Nombres, mesures et incertitudes en sciences physiques et chimiques.

Groupe des Sciences physiques et chimiques de l'IGEN

ministère
éducation
nationale

Table des matières.

Introduction.

Lord Kelvin écrivait « il n'y a de science que du mesurable… ». Mesurer des grandeurs identifiées est une activité fondamentale dans les laboratoires de recherche scientifique et dans l'industrie. Toute validation théorique d'un phénomène (physique, biologique, chimique, etc.) passe par la mesure fiable de ses effets. C'est aussi fondamental dans de nombreuses activités quotidiennes comme le pesage dans les commerces, les analyses biologiques, la mesure de vitesse avec un radar, … Il est nécessaire d'établir la confiance dans les résultats fournis lors de ces opérations.
Mesurer une grandeur (intensité d'un courant, tension, longueur,…), n'est donc pas simplement rechercher la valeur de cette grandeur mais aussi lui associer une incertitude afin de pouvoir qualifier la qualité de la mesure.

Dans l'enseignement des sciences physiques et chimiques, les activités expérimentales et donc, les mesures, occupent une place importante. Ce document, élaboré par le GRIESP, a pour objectif de présenter dans une première partie le vocabulaire et les notions de base dans le domaine de la métrologie. Il constitue le socle minimum que les enseignants doivent connaître et utiliser. Ce document s'appuie sur le « Vocabulaire international de métrologie 2008 »(VIM) élaboré par le BIPM[1] et le « Guide to the expression of uncertainty in measurement »(GUM).

Dans une deuxième partie, est précisée la manière de présenter les résultats numériques avec les différentes notations utilisées et les règles concernant les arrondis.

[1] *http://www.bipm.org/fr/publications/guides/vim.html*

Mesures et incertitudes en sciences physiques et chimiques.

1 La mesure : vocabulaire et notations.

1.1 Définitions.

- La grandeur que l'on veut mesurer est appelée le ***mesurande***.

- On appelle ***mesurage*** (mesure) l'ensemble des opérations permettant de déterminer expérimentalement une ou plusieurs valeurs que l'on peut raisonnablement attribuer à une grandeur.
  Quand on mesure la valeur de la résistance R d'un dipôle passif linéaire, le mesurande est la résistance R de ce dipôle et le mesurage est effectué, par exemple, avec un ohmmètre.

- La ***valeur vraie*** (M_{vrai}) du mesurande est la valeur que l'on obtiendrait si le mesurage était parfait. Un mesurage n'étant jamais parfait, cette valeur est toujours inconnue.

- Le ***résultat du mesurage*** (résultat de mesure) est un ensemble de valeurs attribuées à un mesurande complété par toute information pertinente disponible. Une expression complète du résultat du mesurage comprend des informations sur l'incertitude de mesure qui permet d'indiquer quel est l'intervalle des valeurs probables du mesurande. En métrologie, on appelle souvent **m *la mesure*** de la valeur de la grandeur (un nombre), et **M *le résultat de la mesure***, c'est à dire l'expression complète du résultat (un intervalle de valeurs).

- Un mesurage n'étant jamais parfait, il y a toujours une ***erreur de mesure*** $E_R = (m - M_{vrai})$.
  L'erreur de mesure est la différence entre la valeur mesurée d'une grandeur et une valeur de référence. Si la valeur de référence est la valeur vraie du mesurande, l'erreur est inconnue.

Remarque : Le mot « mesure » a, dans la langue française courante, plusieurs significations. C'est la raison pour laquelle le mot « mesurage » a été introduit pour qualifier l'action de mesurer. Le mot « mesure » intervient cependant à de nombreuses reprises pour former des termes, suivant en cela l'usage courant et sans ambiguïté. On peut citer, par exemple : instrument de mesure, appareil de mesure, unité de mesure, méthode de mesure.

1.2 Notion d'erreur aléatoire.

Les ***conditions de répétabilité*** sont remplies lorsque le même opérateur ou le même programme effectue N mesures exactement dans les mêmes conditions.
Si on effectue N mesures dans des conditions de répétabilité, le meilleur estimateur de la valeur du mesurande est la valeur moyenne $\overline{m}$ des N mesures. Mais une mesure m_i parmi les N est en général différente de $\overline{m}$. La différence $E_{Ra} = m_i - \overline{m}$ est appelée ***erreur aléatoire***.

Lors de chaque mesure, l'erreur aléatoire peut prendre n'importe quelle valeur entre $(m_{max} - \overline{m})$ et $(m_{min} - \overline{m})$. En toute rigueur, l'erreur aléatoire est le résultat d'un mesurage moins la moyenne d'un nombre infini de mesurages du même mesurande, effectués dans les conditions de répétabilité. Comme l'on ne peut faire qu'un nombre fini de mesures, il est seulement possible de déterminer une estimation de l'erreur aléatoire.

1.3 La notion d'erreur systématique.

Par définition, ***l'erreur systématique*** est $E_{RS} = (\bar{m} - M_{vrai})$.
En toute rigueur, $\bar{m}$ est la moyenne qui résulterait d'un nombre infini de mesurages du même mesurande, effectués dans les conditions de répétabilité.

La valeur vraie (M_{vrai}) du mesurande est toujours inconnue et il est impossible de réaliser une infinité de mesures : l'erreur systématique E_{RS} ne peut pas être connue complètement. Il est seulement possible de déterminer une estimation de l'erreur systématique.

Lors d'une mesure, l'erreur aléatoire peut prendre, au hasard, n'importe quelle valeur sur un certain intervalle. Par contre, l'erreur systématique prend la même valeur (inconnue) lors de chaque mesure.

1.4 Fidélité et justesse

Si l'on reprend les définitions et les notations précédentes, on obtient :

$$E_R = m - M_{vrai} = (m - \bar{m}) + (\bar{m} - M_{vrai}) = E_{Ra} + E_{RS}.$$

Une erreur de mesure E_R a donc, en général, deux composantes : une erreur aléatoire E_{Ra} et une erreur systématique E_{RS}. L'estimation de l'erreur systématique est appelée ***biais de mesure*** ou ***erreur de justesse***.

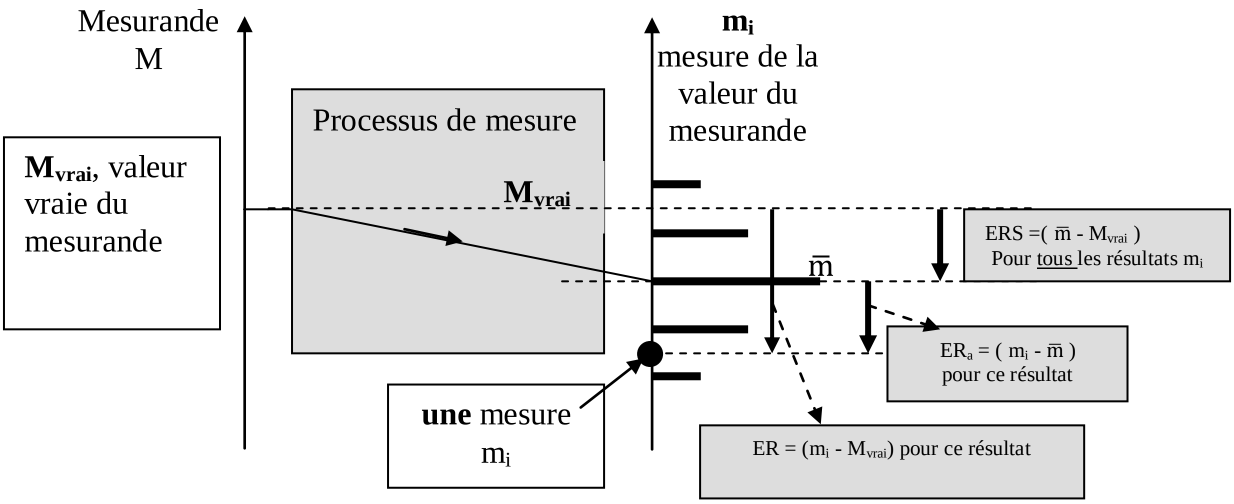
La ***fidélité*** d'un instrument de mesure est son aptitude à donner des indications très voisines lors de l'application répétée du même mesurande dans les mêmes conditions.

La ***justesse*** d'un instrument de mesure est son aptitude à donner des indications exemptes d'erreur systématique.

1.5 Grandeur d'influence.

C'est une grandeur qui n'est pas le mesurande mais qui a un effet sur le résultat du mesurage.

1.6 Schéma récapitulatif



Si l'on écrit que $M_{vrai} = m_i - E_R$, on tente d'obtenir la valeur de la grandeur d'entrée à partir de la valeur m obtenue à la sortie. La valeur de l'erreur E_R étant toujours inconnue, il est impossible d'obtenir la valeur M_{vrai} recherchée. Le concept d'incertitude de mesure permet d'apporter une réponse à la question « Quelle est la valeur de M_{vrai} ? ».

1.7 Notion d'incertitude de mesure

- ***L'incertitude de mesure* ΔM** est un paramètre, associé au résultat du mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande.
- Ce paramètre peut être, par exemple, la demi-largeur d'un intervalle de niveau de confiance déterminé.
- Le résultat d'une mesure n'est jamais une valeur : il est toujours donné sous la forme d'un intervalle des valeurs probables du mesurande **M = m ± ΔM** associé à un niveau de confiance.
- L'évaluation des incertitudes par des méthodes statistiques est dite de ***type A***. Quand la détermination statistique n'est pas possible, on dit que l'évaluation est de ***type B***. C'est le cas d'une mesure unique m réalisée avec un appareil de classe connue.
- On appelle ***incertitude-type*** une incertitude de mesure exprimée sous la forme d'un écart-type
- Lorsque les sources de variabilité de la mesure sont multiples, on estime l'incertitude-type pour chacune d'entre elles et l'on fait un bilan global pour construire une ***incertitude-type composée***, qui peut mélanger des évaluations de type A et de type B.

2 Estimation des incertitudes expérimentales et présentation du résultat

Le résultat d'une mesure n'est jamais une valeur **:** il sera donné sous la forme ***d'un intervalle des valeurs probables*** du mesurande M = m ± ΔM associé à ***un niveau de confiance***.

Une part importante du travail expérimental réside donc dans l'estimation de ΔM dit intervalle de confiance associé à un niveau de confiance donné.

Lorsque les incertitudes sont évaluées par des méthodes statistiques, l'évaluation est dite ***de type A***.

Quand la détermination statistique n'est pas possible, on dit que ***l'évaluation est de type B***.

Lorsque les sources de variabilité de la mesure sont multiples, on estime l'incertitude-type pour chacune d'entre elles et l'on fait un bilan global pour construire une ***incertitude-type composée***, qui peut mélanger des évaluations de type A et de type B.

2.1 Évaluation de type A de l'incertitude-type.

L'évaluation de type A de l'incertitude-type est réalisée par l'analyse statistique de séries d'observations (GUM). Si on suppose les n observations m_k indépendantes :

- La meilleure estimation du résultat de la mesure est donnée par la ***moyenne arithmétique*** : $m = \overline{m} = \frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n} m_k$.
- ***L'écart-type expérimental*** a pour expression $s_{exp} = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{k=1}^{n}(m_k - \overline{m})^2}$.

- ***L'incertitude-type*** est définie comme étant l'écart-type sur la valeur moyenne. Le meilleur estimateur de cet écart-type est $s = \sqrt{\frac{1}{n}}\, s_{exp}$.

La détermination de cette incertitude est elle-même entachée d'une … incertitude. On démontre que, en valeur relative, cette incertitude a pour expression $\sqrt{\frac{1}{2(n-1)}}$. Pour 50 mesures, on obtient une incertitude de 10%.

2.2 Évaluation de type B de l'incertitude-type.

L'évaluation de type B est effectuée par des moyens autres que l'analyse statistique de série d'observations.
Pour une estimation d'une grandeur d'entrée qui n'a pas été obtenue à partir d'observations répétées, l'incertitude-type est évaluée par un jugement scientifique fondé sur toutes les informations disponibles au sujet de la variabilité possible de la grandeur d'entrée (GUM). L'ensemble d'informations accumulées peut comprendre :

- des mesures antérieures ;
- l'expérience ou la connaissance générale du comportement et des propriétés des matériaux et des instruments utilisés ;
- les spécifications du fabricant ;
- les données fournies par les certificats d'étalonnages ou autres certificats ;
- l'incertitude assignée à des valeurs de référence provenant d'ouvrage ou de manuel.

Différents cas peuvent se présenter :

- Le constructeur fournit l'incertitude-type (cas très rare). Dans ce cas, on utilise directement son incertitude.
- Pour un appareil de mesure analogique (appareil à cadran, lecture d'un réglet…), l'incertitude de lecture est estimée à partir de la valeur d'une graduation. On peut montrer que :

$$s_{lecture} = 1 \text{ graduation} / \sqrt{12}$$

- Le constructeur fournit une indication de type Δ_c sans autre information. Dans ce cas, on prendra pour incertitude-type: $s = \Delta_c / \sqrt{3}$ *(on considère que l'indication donnée par le constructeur correspond à une distribution rectangulaire de largeur 2 Δ_c.; à partir de cette hypothèse, on peut trouver que* $s = \Delta_c / \sqrt{3}$ *).*
- Considérons un banc optique sur lequel sont installés un objet lumineux, un écran, et une lentille convergente. La position de chaque élément est repérée par un index sur un réglet. Les positions de l'objet et de l'écran sont fixées et l'on recherche la position x de la lentille qui donne une image nette de l'objet sur l'écran. On constate qu'il y a toute une classe de positions qui correspondent à cette condition et que $x_{min} < x < x_{max}$. La valeur vraie x_{vrai} appartient à cet intervalle et elle est inconnue. Si l'on fait une mise au point « au hasard » toutes ces positions ont la même probabilité. Dans tous les cas il y a une erreur de mise au point $E_{Rmap} = x - x_{vrai}$. Pour exprimer l'ensemble de ces résultats, on retient la valeur médiane de l'intervalle précédent, $x = (x_{max} + x_{min})/2$ comme mesure de x. On associe ensuite à l'erreur E_{Rmap} une variable aléatoire ε_{map} de distribution rectangulaire et de demi-largeur $a = (x_{max} - x_{min})/2$. On peut alors écrire que $x = x_{vrai} + \varepsilon_{map}$ ou que

$x_{vrai} = x - \varepsilon_{map}$, ce qui signifie que la valeur recherchée, x_{vrai}, peut avoir, avec la même probabilité, n'importe quelle valeur sur l'intervalle $[x_{min} ; x_{max}]$. L'incertitude-type sera alors $s = a / \sqrt{3}$.

- Si le constructeur ne fournit rien, il faut procéder à l'évaluation expérimentale de l'appareil.

Exemple

Les quatre anneaux de couleur caractérisant la résistance sont Brun, Noir, Noir, Or. La résistance est donc égale à R = 10 Ω ± 5%. L'incertitude type associée est égale à :

$$s = \frac{10 \times \frac{5}{100}}{\sqrt{3}} = 0{,}29\ \Omega.$$

Exemple

Thermomètre : « Range -200 to +700°C, Temperature resolution below 700 °C : 0,01°C. »
On considère que l'indication constructeur est l'incertitude maximale liée à la résolution. L'incertitude due à la résolution associée à une mesure de 18,545 °C est :
$s = 0{,}01/\sqrt{3} = 0{,}0056$ °C

Exemple

Boîte à décades : « Range : 1 Ω to 1,11 M Ω, number of decades : 5, full scale accuracy 0,1 %.»
On considère que l'indication du constructeur est l'incertitude maximale. L'incertitude de type B associée à une boîte réglée sur 10 kΩ est :

$$s = 10\,000.\ 0{,}1/100\ .\ 1/\sqrt{3} = 5{,}8\ \Omega.$$

Exemple

On cherche à mesurer une tension de 0,9 V à l'aide d'un voltmètre de classe 2, réglé sur le calibre 100 V. Le résultat lu est 3 V et reste constant. Le calibre est-il bien choisi ?
Voltmètre de classe 2 sur calibre 100V induit une erreur absolue de 2/100×100 = 2 V.
L'incertitude type est alors $s = 2 / \sqrt{3} = 1{,}1$ V
Sur la mesure d'une tension de 3 V, l'incertitude relative est alors de 1,1 / 3 = 38 %.
Le calibre est mal choisi car la sensibilité du voltmètre n'est pas suffisante pour mesurer 0,9 V.

2.3 Incertitude-type composée

C'est l'incertitude-type d'un mesurage lorsque le résultat y est obtenu à partir des valeurs x_k d'autres grandeurs : $y = f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$.

Si toutes les grandeurs sont indépendantes : $s_y = \sqrt{\sum_{k=1}^{n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_k} s_k \right)^2}$ où s_k est l'incertitude-type de chacune des grandeurs x_k.

Exemples : dans le cas où $y = x_1 + x_2$, $s_y^{\ 2} = s_{x1}^2 + s_{x2}^2$.

2.4 Incertitude-type élargie et intervalle de confiance

L'incertitude-type élargie (qui constituera l'incertitude de la mesure ΔM) est une grandeur définissant un intervalle, autour du résultat du mesurage dont on puisse s'attendre à ce qu'il

comprenne une fraction élevée de la distribution de valeurs pouvant être attribuées au mesurande (GUM). Elle est associée à un niveau de confiance.
Elle s'exprime sous la forme $\Delta M = k.s$ où s est l'incertitude-type et k le facteur d'élargissement.
Dans la majorité des cas, on conduit une estimation de type B et la forme de la loi de distribution est souvent assimilée à une gaussienne. On peut montrer que le coefficient à retenir pour un niveau de confiance de 95 % est alors k = 2.

2.5 Écriture des résultats de mesure

L'écriture du résultat du mesurage doit intégrer l'incertitude, le niveau de confiance et s'écrire avec les unités appropriées :

$$\mathbf{M = m \pm \Delta M,\ unit\acute{e},\ niveau\ de\ confiance}$$

La **précisio**n sur le résultat du mesurage sera caractérisée par $\frac{\Delta M}{m}$. Cette précision est souvent exprimée en %. Plus le résultat est petit, plus le mesurage est précis.

La dernière étape consiste à déterminer le nombre de chiffres significatifs de m et de ΔM.

Pour l'incertitude, comme indiqué dans le paragraphe 2.1, obtenir une précision plus petite que 10% correspond à des conditions de mesure très contraignantes et coûteuses. Dans la très grande majorité des cas, **il faut donc limiter le nombre de chiffres significatifs de l'incertitude à un seul chiffre significatif**.

Pour l'estimation de la grandeur mesurée, on prendra comme dernier chiffre significatif, celui de même position (au sens numération) que celui de l'incertitude.

Exemple
On mesure r= 100,251389 Ω avec une incertitude ΔM= 0,812349 Ω. On écrit alors le résultat sous la forme R = (100,3 ± 0,8) Ω.

Présentation des résultats numériques.

1 Notations scientifique et ingénieur.

La **notation scientifique** est une représentation d'un nombre décimal x sous la forme d'un produit de deux facteurs ±a. 10^n. Le premier facteur est un nombre décimal (appelé significande ou mantisse) dont la valeur absolue de la partie entière est comprise entre 1 et 9, c'est-à-dire qu'il n'y a qu'un seul chiffre (non nul) à gauche de la virgule, puis un nombre variable de décimales (nombres après la virgule), qui dépend de la précision. Le second facteur est une puissance entière de 10.

La **notation ingénieur** est une représentation d'un nombre décimal x sous la forme d'un produit de deux facteurs ±a.10^n. Le premier facteur est un nombre décimal compris entre 1 et 1000. Dans le second facteur, n est un multiple de 3.

2 Chiffres significatifs.

2.1 Détermination du nombre de chiffres significatifs.

Dans un nombre, les chiffres autres que zéro sont significatifs. Les zéros s'ils sont placés en tête du nombre ne sont pas significatifs.

Exemples :

6,8	2 chiffres significatifs
6,80	3 chiffres significatifs
6800	4 chiffres significatifs
0,68	2 chiffres significatifs

2.2 Chiffres significatifs et précision.

Si on ne dispose pas d'information concernant la manière dont les nombres sont obtenus, le nombre de chiffres significatifs indique la précision. Par convention, on considèrera que le dernier chiffre significatif est connu à ±0,5.

Exemples :

Écrire m=11,597 kg	signifie que 11,5975 kg> m >11,5965 kg
Écrire m=11,60 kg	signifie que 11,605 kg> m >11,595 kg
Écrire m=11,6 kg	signifie que 11,65 kg> m >11,55 kg

Attention : lors de conversions d'unités ou de passage d'unités à leurs multiples ou sous multiples, il faut veiller à la conservation du nombre de chiffres significatifs.

Exemples :

m=11,6 kg = 11,6 10^3 g (3 chiffres significatifs) mais pas 11600 g (5 chiffres significatifs)
V=2,75 m^3 = 2,75 10^6 mL mais pas 2 750 000 L

3 Présentation du résultat d'un calcul.

Il faut arrondir le résultat obtenu par un calcul afin d'exprimer le résultat avec une précision égale à celle de la donnée utilisée la moins précise.
Pour une addition ou une soustraction, le résultat ne doit pas avoir plus de décimales que la donnée qui en a le moins.
Pour une multiplication ou une division, le résultat ne doit pas avoir plus de chiffres significatifs que la donnée qui en a le moins.

Exemple :

25,42	x	72,5	=	$1{,}84\ 10^3$
4 chiffres significatifs		3 chiffres significatifs		3 chiffres significatifs

4 Arrondi

Un **arrondi** d'un nombre est une valeur approchée de ce nombre obtenue, à partir de son développement décimal, en réduisant le nombre de chiffres significatifs.

Par exemple 73 peut être arrondi à la dizaine la plus proche en 70, parce que 73 est plus proche de 70 que de 80.

4.1 Arrondi au plus proche ou arrondi arithmétique

Cette méthode est la plus courante :

- Choisir le dernier chiffre (à la droite) à conserver.
- Augmenter ce chiffre d'une unité si le chiffre suivant vaut au moins 5 (« arrondissage par excès »)
- Conserver ce chiffre si le suivant est strictement inférieur à 5 (« arrondissage par défaut »)

Par exemple, 3,046 arrondi aux centièmes vaut 3,05 (le chiffre suivant (6) est supérieur à 5).

Voici d'autres exemples en ne gardant qu'un seul chiffre significatif après la virgule :

- 1,349 devient 1,3 (car le chiffre suivant 3 est strictement inférieur à 5)
- 1,350 devient 1,4 (car le chiffre suivant 3 vaut au moins 5)

En pratique, la méthode consiste à séparer les dix chiffres décimaux (0, 1... 9) en deux parties :

- les cinq premiers : 0, 1, 2, 3 et 4, pour lesquels on passe à la valeur inférieure ;
- les cinq suivants : 5, 6, 7, 8 et 9, pour lesquels on passe à la valeur supérieure.

Cette méthode limite l'accumulation d'erreurs lors de calculs successifs.

En cohérence avec l'usage en mathématiques, cette méthode sera privilégiée.

4.2 Méthode d'arrondissage au pair le plus proche

Si quatre (ou un chiffre inférieur) est le chiffre qui suit la décimale à laquelle le nombre doit être arrondi, alors la décimale reste inchangée. Alors que si le chiffre suivant la décimale est six ou plus, la décimale est augmentée d'une unité. Enfin si le chiffre suivant est le chiffre cinq lui-même suivi par des chiffres différents de zéro, alors la décimale sera augmenté d'une unité, tandis que si cinq n'est suivi d'aucun chiffre (ou que par des zéros) alors la décimale est augmentée d'une unité lorsqu'elle est impaire et reste inchangée sinon. Cette méthode est parfois appelée « arrondi au chiffre pair » et est employée afin d'éliminer le biais qui surviendrait en arrondissant à chaque fois par excès les nombres dont le dernier chiffre est cinq.

Exemples :

- 3,046 arrondis aux centièmes devient 3,05 (parce que le chiffre suivant (6) est supérieur ou égal à 6)
- 3,043 arrondis aux centièmes devient 3,04 (parce que le chiffre suivant (3) est inférieur ou égal à 4)
- 3,045 arrondis aux centièmes devient 3,04 (parce que le dernier chiffre est 5, et le chiffre précédent (4) est pair)
- 3,015 arrondis aux centièmes devient 3,02 (parce que le dernier chiffre est 5, et le chiffre précédent (1) est impair)

Cette méthode est aussi nommée « arrondi bancaire ».

4.3 Arrondi stochastique

L'arrondi stochastique, qui consiste aussi à arrondir à l'entier le plus proche, est une autre méthode utilisée en statistiques pour éviter le biais qui surviendrait en arrondissant à chaque fois pas excès lorsque les deux entiers (inférieur et supérieur) sont équidistants du nombre à arrondir : en effet, lorsque ce cas se présente, la décision d'arrondir à l'entier supérieur ou inférieur est prise de manière aléatoire ou pseudo-aléatoire. L'inconvénient de cette méthode est qu'il est difficile de vérifier ou de répliquer une analyse statistique faite de cette manière.

4.4 Autres méthodes

D'autres méthodes arrondissent de différentes manières :

- en abaissant à zéro des décimales (également connu sous le nom de troncature),
- en arrondissant au plus grand entier inférieur (fonction partie entière), (fonction floor() du C)
- en arrondissant au plus petit entier supérieur (partie entière par excès) (fonction ceil() du C).

4.5 Arrondi en présence d’un logarithme

En chimie, notamment, l’usage du logarithme est fréquent, en particulier par le biais des pH, pK, etc.
Le comportement de la fonction 10^x, rapidement variable avec x, entraîne une règle adaptée, reconnue au niveau international.

A titre d'illustration, si l'on part d'un pH de 8,9, théoriquement arrondi d'une valeur entre 8,85 et 8,95, pour connaître le nombre de chiffres significatifs de cette valeur, il faut considérer les valeurs de $10^{-8,85}$ et $10^{-8,95}$, respectivement 1,1 10^{-9} et 1,4 10^{-9}, ce qui montre que le deuxième chiffre significatif n'est pas certain, alors que le pH en a deux.
<u>Il en résulte la règle internationale suivante :</u>
Il y a autant de chiffres significatifs pour la valeur que de chiffres significatifs après la virgule dans son logarithme.