

Présentation d'un résultat expérimental

-Incertitudes-

La mesure en physique-chimie, est une procédure expérimentale qui conduit à attribuer un ensemble de valeurs numériques à une grandeur. Cependant, la mesure parfaite donnant la valeur *vraie* de la grandeur n'existe pas, ainsi mesurer une grandeur n'est pas simplement rechercher la valeur de cette grandeur mais aussi lui associer une incertitude afin de pouvoir qualifier la qualité de la mesure. Cette incertitude est associée aux fluctuations de mesures qui peuvent être dues à l'instrument de mesure, à l'opérateur ou à la variabilité de la grandeur mesurée.

1 Variabilité d'une mesure



FIGURE 1 – Représentation de l'incertitude de mesure

Prenons le cas de la figure 1 les étoiles représentent les différentes mesures de la valeur vraie (point rouge). Si, comme sur la figure 1a), la valeur vraie est connue, alors il est très simple d'estimer la précision de la mesure. Malheureusement l'expérimentateur de physique-chimie se situe plutôt dans le cas de la figure 1b) et cherche une estimation de la position du point rouge à l'aide des mesures effectuées. La connaissance de la précision de cette estimation est cruciale pour valider ou invalider la modélisation d'un phénomène physique.

Exemple : Une table mesure 2,03 m, si en la mesurant avec une règle graduée au millimètre vous obtenez 2,02 m votre mesure est correcte, la différence entre la vraie valeur et ce que vous mesurez est due au manque de précision de votre règle. Néanmoins, à aucun moment vous ne savez que votre table mesure 2,03 m ; vous n'avez accès qu'à votre mesure. Vous concluez donc que la table mesure 2.03 m ± 1 mm.

De manière générale, en physique la *vraie valeur* d'une grandeur n'est jamais accessible puisque les appareils de mesure sont toujours limités en précision. Le but est alors de donner une estimation de la *vraie valeur* en donnant la valeur mesurée et la précision de la mesure sous la forme $x \pm \Delta x$ où Δx est la précision de la mesure.

Le but de ce qui suit est d'évaluer Δx par différents moyens.

1.1 Le vocabulaire

L'incertitude de façon générale est une indication de la dispersion de l'ensemble des mesures possibles.

L'incertitude absolue Δx s'exprime dans les unités de la grandeur mesurée.

Exemple : Les physiciens américains Dumond et Cohen ont proposé au début des années 1950 plusieurs valeurs expérimentales pour la vitesse de la lumière. En 1953, ils proposent $c = (299792,9 \pm 0,8) \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$

L'incertitude relative $\frac{\Delta x}{x}$ représente l'importance de l'erreur par rapport à la grandeur mesurée. L'incertitude relative n'a pas d'unités et s'exprime en général en % ($100\Delta x/x$).

Exemple : La mesure de la vitesse de la lumière exprimée par $c = (299792,9 \pm 0,8) \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ correspond à une incertitude relative $\Delta c/c = 3 \cdot 10^{-6} = 0,0003\%$

L'incertitude relative est une manière commode de chiffrer la précision d'une mesure (notion définie ci-dessous). Dans le langage scientifique, une mesure de fréquence est dite très précise car mesurée avec une incertitude relative meilleure que 0,0001 %. Par contre la mesure d'un paramètre physiologique ne peut être difficilement apprécié à mieux que quelques dizaines de % du fait de la variabilité rencontrée chez les êtres vivants.

On parle **d'incertitude-type** lorsque l'incertitude est évaluée à l'aide d'un écart-type, on la note alors $\Delta x = u(x)$.

1.2 Donner un résultat expérimental

★ Mise en forme du résultat de la mesure ♥

Le but de l'ensemble du processus d'évaluation de l'incertitude de mesure est de mettre le résultat sous la forme :

$$x \pm \Delta x$$

La valeur vraie se situe avec une forte probabilité dans l'intervalle $[x - \Delta x; x + \Delta x]$.

La figure 1.2 illustre bien l'idée que l'incertitude-type est statistique : La majorité des mesures potentielles sont dans l'intervalle $[x - u(x); x + u(x)]$ mais certaines mesures (pourcentage faible) peuvent être en dehors.

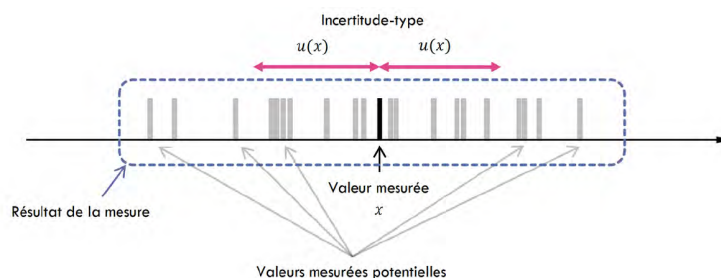


FIGURE 2 – Dispersion des mesures potentielles, valeur mesurée et incertitude-type

2 Les différents types d'incertitudes

Dans le programme de CPGE, nous n'évaluons que des incertitudes-types.

★ Évaluer l'incertitude

Il existe deux méthodes d'évaluation de l'incertitude :

- **Incertainde de type A** : on cherche à caractériser la distribution de probabilité des valeurs de x , cela passe entre autre par l'évaluation de l'écart-type de la série de mesures. Ceci passe par une étude statistique (répétition d'expériences).
- **Incertainde de type B** : on cherche à estimer directement une valeur pour l'incertainde-type u , en fonction de la précision ou du calibre des appareils de mesure et des conditions expérimentales.

On notera que dans le cas de l'incertainde de type B, il faudra se référer au manuel d'utilisation lorsqu'on utilisera du matériel électronique.

2.1 Incertainde de type A

L'incertainde associée est une incertainde de répétabilité dite de type A. Une incertainde de type A est évaluée par des méthodes statistiques qui mettent en jeu la moyenne et l'écart-type. Elle est issue de l'exploitation d'un nombre important N de mesures qu'on appelle ici **observations**.

Le résultat de la mesure, ou **valeur mesurée** est la moyenne des observations :

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

avec x_i l'observation i .

On note σ l'écart-type de la distribution qui se met sous la forme :

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

Finalement, **l'incertitude-type associée à la moyenne** se met sous la forme :

$$u(\bar{x}) = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

Exemple de script Python

```
import numpy as np # pour les maths

#Ecriture des observations dans un tableau

obs = np.array([0.401, 0.400,0.401,0.387,0.254])

# Dtermination de la moyenne et de l'cart-type :
m = np.mean(obs)
sigma = np.std(obs,ddof=1)

#Calcul de l'incertitude sur la moyenne :
u = sigma/np.sqrt(len(obs))

#Affichage des rsultats
print('x='+str(m))
print('u='+str(u))
```

On obtient ici : $\bar{x} = 0,369$ et $u(\bar{x}) = 0,029$ Le nombre de chiffres significatifs de x n'a aucun sens physique. On le choisit de manière à faciliter la lecture en s'arrangeant pour que le dernier chiffre de la valeur mesurée ait la même position que le dernier chiffre de l'incertitude.

★ Chiffres significatifs ♡

Le nombre de chiffres significatifs indique la précision d'une mesure physique. Il s'agit des chiffres connus avec certitude ou compris dans un intervalle d'incertitude. La précision (ou l'incertitude) avec laquelle on connaît la valeur d'une grandeur dépend du mesurage (ensemble d'opérations ayant pour but de déterminer la valeur d'une grandeur).

Exemple : 12,43 possède 4 chiffres significatifs et signifie $12,43 \pm 0,01$

0.0520 possède lui 3 chiffres significatifs et peut s'écrire $5,20 \times 10^{-2}$ ou encore $52,0 \times 10^{-3}$.

2.2 Incertitude de type B

Lors d'une mesure unique, l'évaluation de σ comme précédemment mentionné n'est pas possible, nous allons donc utiliser la précision de l'appareil de mesure, la façon dont il est utilisé et la qualité du mesurage. Il s'agit d'une évaluation **empirique**.

L'évaluation de celle-ci nécessite de rechercher toutes les sources d'erreur et d'évaluer l'incertitude associée à chaque source, elle repose en partie sur le jugement de l'expérimentatrice et de l'expérimentateur. L'évaluation possède donc une part d'arbitraire qui doit être justifiée.

En pratique on définit un intervalle $[m - \Delta, m + \Delta]$ au sein duquel on est raisonnablement certain que le résultat de la mesure se trouve, et on en déduit l'écart-type $u = \frac{\Delta}{\sqrt{3}}$. Δ est appelée demi-étendue. Quelques cas particuliers :

- Lecture sur une échelle graduée : $u = \frac{1/2 \text{ graduation}}{\sqrt{3}}$
- Appareil numérique (voir notices des appareils) : $u = \frac{\text{tolerance} + \text{ndigits}}{\sqrt{3}}$

Exemple : Cas du voltmètre, Un voltmètre numérique porte l'indication suivante pour la *précision* de la mesure d'une tension constante, $U : 0,2\% + 2UL$. La tension affichée est $U = 6,87 \text{ V}$ et l'unité de lecture est 0,01.

La demi-étendue $\Delta = 0,2\% \times 6,87 + 2 \times 0,01 \text{ V}$

3 Incertitudes-types composées

Lors d'un mesurage, la détermination de l'erreur de mesure nécessite de prendre en compte les deux composantes précédentes.

4 Composition des incertitudes de type A et B

Les choses se compliquent souvent car le résultat attendu implique le mesurage de plusieurs grandeurs reliées par une expression mathématiques :

$$X = f(Y, Z, h, t, g...)$$

Il est alors possible de calculer la *propagation des incertitudes* de façon littérale ou simulée (méthode de Monte-Carlo).

4.1 Calcul littéral Propagation des incertitudes

4.1.1 Cas de la division et de la multiplication

Il existe plusieurs options possible mais la plus utile pour nous cette année est l'incertitude logarithmique. Si l'on multiplie (ou divise) deux termes dont on connaît l'incertitude $a = b \times c^\gamma$, alors l'incertitude du résultat se calcule grâce à la formule :

$$\frac{u_a}{|a|} = \frac{u_b}{|b|} + |\gamma| \frac{u_c}{|c|} \quad (1)$$

Le rapport $\frac{u_a}{|a|}$ est appelé incertitude relative.

Remarque : Ces deux expressions de l'incertitude constituent en réalité une surestimation de l'incertitude.

On utilise aussi la formule de Propagation des erreurs quadratique : si $a = \prod_i y_i$ alors

$$\frac{u_a}{|a|} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{u y_i}{y_i} \right)^2}$$

4.1.2 Quelques autres cas caractéristiques

Dans les exemples qui suivent, λ , a et b sont parfaitement connus :

$$\text{Si } X = Y + \lambda \rightarrow u(X) = u(Y)$$

$$\text{Si } X = \lambda Y \rightarrow u(X) = \lambda u(Y)$$

$$\text{Si } X = Y + Z \rightarrow u(X) = \sqrt{u^2(Y) + u^2(Z)}$$

4.2 Méthode de Monte Carlo

Pour obtenir l'incertitude-type associée à $X = f(Y, Z)$, on peut utiliser un système de simulations. En effet, connaissant $u(Y)$ et $u(Z)$, on peut simuler aléatoirement N mesures (Y_i, Z_i) de Y et Z situées dans les intervalles $[Y - u(Y), Y + u(Y)]$ et $[Z - u(Z), Z + u(Z)]$.

On calcule ensuite la valeur $X_i = f(Y_i, Z_i)$ correspondante.

Il ne reste plus qu'à calculer la moyenne et l'écart-type σ de la distribution des X_i . Ainsi $u(X) = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$.



Code Python : Pour les tirages aléatoire, nous avons besoin de la bibliothèque random de numpy.

La fonction *normal* de cette bibliothèque permet de générer des tirages aléatoires correspondant à une loi normale de probabilité.

Il faut aussi définir la fonction *f* citée précédemment et déclarer les incertitudes-types.

```
import numpy as np # pour les maths
import numpy.random as rd
import matplotlib.pyplot as plt # pour les courbes

#Definition d'une fonction X = Y*Z
def f(Y,Z) :
    return Y*Z

#Nombre de simulations

N=10000

# Donnes
Y = 21
Z = 29.7
uy = 0.029
uz = 0.029

#Tirages aleatoires

Ysim = rd.normal(Y,uy,N)
Zsim = rd.normal(Z,uz,N)

#Observations simules

Xsim = f(Ysim,Zsim)

m = np.mean(Xsim)
sigma = np.std(Xsim,ddof=1)

#Observation des donnees simulees
plt.figure(dpi=200)
plt.hist(Xsim,bins='rice')
plt.show()
```

5 Comparaison de deux valeurs

5.1 L'écart normalisé

Lorsque l'on réalise plusieurs mesures, il arrive que certaines puissent sembler éloignées des autres et rapidement qualifiées par l'expérimentateur *d'aberrantes*. Afin de se donner un critère objectif de comparaison de mesure on utilise **l'écart normalisé**.

Soient $x_1, u(x_1)$ une première mesure et $x_2, u(x_2)$ une seconde, alors l'écart normalisé s'écrit :

$$z = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{u^2(x_1) + u^2(x_2)}}$$

si $z \leq 2$ alors les mesures sont considérées comme compatibles, si $z > 2$ les résultats sont incompatibles.

Note : 2 est une limite arbitraire d'origine historique que l'on retrouve dans de nombreuses disciplines scientifiques.

Cause de l'incompatibilité

- Grosses fluctuations
- Problème expérimental
- Incertitude-type sous estimée

Dans tous les cas, il est bon de refaire la mesure.

5.2 Écart normalisé par rapport à une valeur de référence

Dans certain cas, l'expérimentateur dispose d'une valeur de référence noté x_{ref} . Il peut s'agir d'une mesure sur laquelle l'incertitude est négligeable, ou d'une valeur calculée à partir d'un modèle. L'expression de l'écart normalisé se simplifie alors :

$$z = \frac{|x_1 - x_{ref}|}{u(x_1)}$$

Le même critère est employé pour la compatibilité : si $z \leq 2$ alors les mesures sont considérées comme compatibles, si $z > 2$ les résultats sont incompatibles.

Cas d'un modèle affine Pour vérifier si un modèle affine est compatible avec l'expérience, on réalise une série de mesure x_i ; $u(x_i)$ en faisant varier un paramètre expérimental. Pour chaque x_i , on calcule la valeur prédite par le modèle noté x_{mod_i} .

On considère que le modèle est vérifié si pour chaque point :

$$-2 \leq z_i = \frac{x_i - x_{mod_i}}{u(x_i)} \leq 2$$

5.3 La régression linéaire

5.3.1 Principe

On considère qu'on a mesuré N points (x_i, y_i) associés à des grandeurs X et Y et on suppose qu'il existe une relation affine entre les grandeurs du type

$$Y = aX + b$$

a est la pente et b est l'ordonnée à l'origine.

Pour qu'une régression linéaire donne de bons résultats, il faut placer en abscisse la grandeur sur laquelle les incertitudes relatives sont les plus faibles.

On simule donc un grand nombre de nouvelles données expérimentales sur la base des valeurs effectivement mesurées, en y ajoutant une valeur aléatoire ayant les caractéristiques de l'incertitude-type évaluée. À chaque fois on calcule la pente et l'ordonnée à l'origine. On obtient donc une collection de pentes, et une collection d'ordonnées à l'origine.

L'écart-type expérimental des pentes est une estimation de leur incertitude-type, et de même pour les ordonnées à l'origine

5.3.2 Code python associé

```
# Donnees
X = np.array([0,5,10,15,20])
ux = np.array([0.14,0.16,0.14,0.18,0.14]) #incertitudes

Y = np.array([0,5,10,15,20])
uy = np.array([0.0083,0.054,0.043,0.084,0.026])
```

```

# nombre de simulations
N = 1000
##Principe : rd.normal(X,ux) gnre un tableau de la taille des arguments
##Chaque valeur est un tirage normal dont la valeur moyenne est X et l'cart type ux
## Pour chaque tirage Xsim, Ysim on calcule l'ordonne l'origine et la pente obtenue sous la
    forme Y= a*X + b
## On ralise ensuite une moyenne des pentes et de l'ordonne l'origine sur tous les
## tirage pour en dduire la meilleure rgression linaire qui prends en compte les incertitudes
asim = []
bsim = []
for i in range(N):
    Xsim = rd.normal(X,ux)
    Ysim = rd.normal(Y,uy)
    p = np.polyfit(Xsim,Ysim,1) #polynome de degrs 1 = fonction affine
    asim.append(p[0])
    bsim.append(p[1])
ma,ua = np.mean(asim), np.std(asim,ddof=1)
mb,ub = np.mean(bsim), np.std(bsim,ddof=1)

print("a=",ma)
print("ua=",ua)
print("b=",mb)
print("ub",ub)

```

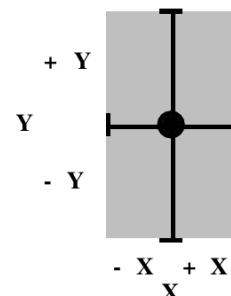
6 Application au dépouillement de résultats graphiques

Il est courant d'étudier graphiquement une propriété en fonction d'un paramètre pour en déduire ou vérifier une loi (linéaire par exemple).

Les rectangles d'incertitudes (ou barres d'erreurs) doivent être portés sur le graphe pour juger de la validité de l'interprétation.

Soit un point expérimental défini par les coordonnées :

- x est affecté de l'incertitude $\pm u(x)$ (X sur la figure)
- y est affecté de l'incertitude $\pm u(y)$ (Y sur la figure)



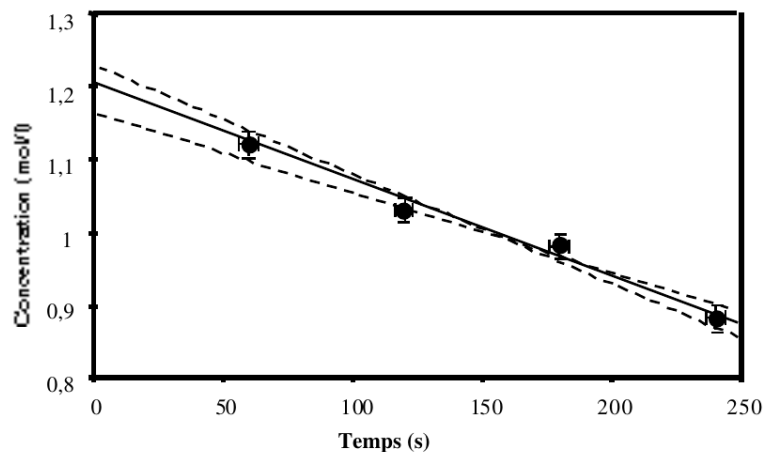
La zone grise correspond à l'aire d'incertitude du point expérimental. Elle peut se réduire à une simple barre si l'une des incertitudes est très faible.

Exemple :

Pour étudier une cinétique chimique dans un réacteur, la concentration d'une espèce est suivie par prélèvements réguliers en fonction du temps. Le dosage aboutit à une mesure de la densité optique (absorbance) de la solution. Compte tenu de toutes les contraintes expérimentales, les valeurs mesurées sont entachées des incertitudes suivantes:

Temps = t (seconde)	60 ± 3	120 ± 3	180 ± 3	240 ± 3
Concentration = C (mol/l)	1,12 ± 0,03	1,03 ± 0,03	0,98 ± 0,02	0,88 ± 0,02

Ce qui donne le graphique:



Pour l'interprétation, on trace manuellement la meilleure droite passant au mieux dans tous les rectangles d'incertitude. On trouve l'équation: $C_1 = 1,20 - 1,31 \times 10^{-3} t$

Puis, de même, les deux droites de pentes extrêmes possibles (en pointillés), respectivement d'équation:

$$C_2 = 1,23 - 1,50 \times 10^{-3} t$$

$$C_3 = 1,16 - 1,06 \times 10^{-3} t$$

On peut donc en déduire:

pour $t = 0$ l'extrapolation de la concentration donne: $C_0 = 1,20 \pm 0,04 \text{ mol l}^{-1}$

La pente de la droite est $1,3 \pm 0,3 \text{ mol l}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Cette opération peut être réalisée directement par un algorithme dédié, c'est ce qu'on appelle réaliser une régression linéaire.