

Méthode de GUM pour évaluer l'incertitude de mesure :

1. Identifier les sources d'intercertitude
2. Evaluer les incertitudes-type
3. Déterminer l'incertitude-type composée
4. Déterminer l'incertitude élargie

Incetitude-type = incertitude d'un résultat d'un mesurage exprimée sous la forme d'un écart-type
Elle peut avoir une approche statistique (type A) ou probabiliste (type B).

$$x = \bar{x} \pm u(x)$$

Incetitudes type A :

Théorème central limite : Une somme de variables aléatoires et indépendantes converge vers une loi normale

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

Avec L'écart-type :
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

Incetitudes type B :

Par le fabricant on peut avoir :

- Incertitude : exprimée à partir d'1 à 3 σ en supposant que la loi de distribution est normale donc

$$u = \sigma$$

- Tolérance ou EMT (erreur maximale tolérée) : intervalle de confiance à presque 100% et se retrouve en forme $\pm a$. La loi de distribution peut être rectangulaire ou triangulaire

- Rectangulaire : lecture sur cadran numérique ou verrerie graduée : a = moitié résolution

$$u = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

- Triangulaire : verrerie volumétrique (jaugée et graduée)

$$u = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

Il faut prendre en compte la T (car la verrerie est étalonnée à une certaine T d'habitude 20°C) .
On ne considère pas la dilatation du verre ni du plastique .. juste le liquide.

Par β le coefficient de dilatation thermique = $2.1 \times 10^{-4} K^{-1}$ pour l'eau

V volume de liquide mesuré

$|\Delta T|$ écart de température absolu par rapport à 20°C

Alors l'écart de volume qu'on aura à une T différente est :

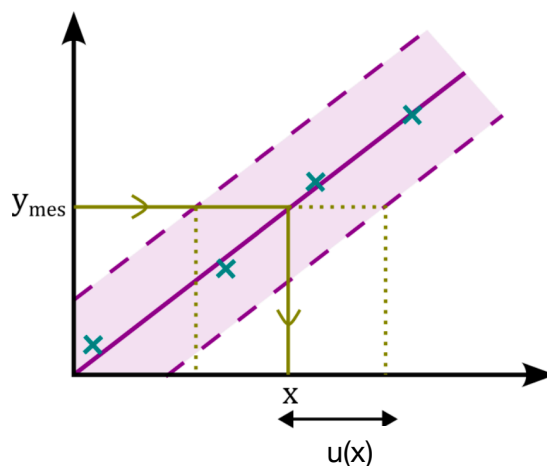
$$\alpha = \beta V |\Delta T|$$

Dans ce cas, on suppose une erreur rectangulaire et l'incertitude-type est : $u(V) = \frac{a}{\sqrt{3}}$

Droite d'étalonnage :

Pour une valeur déterminée par cette droite, son incertitude-type = plus grand écart entre la droite et l'intervalle de confiance à 95%

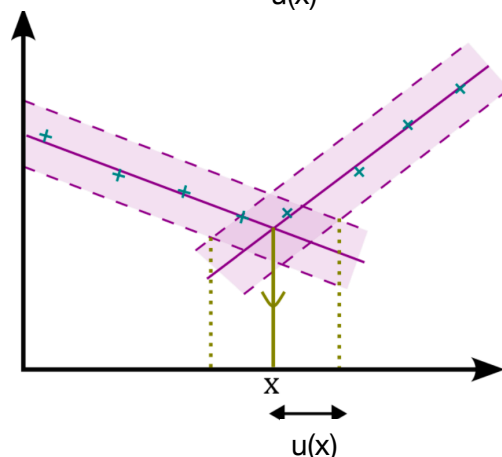
Pour faire apparaître l'intervalle de confiance sur Regressi : onglet Modélisation + Options + Options de modélisation puis cocher "Affichage intervalle de confiance à 95%"



Titration conductimétrique :

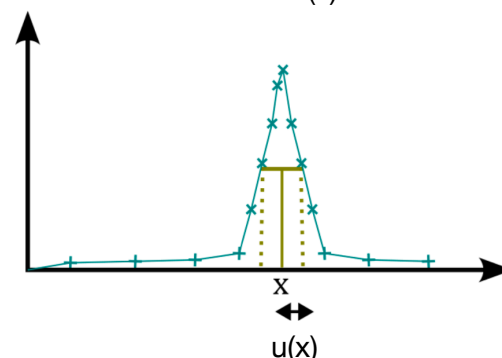
L'incertitude-type correspond au plus grand écart entre l'intersection des droites de modélisation et l'intersection des intervalles de confiance à 95 %.

Sur Regressi : on modélise chaque portion de droite en écrivant 2 équations dans l'onglet Modélisation. Puis on change les bornes de chaque équation.



Titration potentiométrique :

Pour déterminer l'incertitude-type associée, on trace la dérivée première du potentiel en fonction du volume versé. On obtient une courbe en forme de pic de largeur non nulle. L'incertitude-type correspond à la demi-largeur à mi-hauteur de la courbe dérivée.



Composition des incertitudes-type pour un même mesurande

Soit u_c l'incertitude-type composée associée au mesurande x , son expression est :

$$u_c = \sqrt{\sum_i u_i(x)^2}$$

Avec $u_i(x)$ l'ensemble des incertitudes-type associées à x . On appelle $\frac{u(x)}{x}$ l'incertitude relative.

| | Expression de x | Expression de l'incertitude-type composée |
|----------------|----------------------------|---|
| Somme | $x = A + B - C$ | $u_c = \sqrt{u(A)^2 + u(B)^2 + u(C)^2}$ |
| Produit | $x = \frac{A \times B}{C}$ | $u_c = x \times \sqrt{\left(\frac{u(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{u(B)}{B}\right)^2 + \left(\frac{u(C)}{C}\right)^2}$ |

Tableau 2 – Formules de propagation des incertitudes.

Au Labo, il y a des verreries de classe A (Blaubrand) et de classe B (Silberbrand).
Les premières sont beaucoup plus précises que les secondes. Privilégiez donc celles-ci pour vos mesures de chimie analytique.

Le résultat final : $x = \bar{x} \pm u(x)$ avec le bon nombre de chiffres significatifs.

Ex :

Il ne faut pas écrire

$c = 4,324 \pm 0,503 \text{ kJ/kg/K}$ Trop de chiffres significatifs

$c = 4,3 \pm 0,50 \text{ kJ/kg/K}$ Pas le même Nb de chiffres significatifs

$c = 4,320 \pm 0,50 \text{ kJ/kg/K}$

mais $c = 4,32 \pm 0,50 \text{ kJ/kg/K}$ Ajouter des 0 si nécessaire pour respecter Nb chiffres significatifs

Acceptation du résultat :

1. Etude de la fidélité

Si on a > 20 mesures, on fait le test de Grubbs :

$$G_{max} = \frac{x_{max} - \bar{x}}{\sigma} \quad G_{min} = \frac{\bar{x} - x_{min}}{\sigma}$$

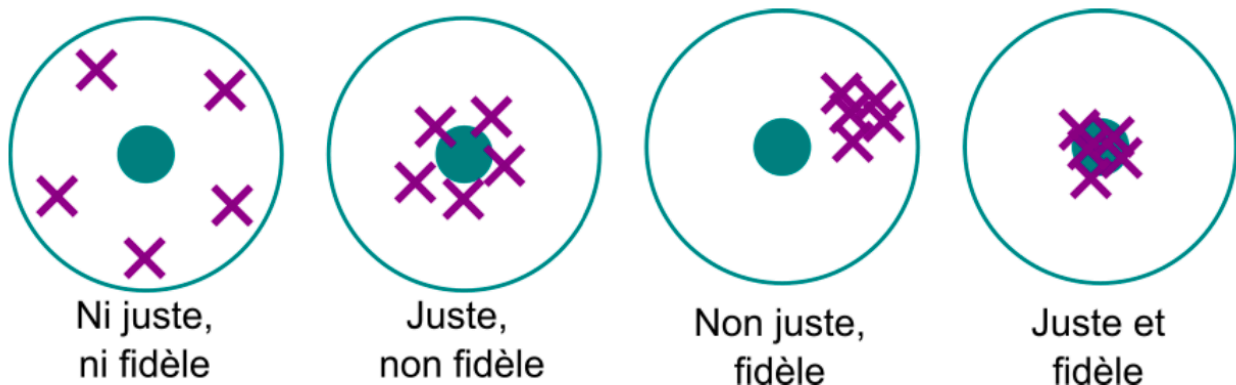
Le critère est : $G < 3$ pour les 2. Sinon la valeur est aberrante ($>1\%$) et on la supprime.

2. Etude de la justesse

• Lycée : Zscore $z = \frac{|\bar{x} - x_{ref}|}{u(x)} < 2$

• Supérieur : Écart normalisé. $E_n = \frac{|\bar{x} - x_{ref}|}{\sqrt{u(x)^2 + u_{ref}^2}} < 2$

Si on compare 2 valeurs (pour voir si elles sont compatibles entre elles ou pas) on considère la 1ère x_{ref} et on compare l'autre à elle.



3. Régression linéaire

- Coefficient de corrélation r : Pour valider un modèle affine

Si r^2 proche de 1 : points très proches de la droite

Si r^2 proche de 0 : points très éloignés de la droite

La première validation d'un modèle linéaire reste l'observation directe du tracé des points expérimentaux !

- Résidus

Il faut alors qu'il y ait distribution aléatoire des résidus de part et d'autre de l'axe $\Delta y = 0$. De plus, il faut qu'une majorité des résidus se trouvent dans l'intervalle $[-2u(y_i); 2u(y_i)]$.

