

Incertitudes, à quoi s'attendre en TP ?

Partie 1 : verrerie

par Mickaël MELZANI
Lycée Raoul Follereau - 90000 Belfort
mickael.melzani@gmail.com

Cette série d'articles présente des exemples d'estimations d'incertitudes dans différentes situations (fiolle, pipette et burette pour cette partie 1), avec trois niveaux de complexité : estimation à minima, raisonnable en TP, et de laboratoire. L'objectif est double : avec l'estimation raisonnable en TP, permettre de savoir à quelle incertitude s'attendre de la part d'élèves typiques avec du matériel de lycée typique ; et avec les trois niveaux d'estimations, permettre de voir une diversité d'évaluations et prendre conscience du fait que l'estimation d'une incertitude n'admet pas une bonne réponse unique, mais plusieurs réponses raisonnables.

Introduction

Un trait particulier de l'estimation des incertitudes est qu'il n'y a jamais une « bonne réponse » unique, mais *des* réponses raisonnables (et, certes, des réponses déraisonnables !). Les normes ISO et autres guides le soulignent également [1,2]. Cette multitude de réponses acceptables ne plaît ni aux élèves ni aux enseignants, qui sont habitués à avoir juste ou faux. C'est à mon avis l'un des points de blocage dans cet enseignement, dont la transposition didactique reste en partie à construire. L'idée de cet article est de présenter plusieurs façons raisonnables d'estimer une incertitude, avec différents niveaux de complexité, afin de permettre une prise de recul et d'assurance sur des cas typiques rencontrés en TP.

L'estimation à minima

Appelée ainsi car elle nécessite un effort minimal pour l'établir, et aussi parce qu'elle fournit une incertitude petite. Pour de la verrerie ou pour un instrument gradué, il s'agit d'utiliser la tolérance écrite sur l'instrument, ou sa demi-graduation. On obtient $u_{\text{instrument}}$, liée à la fabrication imparfaite de l'instrument. Pour un instrument numérique, il s'agit d'utiliser seulement la variation du dernier digit (la résolution).

C'est cette estimation qui est utilisée (pas systématiquement, mais souvent) dans certains sujets d'ECE (par exemples les sujets 8, 25, 26, 31, 43, 74 en 2024, exemple figure 1), manuels scolaires ou documents Eduscols [9].

Elle est utile pour l'entraînement. Son désavantage est qu'elle mène à des incertitudes souvent trop petites par rapport à la réalité, et donc, lorsque des comparaisons sont réalisées via l'écart normalisé, à des incompatibilités qui n'ont pas lieu d'être.

L'estimation « raisonnable en TP »

L'idée est de présenter des résultats d'élèves et divers tests, dans le but d'estimer l'incertitude de façon raisonnable par rapport à la façon dont peut manipuler un élève. Pour la verrerie ou les instruments gradués, l'incertitude présentée traduira à la fois la variabilité liée au geste de celui qui manipule ($u_{\text{opérateur}}$) et celle liée à l'instrument ($u_{\text{instrument}}$). Dans certains cas, $u_{\text{opérateur}}$ domine $u_{\text{instrument}}$.

Il ne s'agira que d'un **exemple** de façon de faire, qui ne se veut pas normatif. Il ne s'agit pas non plus de dire qu'il faut évaluer l'incertitude de cette façon-là aux élèves : la plupart du temps, il faudra simplifier l'approche pour des raisons d'apprentissage ou de durée d'une séance. Mais les incertitudes ainsi obtenues permettent de savoir **à quoi s'attendre**, en termes de qualité de manipulation, de la part d'élèves typiques avec du matériel de TP usuel. Il est en effet important d'estimer raisonnablement l'incertitude dans tous les cas où on l'utilise pour tester une compatibilité via $|x - x_{\text{réf}}|/u(x)$.

Cet article s'adresse à des enseignants du secondaire (série générale et séries technologiques STI2D et STL) ou de CPGE, et l'estimation « raisonnable en TP » s'entend pour ces niveaux-là. Des cours plus spécialisés en BTS, BUT ou à l'université iront au-delà et se rapprocheront de l'estimation « de laboratoire ». Les gestes des étudiants seront aussi plus précis, et $u_{\text{opérateur}}$ plus petit en conséquence.

L'estimation « de laboratoire »

Il s'agit de présenter un exemple d'estimation que l'on peut trouver dans une norme ISO ou dans un guide de bonnes pratiques destiné à un laboratoire. Ceci permettra de comparer avec les deux estimations précédentes. L'idée est de donner une première idée, sans trop détailler, de ce que font les professionnels, et pour plus de détails on pourra consulter [1,2,3].

Quelques instruments de mesure et incertitudes-types associées considérées dans cette étude :

- balance au 1/10^{ème} : $u(m_{\text{mesurée}}) = 0,1 \text{ g}$
- fiole jaugée 25,0 mL : $u(V_{\text{mesuré}}) = u(V_{\text{fiole}}) = 0,04 \text{ mL}$
- éprouvette graduée 25 mL : $u(V_{\text{mesuré}}) = u(V_{\text{épiprouvette}}) = 0,5 \text{ mL}$
- burette graduée : $u(V_{\text{mesurée}}) = u(V_m) = 0,03 \text{ mL}$

- L'incertitude-type sur la mesure de volume V dépend de la fiole jaugée utilisée. Elle est donnée par la relation

$$u(V) = \frac{t}{\sqrt{3}} \text{ avec } t = \dots\dots\dots \text{ mL} \text{ la tolérance indiquée sur la fiole.}$$

Figure 1 - Exemple d'incertitudes « à minima » dans un sujet d'ECE (numéros 8 et 26, 2024), basées sur la résolution de l'instrument ou sur la tolérance .

1 Différence entre demi-étendue Δ et incertitude-type u

Pour estimer une incertitude par méthode de type B, on estime l'intervalle dans lequel on est presque certain de trouver la valeur recherchée. On l'écrit sous la forme $[x-\Delta, x+\Delta]$. L'incertitude-type est alors :

$$u(x) = \Delta / \sqrt{3}.$$

La paramètre Δ est parfois appelé la « précision » de la mesure ou de l'appareil, ou encore l'EMT (erreur maximale tolérée), ou la demi-étendue. Le facteur $\sqrt{3}$ provient du choix d'une distribution uniforme (rectangulaire). Il devient $\sqrt{6}$ pour une distribution triangle [7].

Sans répéter les explications données par [7], prenons l'exemple d'une fiole jaugée de volume V_0 . On peut expliquer la différence entre Δ et $u(V_0)$ ainsi : si on mesure les volumes de 5000 fioles, on obtient 5000 valeurs V_i , dont l'histogramme sera uniforme entre $V_0 - \Delta$ et $V_0 + \Delta$ (sous l'hypothèse idéale que la distribution est bien uniforme). Par définition, l'écart-type de ces 5000 valeurs est l'incertitude-type $u(V_0)$. Si on le calcule, on obtient $\Delta/\sqrt{3}$. La demi-étendue Δ englobe toutes les valeurs, alors que l'écart-type $u(V_0)$ n'en englobe que les deux tiers environ (figure 2).

C'est à l'enseignant de voir s'il est pertinent d'introduire cette différence entre Δ et u à un niveau donné. Par exemple, elle n'est pas introduite dans les exemples de TP d'Eduscol [9], mais bien présente dans certains sujets d'ECE.

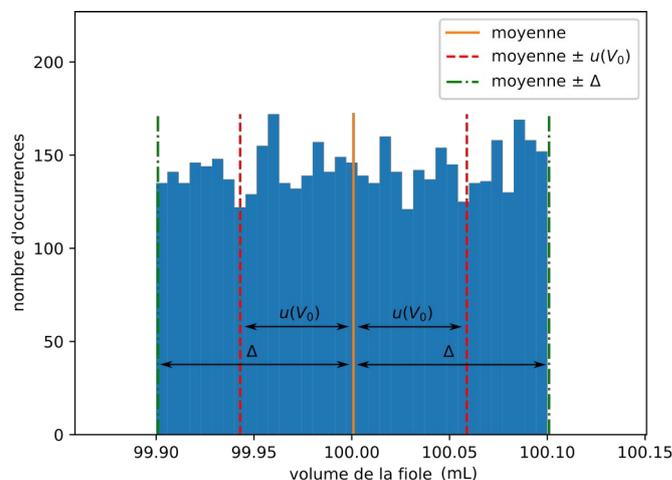


Figure 2 - Distribution uniforme (simulée) des volumes de 5000 fioles jaugées de volume nominal $V_0 = 100 \text{ mL}$ et de tolérance $\Delta = 0,1 \text{ mL}$. Ceci illustre la différence entre Δ et u , avec ici $u = \Delta/\sqrt{3}$ pour la distribution uniforme.

2 Incertitude sur un volume, principe général

Les parties qui suivent s'intéressent à la mesure d'un volume avec de la verrerie. L'incertitude sur le volume possède plusieurs composantes qui, étant indépendantes, voient leurs variances se sommer :

$$u(V_0)^2 = u_{\text{opérateur}}^2 + u_{\text{instrument}}^2 + u_{\text{température}}^2 + \dots$$

3 Fiole jaugée

On trouve plusieurs indications sur la fiole : sa classe (A pour les plus précises), sa tolérance (par exemple $\pm 0,1$ mL), la norme ISO suivie (ISO 1042), la température nominale d'utilisation (20 °C), le fait que c'est une verrerie pour contenir (In).

3.1 Estimation à minima

La tolérance est une contrainte sur le volume réel de la fiole. Elle est appelée EMT (erreur maximale tolérée) dans les normes ISO. Pour une fiole de volume nominal $V_0 = 100$ mL avec $\Delta = 0,1$ mL, le fabricant garantit un volume compris entre 99,9 mL et 100,1 mL. On considère par défaut que ces volumes sont répartis uniformément, l'un n'étant pas plus probable qu'un autre. L'incertitude-type est alors :

$$u(V_0) = u_{\text{instrument}} = \Delta/\sqrt{3}$$

Pour une fiole de 100 mL de classe A, on obtient :

$$u(V_0) = 0,1 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0,06 \text{ mL} \quad (1)$$

3.2 Exemple d'estimation raisonnable en TP

L'estimation ci-dessus prend uniquement en compte l'écart entre le volume nominal (100 mL) et le volume réel de la fiole utilisée. Il suppose une utilisation parfaite ($u_{\text{opérateur}} = 0$), ce qui n'est jamais le cas. Une estimation de type A, qui permet de saisir la variabilité due aux gestes, semble plus appropriée. Quelques exemples d'écart-types calculés sur des remplissages sont reportés dans le tableau 1 (le volume est mesuré par pesée de la fiole, pour nos propres données voir en annexe).

C'est l'écart-type σ qui caractérise la variabilité d'un prélèvement unique, réalisé par un élève quelconque avec une fiole prise au hasard (donc aucune division par \sqrt{N} ici). Avec les chiffres du tableau, il semble raisonnable de prendre, pour une fiole de 100 mL :

$$u(V_0) \approx 0,2 \text{ mL} \quad (2)$$

Ceci est à adapter au volume de la fiole. L'écart-type est probablement proportionnel au carré du rayon R du col de la fiole (une erreur de δL sur la hauteur du ménisque implique une erreur $\pi R^2 \delta L$ sur le volume). La norme ISO 1042 donne les rayons de col suivants : 9 mm pour 20 et 25 mL, 11 mm pour 50 mL, 13 mm pour 100 mL, 15,5 mm pour 200 et 250 mL.

En général, ces séries d'essais sont réalisées avec des fioles différentes, et traduisent donc la variabilité liée à la fois au geste de l'opérateur et à la fabrication non parfaite des fioles, c'est-à-dire que $u(V_0) = \sqrt{(u_{\text{opérateur}}^2 + u_{\text{instrument}}^2)}$. Ceci donne $u_{\text{opérateur}} = \sqrt{(u(V_0)^2 - u_{\text{instrument}}^2)} = 0,19$ mL, et montre que la variabilité du geste de l'opérateur domine largement.

3.3 Estimation de laboratoire

Le guide Eurachem [2, p.35] prend l'exemple d'une fiole de 100 mL, de tolérance 0,1 mL. Il identifie trois sources.

- **Étalonnage de l'instrument** : le volume réel de la fiole est compris entre $100 \pm 0,1$ mL. Le guide prend une distribution triangulaire car il estime que le processus de fabrication rend plus rare les valeurs extrêmes. C'est une pratique courante pour de la verrerie de classe A. D'où :

$$u_{\text{étalonnage}} = u_{\text{instrument}} = 0,1 \text{ mL} / \sqrt{6} = 0,04 \text{ mL}.$$

- **Répétabilité** : une série de dix expériences de remplissage et pesée (par un professionnel !) avec la même fiole donnent un écart-type :

$$u_{\text{répétabilité}} = u_{\text{opérateur}} = 0,02 \text{ mL}.$$

- Température : la dilatation du verre est négligeable (10 fois inférieure à celle de l'eau), mais pas celle de l'eau. Les volumes et grandeurs volumiques des liquides s'entendent à 20 °C. Par exemple, si la température est de 24 °C, les 100 mL d'eau occuperaient, une fois revenus à 20 °C, un volume moindre d'une quantité :

$$100 \text{ mL} \times 4 \text{ °C} \times 2,1 \times 10^{-4} \text{ °C}^{-1} = 0,084 \text{ mL.}$$

Il est possible de travailler à température contrôlée et de prendre en compte ce biais systématique. C'est toutefois rarement fait. Dans cet exemple, le guide considère que la température du laboratoire peut fluctuer de $\pm 4 \text{ °C}$ de façon uniforme, ce qui donne une variation de V de $\pm 0,084 \text{ mL}$ avec un écart-type non négligeable de :

$$u_{\text{température}} = 0,084 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0,05 \text{ mL.}$$

L'incertitude-type complète est :

$$u(V_0) = \sqrt{(0,04^2 + 0,02^2 + 0,05^2)} = 0,07 \text{ mL.} \quad (3)$$

On pourra comparer (1), (2) et (3).

Opérateurs et instruments	Écart-type σ des volumes prélevés	Tolérance / $\sqrt{3}$
Fiole jaugée		
Élèves 2 nd , 50 mL [Frédéric G.]	0,22 mL	$0,1/\sqrt{3} = 0,06 \text{ mL}$
Élèves 2 nd , 50 mL [Philippe R.], $N=34$	0,30 mL	0,06 mL
Élèves 2 nd , 100 mL [Eduscol, 9], $N=22$	0,35 mL	0,06 mL
Élèves 2 nd , 100 mL [Labolycée], $N=26$	0,40 mL	0,06 mL
Élèves CPGE, 100 mL [BUP, 4], $N=55$	0,23 mL	0,06 mL
Élèves CPGE, 100 mL [cet article], $N=35$	0,15 mL	0,06 mL
Pipette jaugée		
Élèves CPGE, 10 mL [cet article], $N=70$	0,05 mL	0,012 mL
Enseignants, 10 mL [BUP, 5]	0,003 à 0,009 mL	0,012 mL
Burette graduée		
Élèves CPGE [cet article], $N=20$	0,07 mL	0,03 mL
Éprouvette graduée		
Élèves de 2 nd , 50 mL [Frédéric G.]	0,4 mL	0,3 mL
Élèves de 2 nd , 100 mL [Eduscol, 9], $N=22$	0,6 mL	0,6 mL
Élèves CPGE, 100 mL [BUP, 4], $N=55$	0,6 mL	0,6 mL

Tableau 1 - Exemples d'écart-types obtenus statistiquement dans diverses situations, et comparaison avec l'incertitude-type obtenue via la tolérance inscrite sur la verrerie.

4 Pipette jaugée

Les indications sur la pipette sont : sa classe (AS ou A pour les plus précises, AS signifiant un temps de vidange plus court), sa tolérance, la norme ISO 648, la température nominale, le fait que c'est une verrerie pour délivrer (Ex).

4.1 Estimation à minima

Si Δ est la tolérance indiquée par le fabricant, alors $u(V_0) = \Delta/\sqrt{3}$. Pour une pipette de 10 mL de classe A, on obtient :

$$u(V_0) = u_{\text{instrument}} = 0,02 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0,012 \text{ mL.} \quad (4)$$

4.2 Exemple d'estimation raisonnable en TP

Tout comme pour la fiole jaugée, une estimation de la variabilité du geste des élèves peut être obtenue par des séries de remplissages et pesées (en prenant garde à la précision des balances, cf annexe). Nous avons obtenu, pour $V_0 = 10$ mL, avec 70 prélèvements d'étudiants, un écart-type (figure 3) :

$$u(V_0) = u_{\text{opérateur}} = 0,049 \text{ mL.} \quad (5)$$

C'est quatre fois supérieur à l'estimation à minima, ce qui montre que $u_{\text{opérateur}}$ domine $u_{\text{instrument}}$: on a $u(V_0) = \sqrt{(u_{\text{opérateur}})^2 + (u_{\text{instrument}})^2} = 0,050$ mL. Il s'agissait de pipettes à un trait, et on peut s'attendre à une variabilité plus grande d'un facteur $\sqrt{2}$ avec des pipettes à deux traits : $u_{\text{opérateur}} = \sqrt{2} \times 0,049 = 0,070$ mL.

Comme pour la fiole, la variabilité est probablement proportionnelle au carré du rayon intérieur du tube. La norme ISO 648 donne les rayons suivants : 3,5 mm pour 1 mL, 4,5 mm pour 2 et 5 mL, 5 mm pour 10 mL, 5,5 mm pour 20 et 25 mL, 6 mm pour 50 mL.

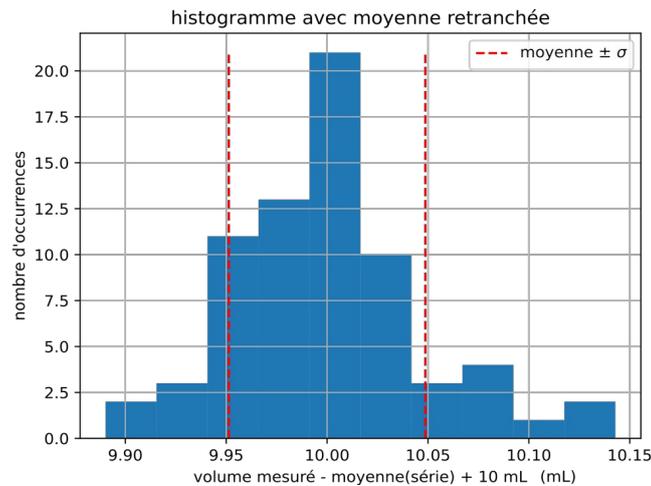


Figure 3 - Distribution des volumes mesurés pour des pipettes de volume nominal $V_0 = 10$ mL. L'histogramme est artificiellement centré sur 10 mL, car pour les volumes d'une série donnée (il y a 4 séries), on leur retranche la moyenne de la série en question (cf annexe). Seul l'écart-type importe.

4.3 Estimation de laboratoire

Le guide Eurachem indique les trois mêmes sources que pour la fiole jaugée [2, p. 122 ou 53] : $u_{\text{instrument}} = \Delta/\sqrt{6} = 0,008$ mL (appelé $u_{\text{étalonnage}}$), $u_{\text{opérateur}} = 0,004$ mL (appelé $u_{\text{répétabilité}}$, obtenu par essais par des professionnels), et $u_{\text{température}} = 0,005$ mL (dans les mêmes conditions que pour la fiole). On obtient :

$$u(V_0) = \sqrt{(0,008^2 + 0,004^2 + 0,005^2)} = 0,010 \text{ mL.} \quad (6)$$

Mentionnons également les essais réalisés par un enseignant et un technicien en chimie dans le BUP [5] : ils obtiennent $u_{\text{opérateur}}$ de 0,003 mL à 0,009 mL sur des séries de 5 essais avec une utilisation dans les règles de l'art (norme ISO 4787 : sur une même pipette de 10 mL, pointe en contact avec le récipient en verre incliné de 30°, temps d'attente ; ne pas respecter ceci entraîne des erreurs supérieures à la tolérance de la pipette).

On pourra comparer (4), (5) et (6).

5 Burette graduée

Les indications sur une burette sont similaires à celle d'une pipette. On utilise une burette graduée pour déterminer un volume équivalent $V_{\text{éq}}$. C'est à l'incertitude sur cette grandeur que nous nous intéressons.

5.1 Estimation à minima

La plupart des burettes de lycée sont de classe A ou AS, de 25 mL et graduées tous les 0,1 mL, avec une tolérance $\Delta = 0,05$ mL. Le fabricant garantit ainsi que les indications de volume sont correctes à $\pm \Delta = 0,05$ mL près. Il en résulte une incertitude-type (que l'on retrouve figure 1) :

$$u(V_{\text{éq}}) = u_{\text{instrument}} = 0,05 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0,03 \text{ mL}. \quad (7)$$

5.2 Exemple d'estimation raisonnable en TP

Pour être complet, il faut décomposer la procédure de détermination de $V_{\text{éq}}$ en deux temps. (i) L'opérateur détermine le point où l'équivalence est atteinte, en arrêtant de verser si le repérage est colorimétrique, ou bien en étudiant une courbe de pH, de conductance, de potentiel, etc. On note $u_{\text{point équivalence}}$ l'incertitude-type associée. (ii) L'opérateur mesure le volume qui correspond à ce point, on note alors $u_{\text{opérateur}}$ l'incertitude associée à la lecture et $u_{\text{instrument}}$ celle liée à la précision de la burette. Alors :

$$u(V_{\text{éq}}) = \sqrt{(u_{\text{instrument}})^2 + u_{\text{opérateur}}^2 + u_{\text{point équivalence}}^2}$$

On estime :

- $u_{\text{instrument}} = 0,03$ mL (§5.1)
- $u_{\text{opérateur, type B}} = \sqrt{(2 \times u_{\text{lecture}})^2}$ car il s'agit d'une double lecture (faire le zéro puis lire le volume final). Avec $u_{\text{lecture}} \approx 0,05$ mL / $\sqrt{3}$ (distribution rectangulaire de demi-largeur égale à la demi-graduation) :

$$u_{\text{opérateur, type B}} = 0,04 \text{ mL}.$$

Ceci est une estimation de type B. On peut par ailleurs estimer $u_{\text{opérateur}}$ par une méthode de type A, en demandant aux élèves de faire le zéro, de verser dans un bécher (préalablement taré sur la balance) jusqu'à un volume autour de 10 mL, puis de lire précisément le volume versé $V_{\text{versé}}$. On pèse ensuite le contenu du bécher pour obtenir $V_{\text{pesé}} = m/\rho_{\text{eau}}$. L'écart-type des $V_{\text{versé}} - V_{\text{pesé}}$ obtenus est :

$$u_{\text{opérateur, type A}} = 0,07 \text{ mL}.$$

C'est ce que nous retiendrons. [6] reporte une expérience similaire avec des étudiants en ESPE : $u_{\text{opérateur, type A}} = 0,03$ mL.

- Pour l'incertitude liée au repérage du point d'équivalence, ceci dépend de la méthode utilisée :
 - Un titrage colorimétrique peut se faire à une ou deux gouttes près (cela dépend toutefois de l'indicateur). Alors :
$$u_{\text{point équivalence}} = V_{\text{une goutte}}/\sqrt{3} \approx 0,05 \text{ mL} / \sqrt{3} \approx 0,03 \text{ mL}.$$
 - Un titrage pH-métrique, potentiométrique ou conductimétrique impliquera une incertitude de détermination de $V_{\text{éq}}$ sur le graphique obtenu, à déterminer au cas par cas.

Une courbe de pH avec un saut marqué, avec une mesure tous les 0,2 mL proche du saut, peut permettre une demi-étendue d'incertitude de l'ordre de $\Delta = 0,1$ mL. Mais un suivi moins précis (manque de temps), ou un saut moins marqué, donneront un Δ plus grand (figures 4 et 5).
 - D'autres méthodes sont à discuter au cas par cas (régression linéaire sur des portions de courbes, modèle théorique, méthode des tangentes, méthode de Gran...).

Ainsi, en général,

$$\Delta = 0,05 \text{ à } 0,2 \text{ mL et } u_{\text{point équivalence}} = \Delta/\sqrt{3} = 0,03 \text{ à } 0,12 \text{ mL}.$$

Bilan :

$$u(V_{\text{éq}}) = \sqrt{(0,03^2 + 0,07^2 + 0,03^2)} = 0,08 \text{ mL} \quad \text{à} \quad u(V_{\text{éq}}) = \sqrt{(0,03^2 + 0,07^2 + 0,12^2)} = 0,14 \text{ mL}. \quad (8)$$

En terme de demi-étendue :

$$\Delta(V_{\text{éq}}) = \sqrt{3} u(V_{\text{éq}}) = 0,14 \text{ à } 0,25 \text{ mL.}$$

Est-ce raisonnable ? Lors d'un titrage, interviennent aussi les incertitudes sur le volume prélevé (pipette) ou sur une dilution préalable (fiole et pipette). C'est souvent $u(V_{\text{éq}})$ qui domine. Il me semble que les valeurs d'incertitudes présentées ici permettent bien d'avoir compatibilité entre la valeur de référence et la valeur obtenue par les groupes ayant bien manipulé¹⁰ (exemple figure 5). Ce ne serait pas le cas si on en restait à l'estimation à minima, qui est trois à cinq fois plus petite.

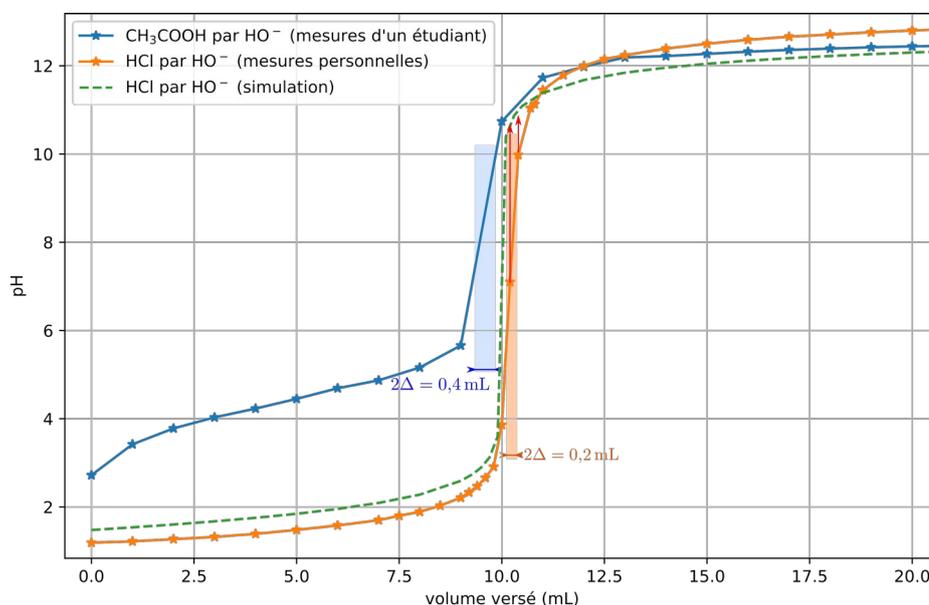


Figure 4 - Deux exemples de suivi pH-métrique d'un titrage par la soude à 0,1 mol/L. Un point par mL pour CH_3COOH , un point tous les 0,2 mL proche du saut pour HCl. Les estimations de Δ sont des suggestions qui semblent raisonnables ici. On en déduit $u_{\text{pt équivalence}} = \Delta / \sqrt{3}$. Il est intéressant de noter que le temps de réponse du pH-mètre s'allonge au milieu du saut : ici pour HCl, après 5 minutes les valeurs à pH = 7 et 10 étaient encore en augmentation. Ne pas attendre a pour effet de rendre le saut moins abrupt et tend, ici, à faire surestimer $V_{\text{éq}}$. Il n'est pas toujours possible d'attendre lors d'un TP en temps limité.

10 Il n'est pas question de rendre tous les résultats des groupes compatibles, car il n'est pas rare qu'un élève commette une erreur fautive (mauvaise utilisation de la pipette, pas ou trop d'agitation, zéro mal effectué, erreur de protocole...).

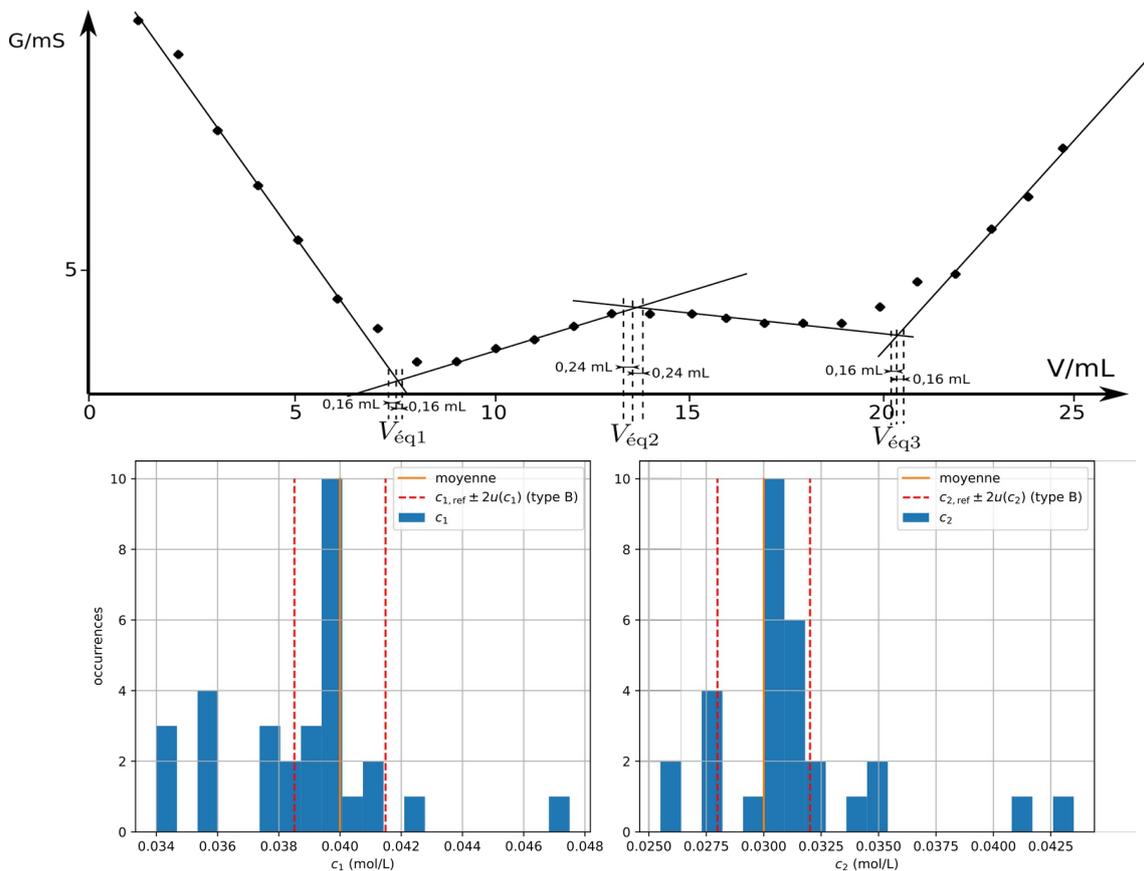


Figure 5 - Exemple du titrage d'un mélange d'acide chlorhydrique, éthanoïque et d'ions ammonium par de la soude, suivi par conductimétrie. Mesures d'étudiants. Si le volume initial dans le bécher est grand devant le volume versé depuis la burette, la conductivité est affine par morceaux avec les intersections qui donnent les volumes équivalents. Histogrammes : résultats des de la classe. L'incertitude-type $u(c_i)$ est calculée par estimation de type B : $c_i = c_B V_{\text{eq}i}/V_0$ et donc $u(c_i)^2 = u(c_B)^2 + u(V_{\text{eq}i})^2 + u(V_0)^2$, avec notamment $u(V_{\text{eq}1}) = 0,16/\sqrt{3}$ mL (cf premier graphique), $u(V_0) = 0,05$ mL (pipette de 10 mL, tableau 1), $u(c_B)/c_B = 1\% / \sqrt{3}$ (hypothèse). De même pour $c_2 = c_B(V_{\text{eq}2} - V_{\text{eq}1})/V_0$.

5.3 Exemple d'estimation de laboratoire

Le guide Eurachem [2, p. 53] prend l'exemple du titrage de HCl par de la soude, avec une burette automatique à piston, dont nous ne disposons pas dans les collections de lycée. Le principe reste le même que pour la fiole ou la pipette : incertitudes liées à la tolérance de la burette ($u_{\text{instrument}}$), à la répétabilité ($u_{\text{opérateur}}$), à la correction en température, et au repérage du point d'équivalence ($u_{\text{point équivalence}}$). Il y est précisé que dans le cas d'un repérage colorimétrique avec de la phénolphthaléine, des études ont montré que $u_{\text{point équivalence}} = 0,03$ mL, et qu'il faut retrancher un volume de 0,05 mL au volume lu (biais systématique lié à cette méthode : on verse toujours un peu trop afin de déclencher le changement de couleur).

Autres exemples, les articles du BUP [7] et [6] (BTS chimie) utilisent une burette de 25 mL de lycée, et obtiennent respectivement :

$$u(V_{\text{eq}}) = \sqrt{(u_{\text{instrument}})^2 + u_{\text{lecture}}^2 + u_{\text{lecture}}^2 + u_{\text{point équivalence}}^2} = 0,054 \text{ mL} \quad (9)$$

et :

$$u(V_{\text{eq}}) = \sqrt{(u_{\text{instrument}})^2 + u_{\text{lecture}}^2 + u_{\text{lecture}}^2 + u_{\text{point équivalence}}^2 + u_{\text{température}}^2} = 0,038 \text{ mL} \quad (9)$$

On pourra comparer (7), (8) et (9). Notre estimation (8) est plus grande du fait qu'elle vaut pour des élèves de lycée. Du reste, l'écart-type expérimental inter-groupes donné dans l'annexe 3 de [6] montre que leur estimation de $u(V_{\text{eq}})$ est probablement trop optimiste.

Bilan

Lors d'un titrage, on a parfois tendance à estimer les incertitudes d'une façon asymétrique et déroutante pour l'élève : pour la fiole ou la pipette, lire automatiquement l'indication de tolérance (l'estimation à minima), mais toutefois pour $V_{\text{éq}}$, ne pas tenir compte de l'indication sur la burette, et estimer $u(V_{\text{éq}})$ en considérant la variabilité du geste ou le doute sur la lecture de V , la lecture de la courbe, etc.

Il semble plus logique pour les apprentissages de généraliser une approche selon laquelle il y a toujours « la variabilité dans la fabrication de l'instrument (tolérance écrite dessus) » et « la variabilité liée à l'opérateur qui manipule et qui lit ». Ceci vaut pour tout instrument.

Le tableau 2 montre des exemples. S'il est facile d'estimer $u_{\text{instrument}}$, il est en revanche souvent trop chronophage ou complexe de faire estimer $u_{\text{opérateur}}$ aux élèves. Une approche possible est de tout estimer dans un cas simple, typiquement celui de la fiole jaugée lors d'un TP introductif, puis de donner des résultats pré-établis pour la pipette, la burette, etc., lorsque nécessaire, en conservant le vocabulaire $u_{\text{instrument}}$, $u_{\text{opérateur}}$, $u_{\text{supplémentaire}}$.

Instrument	$u_{\text{instrument}}$	$u_{\text{opérateur}}$	$u_{\text{supplémentaire}}$
Fiole jaugée ex. pour 100 mL	tolérance / $\sqrt{3}$ 0,06 mL	0,2 mL	
Pipette jaugée ex. pour 10 mL	tolérance / $\sqrt{3}$ 0,012 mL	0,05 mL	
Burette graduée ($V_{\text{éq}}$)	tolérance / $\sqrt{3}$ 0,03 mL	double lecture : 0,07 mL	$u_{\text{pt équivalence}} = 0,03 \text{ à } 0,12$ mL (selon la facilité du repérage)
Appareil numérique	voir notice	Non la plupart du temps. Cas d'un chronomètre : temps de réaction.	$u_{\text{étalonnage}}$ (solution tampon ou de référence, calibrage régulier d'une balance, etc.) Signal bruité, temps d'arrivée d'un pulse non unique...
Règle graduée, vernier	(graduation ou demi-graduation) / $\sqrt{3}$	oui, selon son expérience	Bords de l'objet mal défini, plage de netteté sur un banc optique...

Tableau 2 - Résumé. L'incertitude-type totale est $u = \sqrt{(u_{\text{instrument}}^2 + u_{\text{opérateur}}^2 + u_{\text{supplémentaire}}^2)}$. Pour avoir les demi-étendues Δ , multiplier par $\sqrt{3}$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] JCGM 100:2008 (F), Évaluation des données de mesure – Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure, 1^{ère} édition, septembre 2008
- [2] Guide EURACHEM, Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques, 3^e édition, disponible en français sur le site du LNE
- [3] NIST technical notes 1297 et 1900
- [4] M. Champion, M. Melzani, K. Moris, « Variabilité de l'utilisation de la verrerie en chimie en seconde générale », Bull. Un. Phys., n°1045, été 2022
- [5] C. Mulet-Marquis, E. Bourdeaud, « Quel volume délivre réellement une pipette ? », Bull. Un. Phys., n°1048, nov. 2022
- [6] E. Antonot, « TP qualité en post-bac », Bull. Un. Phys., n°977, oct 2015

[7] D. Boilley et Y. Lallouet, « Nouveau programme de terminale : évaluation numérique des incertitudes de mesures », parties 1 et 2, Bull. Un. Phys., n°1033 et 1034, avril-mai 2021

[8] Éduscol, groupe IREM, « Mesures et incertitudes au lycée », mai 2021

[9] Divers exemples de TP produit par le GRIESP sont disponibles ici : <https://eduscol.education.fr/225/recherche-et-innovation-en-physique-chimie>

Mickaël MELZANI

Professeur de physique-chimie en PTSI

Lycée Raoul Follereau

Belfort (territoire de Belfort)

Annexe : détails sur les protocoles

Le principe est de procéder par pesée du liquide. Pour une fiole, la balance est tarée fiole vide puis utilisée pour peser la fiole pleine. Pour une pipette ou une burette, la balance est tarée avec un bécher vide, la pipette ou la burette vidée dans ce bécher, qui est pesé. On divise la masse lue par $\rho_{\text{eau}} = 997,3 \text{ kg/m}^3$ (valeur à 18 °C, corrigée de la poussée d'Archimède [4]).

Lorsqu'on mesure une série de volumes V_i par pesée du liquide, la variance σ^2 de la série rend compte de différentes sources de variabilité. Dit autrement, σ^2 est la somme de plusieurs variances, qui rendent compte de :

- Variabilité du geste, $(u_{\text{opérateur}})^2$. S'il y a un opérateur, il s'agit de la variabilité de son propre geste. S'il y en a plusieurs, il s'agit en plus de la variabilité inter-opérateurs (ils ne feront pas, même en moyenne, la même chose).
- Variabilité des instruments utilisés s'ils sont différents, $(u_{\text{instrument}})^2$.
- Variabilité des conditions d'utilisation, notamment en température si elle varie au cours des mesures, $(u_{\text{température}})^2$. Ceci sera considéré négligeable ici et ignoré.
- Variabilité pour une seule balance. On parle de répétabilité de la balance : placer la même masse sur la balance peut donner des résultats différents, notamment en fonction de la façon dont l'arrondi est effectué ou en fonction de la position de la masse sur le plateau. Pour des balances de résolution 0,01 g, cette variabilité est de l'ordre de 0,01 à 0,02 g (on peut facilement le tester), et est négligeable devant la variabilité $u_{\text{opérateur}}$ pour des élèves et étudiants. On l'ignore.
- Variabilité d'exactitude entre les différentes balances utilisées, si plusieurs balances sont utilisées. Les pesées d'une même masse par différentes balances donnent en général des résultats différents (cf article partie 2). Si la variance $(u_{\text{inter-balances}})^2$ de cette série de masses affichées n'est pas petite devant $(u_{\text{opérateur}})^2$ ou $(u_{\text{instrument}})^2$, alors il faut trouver un moyen de s'en affranchir. Une solution est de calculer la variance σ_i^2 de chaque série avec une balance donnée. Un offset au niveau de l'exactitude de cette balance n'a pas d'importance pour ce calcul, puisqu'on retranche la moyenne \bar{m}_i des volumes mesurés par cette balance là dans la formule :

$$\sigma_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{N_i} (m_j - \bar{m}_i)^2}{N_i - 1} \quad (10)$$

Ensuite, la variance globale est une moyenne des σ_i^2 , pondérée par le nombre de degrés de liberté $N_i - 1$ (N_i est l'effectif de la série i)¹¹ :

$$\sigma^2 = \frac{\sum (N_i - 1) \sigma_i^2}{\sum (N_i - 1)} \quad (11)$$

Avantages : la moyenne (11) des variances permet de s'affranchir de la variabilité inter-balance, et aussi de la variabilité inter-instruments (car, par exemple, à chaque série correspond une fiole). Elle

11 En anglais, cet estimateur se nomme « pooled variance ». Voir aussi [1, H.5].

estime donc uniquement $(u_{\text{opérateur}})^2$. Pour que ceci soit significatif, il faut au moins une dizaine de valeurs par série. Pour voir s'il est nécessaire d'en passer par là, il faut faire des essais sur les balances utilisées : placer une même masse du bon ordre de grandeur (100 g pour une fiole de 100 mL, 10g pour une pipette de 10 mL), et voir si l'ordre de grandeur des écarts au carré est négligeable ou non devant $(u_{\text{opérateur}})^2$ ou $(u_{\text{instrument}})^2$. Ce n'était pas négligeable chez nous.

Désavantages : on s'affranchit en fait aussi de la variabilité inter-opérateurs. Il ne reste que la variabilité liée aux opérateurs travaillant sur une série donnée. Pour illustrer ce point, prenons l'exemple de nos données sur les fioles jaugées de 100 mL (figure 6). C'est la série numéro 3 qui est entièrement responsable de la bosse à droite dans l'histogramme brut. Il y a deux hypothèses pour expliquer ces valeurs élevées : la balance utilisée pour la série 3 est fortement biaisée, ou bien les étudiants de ce binome tendent à sur-remplir leur fiole. Lorsqu'on utilise la moyenne des variances des séries (équation 11), le fait que cette série-là a un fort écart avec les autres est gommé, et on obtient $\sigma = 0,15$ mL. Si on prend la variance de l'ensemble des 35 volumes, la moyenne élevée de la série 3 n'est pas gommée, on a $\sigma = 0,32$ mL. En conclusion, à défaut d'une enquête plus approfondie (étude de la balance incriminée, étude de ce qu'on fait les étudiants de ce groupe), on peut dire que $u_{\text{opérateur}}$ est encadré par les valeurs $\sigma = 0,15$ mL et $\sigma = 0,32$ mL.

Notons aussi que les tests réellement sérieux se font avec des balances à 0,1 mg étalonnées (norme ISO 4787 et [5]), suffisamment précises pour ne pas être mises en cause comme ici.

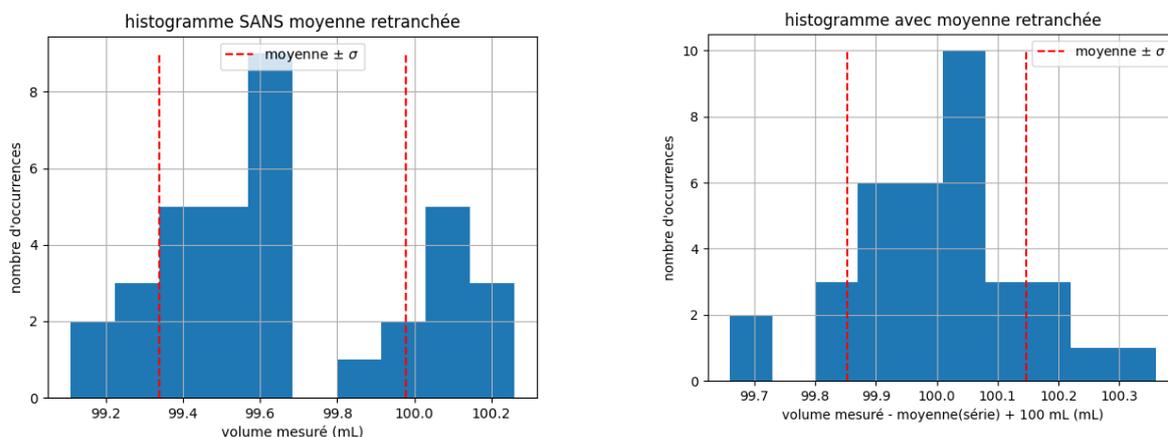


Figure 6 - Histogrammes pour les fioles jaugées. Données brutes à gauche. À droite, traitement par série : on retranche la moyenne de chaque série. Tester la compatibilité de la moyenne avec le volume nominal de la fiole n'a pas d'intérêt à cause de la précision insuffisante des balances.

Concernant les pipettes, nous disposons de 4 pipettes de même marque et de 4 balances de résolution 0,01g. Pour une pipette et une balance donnée, deux ou quatre étudiants réalisent 5 prélèvements chacun. Ceci donne $N_1 = 10$ valeurs de V pour une série et $N_2 = N_3 = N_4 = 20$ valeurs pour trois autres. On obtient $\sigma_1 = 0,06$ mL, $\sigma_2 = 0,01$ mL, $\sigma_3 = 0,05$ mL, $\sigma_4 = 0,04$ mL. La répétabilité d'une unique balance est suffisamment bonne pour ne pas affecter ces résultats, et l'exactitude d'une unique balance est sans importance pour un calcul de variance sur les données d'une même balance. L'équation (11) donne $\sigma = 0,049$ mL. Pour comparaison, l'écart-type obtenu directement sur les 70 volumes est 0,055 mL. On constate donc que sur une portée de 10 g, les quatre balances utilisées s'accordent raisonnablement.

Enfin, concernant les burettes, nous disposons de deux séries de 10 mesures sur deux burettes. Nous avons procédé au même traitement des données afin de s'affranchir de la variabilité de la balance et de l'instrument. Il ne reste donc que la variabilité liée à la double lecture.