Traitement statistique des mesures expérimentales

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 nécessairement inconnue.

Il existe deux types d'**erreurs** :

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

La valeur numérique issue d'un mesurage doit donc être associée à une indication d'incertitude prenant en compte les erreurs de mesurage. On assortit généralement cette incertitude d'un niveau de confiance.

Expl : *Un laboratoire d'analyses à qui l'on demande d'estimer la concentration d'un marqueur biologique dans un échantillon de sang est incapable d'accéder à la valeur vraie de cette concentration. Les mesures qu'il va faire vont seulement lui permettre d'estimer cette concentration. Il fournit donc cette valeur avec une incertitude correspondant à un intervalle dans lequel la valeur vraie a 95 % de chances de se trouver.*

2. Présentation d'un résultat

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

$$\boxed{X = x \pm \Delta X \quad \text{(en unité de X)}}$$

Avec :

- X : **Résultat annoncé pour la mesure**
- x : **Valeur numérique obtenu par mesurage**
- ΔX : **Incertitude de la mesure** (estimation de la plage de valeurs qui contient vraisemblablement la **valeur vraie**).

Expl : *Si le résultat final donné pour la mesure de la conductance d'une solution est : $G = (7{,}63 \pm 0{,}02).10^{-2}$ S, cela signifie que :*

- *La valeur issue du mesurage est $7{,}63.10^{-2}$ S,*
- *La conductance vraie est vraisemblablement comprise entre $7{,}61.10^{-2}$ S et $7{,}65.10^{-2}$ S.*

Seuil de confiance :
Plus on fournit un intervalle d'incertitude large autour de la valeur issue du mesurage, plus on a de chance que la valeur vraie s'y trouve. 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.

Objectifs :

- Donner le meilleur estimateur x de la valeur vraie
- Déterminer l'incertitude ΔX associée à un seuil de confiance donné.

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

Hypothèses de travail :

- N mesures indépendantes de la même grandeur X ont été effectuées.
- Conditions expérimentales assurant la reproductibilité de l'opération de mesure.
- Absence d'erreur systématique.

Les études statistiques montrent que :

- Le meilleur estimateur de la valeur vraie est la **moyenne** des valeurs x_i obtenues $\{x_1, x_2, \ldots, x_N\}$:

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

- L'incertitude de la mesure ΔX est liée à l'écart-type de la série de valeurs et au nombre de valeurs :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \bar{x}\right)^2}{N-1}} \quad \rightarrow \quad \Delta X = t\frac{s}{\sqrt{N}}$$ (avec t, coefficient de Student)

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

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

Plus on veut être sûr que l'intervalle proposé contienne la valeur vraie, plus cet intervalle doit être large ($t_{99\%} > t_{95\%}$).

Exercice :

On effectue le titrage par colorimétrie d'un volume V_0 = 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration inconnue c_0 par une soude de concentration $c = 2{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}.
Les valeurs obtenues pour c_0 par chacun des sept élèves sont consignées dans le tableau ci-dessous :

Elève n°	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
c_0 (mol.L^{-1})	*$3{,}42.10^{-2}$*	*$3{,}40.10^{-2}$*	*$3{,}48.10^{-2}$*	*$3{,}38.10^{-2}$*	*$3{,}50.10^{-2}$*	*$3{,}34.10^{-2}$*	*$3{,}52.10^{-2}$*

Quel est le résultat de la mesure de la concentration c_0 par cette classe, pour un seuil de confiance de 95 % ?

Rq : Une attention particulière sera apportée au nombre de chiffres significatifs donnés dans le résultat.
Répondre $c_0 = 3{,}42569.10^{-2}$ mol.L^{-1} ± 1.10^{-2} mol.L^{-1} n'a pas de sens. En effet, la concentration est, avec 95 % de chances, comprise entre $2{,}42569.10^{-2}$ et $4{,}42569.10^{-2}$ mol.L^{-1} : l'extrême précision donnée à la valeur moyenne est donc sans rapport avec la grande incertitude que nous avons sur cette valeur.

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

Quand l'expérimentateur ne dispose que d'une unique valeur, il lui est impossible de réaliser un traitement statistique. 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 :

- Le constructeur fournit l'incertitude-type (rare). Dans ce cas, on utilise directement la valeur fournie.
- Le constructeur indique une précision pour l'instrument sous la forme ± Δx. Dans ce cas, on prendra pour incertitude-type :

$$s_{instru} = \frac{\Delta x}{\sqrt{3}}$$

- Si l'instrument est gradué (burette graduée, éprouvette, vernier, …),

$$s_{lecture} = \frac{1.graduation}{\sqrt{12}}$$

<u>Expl :</u> Dans le cadre d'un titrage utilisant une burette graduée, il est possible de tenir compte de deux incertitudes :

- *La première due au constructeur : si la burette utilisée indique « ± 0,05 mL », cela signifie qu'il existe une imprécision sur l'indication de volume. Dans ce cas, l'incertitude due à la verrerie sera :*

$$s_{instru} = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,03mL$$

- *La seconde due à l'expérimentateur qui doit lire des volumes sur la burette. Il fait plusieurs lectures (réglage du zéro, lecture du volume, …) ce qui augmente l'imprécision globale. On utilise alors généralement les graduations pour estimer cette erreur : si la burette est graduée tous les 0,1 mL, l'incertitude due à la lecture sera :*

$$s_{lecture} = \frac{0,1}{\sqrt{12}} = 0,03mL$$

4.2. Incertitude due à la méthode

Evaluer **l'incertitude due à la méthode utilisée** (colorimétrie, spectrophotométrie…) demande de réfléchir à son degré de précision.

Par exemple, pour un titrage colorimétrique, l'équivalence est repérée à la goutte près. Le volume d'une goutte étant d'environ de 1/20 mL (soit 0,05 mL), l'incertitude de méthode sera :

$$s_{méthode} = 0,05\ mL.$$

4.3. Incertitude type ΔX

Pour une mesure donnée, l'incertitude-type sera évaluée en composant les différentes incertitudes selon la formule suivante :

$$s_{type} = \sqrt{\sum_{\text{toutes les incertitudes}} s_i^2}$$

<u>Expl :</u> Dans le cas du titrage précédent, si le volume équivalent est de 17,1 mL, l'incertitude doit prendre en compte la précision de la verrerie, la précision de la lecture faite par l'observateur sur la burette et l'incertitude de méthode (ici, à la goutte près).
L'incertitude-type associé à la valeur de la mesure est :

$$s_{type} = \sqrt{s_{lecture}^2 + s_{instru}^2 + s_{méthode}^2} = 0,066mL$$

majorée à 0,07 mL en ne gardant qu'un seul chiffre significatif.

Le résultat de la mesure est alors : $\boxed{V_{eq} = 17,1 \pm 0,07\ mL}$

<u>Remarque</u> : Il n'a pas été tenu compte ici du problème de la précision des prélèvements lors de l'introduction des réactifs dans le bécher, … Il serait donc plus sûr de répondre :

$$\boxed{V_{eq} = 17,1 \pm 0,1\ mL}$$

5. 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 de l'espèce à doser. Il faut donc pouvoir déterminer l'incertitude sur la concentration connaissant celle sur le volume équivalent.
On est alors dans une situation de **propagation des incertitudes**.

Cadre de l'étude :

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

Cas d'une somme ou d'une différence

Supposons que : A = B + C - D**.**

L'incertitude sur a s'exprime alors :

$$\Delta A = \sqrt{(\Delta B)^2 + (\Delta C)^2 + (\Delta D)^2}$$

Cas d'un produit ou d'un quotient

Supposons que : $A = \frac{B \cdot C}{D}$.

L'incertitude sur a s'exprime alors :

$$\frac{\Delta A}{a} = \sqrt{(\frac{\Delta B}{b})^2 + (\frac{\Delta C}{c})^2 + (\frac{\Delta D}{d})^2}$$

Exemple : *On réalise le titrage de V_0 = 10,0 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (concentration C_0) par une solution de soude à la concentration C = 0,050 mol.L^{-1}. L'expérience donne un volume équivalent V_{eq} de 17,1 mL.*

On donne les incertitudes suivantes pour les différentes grandeurs :

- *Incertitude sur le **volume équivalent** (voir partie précédente) : ΔV_{eq} = 0,01 mL.*
- *Incertitude sur le **volume d'acide chlorhydrique introduit dans le bécher** : doit tenir compte de la précision de la pipette jaugée utilisée et de l'habileté de l'expérimentateur à l'utiliser précisément : ΔV_0 = 0,05 mL*
- *Incertitude sur la **concentration de la solution de soude** utilisée : cette solution a été fraîchement préparée par pesée d'hydroxyde de sodium solide (NaOH) puis dilution dans une fiole jaugée de 100 mL. Cette incertitude doit tenir compte de la précision de la balance, de celle de l'utilisateur, de celle de la fiole jaugée, … On prendra ici, Δc = 0,001 mol.L^{-1}.*

Pour ce titrage, la relation à l'équivalence est :

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

L'application de la formule donne :

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

L'incertitude-type sur c_0 se calcule donc par propagation des incertitudes :

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

$$\Delta c_0 = 3{,}42.10^{-2}\sqrt{\left(\frac{0{,}001}{0{,}050}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{17{,}1}\right)^2 + \left(\frac{0{,}05}{10}\right)^2}$$

$$\Delta c_0 = 7{,}4.10^{-4}\, mol.L^{-1}$$

$$\Delta c_0 = 0{,}074.10^{-2}\, mol.L^{-1}$$

Cette valeur est majorée à 0,1.10^{-2} mol.L^{-1} en ne gardant qu'un seul chiffre significatif. D'où :

c_0 = (3,4 ± 0,1) .10^{-2} mol.L^{-1}.

Remarque *: L'incertitude ainsi obtenue correspond à un intervalle de confiance de 68 %. Pour atteindre une confiance de 95 %, il faut multiplier l'incertitude par 2, soit :*

c_0 = (3,4 ± 0,2) .10^{-2} mol.L^{-1}.