la loi du 1er août 1905 modifiée sur les fraudes et falsifications en matière de produits ou de services en ce qui concerne les vinaigres. (Journal Officiel du 31 décembre 1988).

Les auteurs

Christine Ducamp,

Maître de Conférences chimie et didactique de la chimie

UMR CNRS 5174 "Evolution et Diversité Biologique",

Université de Toulouse - E N F A, 2 route de Narbonne B.P. 22687, 31326

Castanet Tolosan Cedex

christine.ducamp@educagri.fr

Isabelle Hallery, professeur agrégé de chimie à l'université Toulouse 3.

118, route de Narbonne

31062 Toulouse Cedex 9

isabelle.hallery@univ-tlse3.fr

Frédéric MARCHAL

Maître de conférences

UMR 50213 Laboratoire PLAsma et Conversion d'Energie (LAPLACE)

118, route de Narbonne

31062 Toulouse Cedex 9

marchal@laplace.univ-tlse.fr

ANNEXE

ESTIMATION DE L'INCERTITUDE D'UNE MESURE

Partie 1 : 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 qui permettent d'obtenir une valeur de 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

$$\left(\bar{x} = \sum_1^N \frac{x_i}{N} \right).$$

Conditions de reproductibilité : les différents mesurages de X ne sont pas réalisés dans des conditions de répétabilité. Une ou moins 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 reporté sur la Figure 1 :

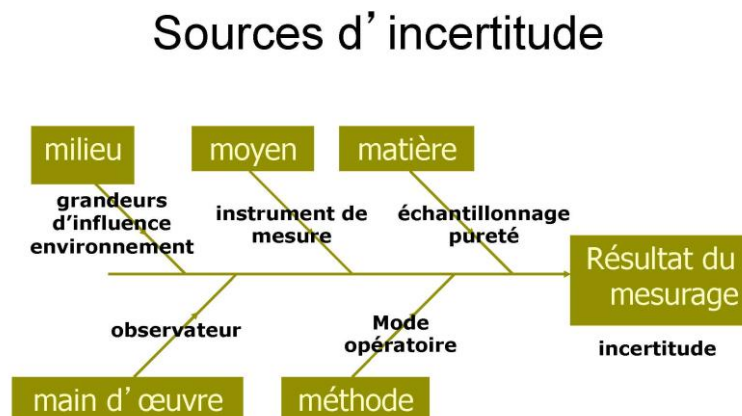


Figure 1 : Diagramme des causes et des effets

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.

Evaluation de type A de l'incertitude

On estime $u(x)$ en considérant une distribution gaussienne des résultats (distribution normale) représentée figure 2.

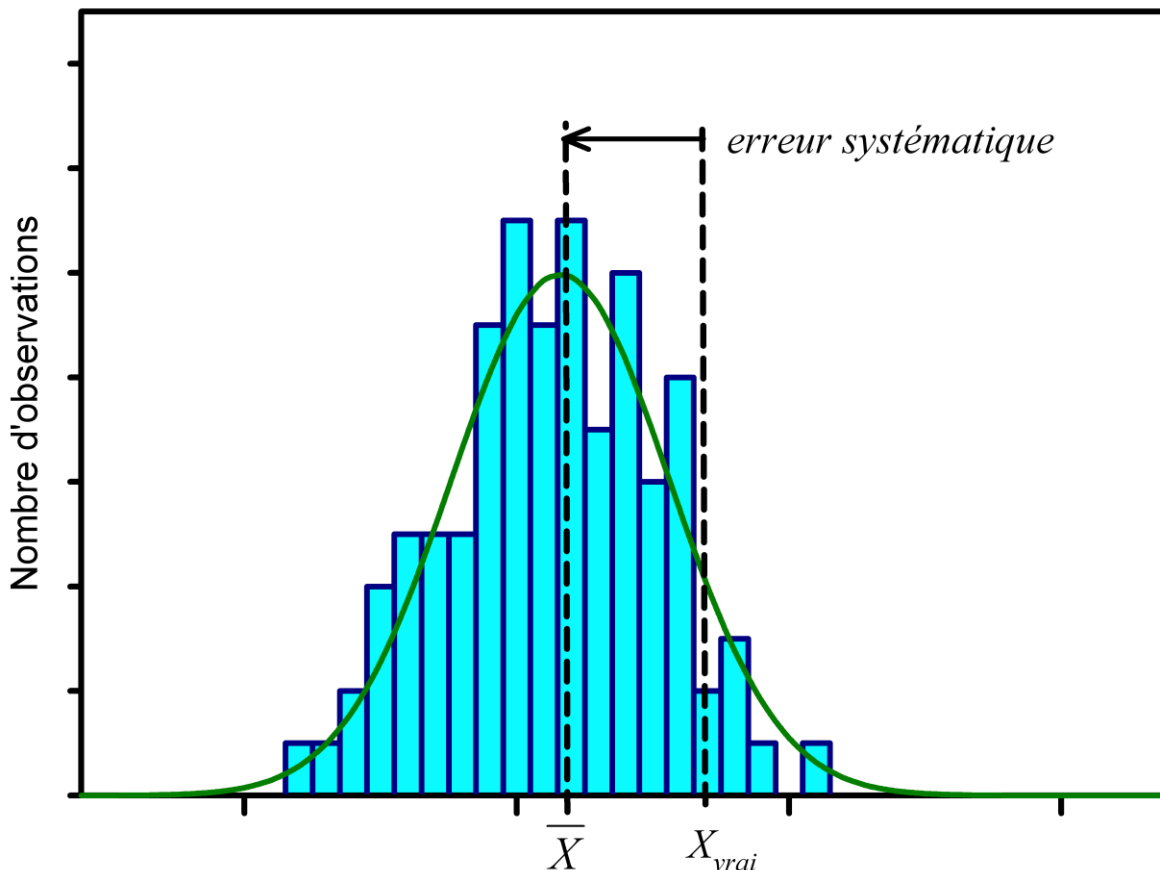


Figure 2 : Représentation de la fréquence des résultats d'une mesure selon une distribution gaussienne.

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

estimation de l'écart-type de la distribution des moyennes: $\sigma(\bar{x}) = \frac{\sigma(x)}{\sqrt{N}}$. 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 : $X = \bar{x} \pm \frac{\sigma(x)}{\sqrt{N}}$ (niveau de confiance : 68 %) ou $X = \bar{x} \pm 2 \cdot \frac{\sigma(x)}{\sqrt{N}}$ (niveau de confiance : 95 %).

Si N est petit, l'estimation de l'écart-type devient imprécise. On peut corriger sa valeur par un coefficient multiplicatif supérieur à 1, appelé « **coefficient de Student** », qui dépend de N et du niveau de confiance.

Niveau de confiance : 68 % : $X = \bar{x} \pm t \cdot \frac{\sigma(x)}{\sqrt{N}}$ avec $t = 1,32$ pour $N = 3$, $t = 1,14$ pour $N = 5$.

Niveau de confiance : 95 % : $X = \bar{x} \pm 2 t \cdot \frac{\sigma(x)}{\sqrt{N}}$ avec $t = 4,30$ pour $N = 3$, $t = 2,78$ pour $N = 5$.

Loi de propagation : si le mesurande X s'exprime en fonction des mesurandes Y, Z , alors on a dans le cas

où les erreurs sont considérées comme « petites » devant les valeurs des grandeurs : $u(x)^2$

$= \left[\frac{\partial f}{\partial y} \right]^2 u(y)^2 + \left[\frac{\partial f}{\partial z} \right]^2 u(z)^2 + \dots$ où $u(x), u(y), u(z) \dots$ sont les écart-type sur les valeurs $x, y, z \dots$, des

mesurandes $X, Y, Z \dots$

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 : $\left(\frac{u(x)}{x} \right)^2 = \left(a \frac{u(y)}{y} \right)^2 + \left(b \frac{u(z)}{z} \right)^2$

Evaluation 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.

Partie 2 : Evaluation de l'incertitude sur la masse molaire de l'acide acétique

Les valeurs de masses atomiques sont données par L'IUPAC [6] avec une distribution rectangulaire pour le calcul de l'incertitude.

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

	masse atomique	distribution	valeur 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 CH₃COOH (g/mol)	60,05196				$u(M) = \sqrt{\Sigma(u^2)}$ $9,87404 \times 10^{-4}$	$\Sigma(u^2)$ $9,74967 \times 10^{-7}$

Partie 3 : évaluation de l'incertitude liée à l'utilisation d'une burette graduée ou d'une pipette jaugée

Le volume lu à l'équivalence V_{eq} 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)**, 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-dessous. 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 :

$$\Delta V(T) = 2,1 \times 10^{-4} \times \Delta T \times V \text{ où } 2,1 \times 10^{-4} \text{ est le coefficient de dilatation de l'eau.}$$

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 [7]. Dans notre expérience : température minimale = 15,6 °C ; température maximale = 20,8 °C ; $\Delta T = 2,6$ °C

Remarque : Quand on ne dispose pas de thermomètre affichant les températures maximale et minimale, on prend $\Delta T = 4^\circ \text{C}$ en considérant que la température est comprise entre 16°C et 24°C (Norme AFNOR : la température d'un laboratoire est de $(20,0 \pm 4,0)^\circ \text{C}$).

(b) L'incertitude donnée par le fabricant :

Type 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 $x = \text{EMT}$

(c) L'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 : $N = 5$; $V = 25 \text{ mL}$;

Balance utilisée : Jeulin réf. 701243.

Résultats obtenus

Essai	Masse verrerie (g)	Masse verrerie + eau (g)	T ($^\circ \text{C}$)	ρ_{eau} à 20°C [8](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**

Références

- [1] Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., *Chimie analytique*, **1997**, p. 11-68.
- [2] Bally F.X, Berroir J.M, *Bulletin de l'union des professeurs de physique et de chimie*, **2010**, *104*, p. 995-1019.
- [3] Marchal F., Rabier P., *Bulletin de l'union des professeurs de physique et de chimie*, **2011**, *105*, p. 719-734.
- [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] Michael E. Wieser and Tyler B. Coplen. 2010. Atomic weights of the elements 2009. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 83, No. 2, pp. 359–396, 2011.

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

[8] Variation de ρ_{eau} avec la température T , fournie avec le certificat d'étalonnage de la verrerie :

$$\rho_{\text{eau}} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 + a_5 T^5 \text{ avec } T \text{ en } ^\circ\text{C} \text{ et}$$

$$a_0 = +999,8395639 ; \quad a_1 = -6,7978299989 \cdot 10^{-2} ; \quad a_2 = -9,106025564 \cdot 10^{-3} ; \quad a_3 = +1,005272999 \cdot 10^{-4} ; \quad a_4 = -1,126713526 \cdot 10^{-6} ; \quad a_5 = +6,591795606 \cdot 10^{-9} .$$