Incertitudes, à quoi s'attendre en TP ?
Verrerie et titrages

par **Mickaël MELZANI**

Cet article présente des exemples d'estimations d'incertitudes dans différentes situations (fiole, pipette et burette), avec trois niveaux de complexité : estimation à minima, raisonnable en TP, et de laboratoire. L'estimation dite raisonnable en TP permet de savoir à quelle incertitude s'attendre de la part d'élèves typiques avec du matériel de lycée typique. Les trois niveaux d'estimations permettent de voir une diversité d'évaluations et de prendre conscience du fait que l'estimation d'une incertitude n'admet pas une bonne réponse unique, mais plusieurs réponses raisonnables. Enfin, nous proposons de toujours mentionner qu'une incertitude possède une composante liée à l'instrument et une composante liée à l'opérateur.

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 et guides le soulignent [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 peut-être 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 faire 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 $u_{opérateur}$ 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 [1,2,3]. 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.

Quelques instruments de mesure et incertitudes-types associées considérées dans cette étude :
- balance au 1/10ème : $u(m_{mesurée}) = 0{,}1$ g
- fiole jaugée 25,0 mL : $u(V_{mesuré}) = u(V_{fiole}) = 0{,}04$ mL
- éprouvette graduée 25 mL : $u(V_{mesuré}) = u(V_{éprouvette}) = 0{,}5$ mL
- burette graduée : $u(V_{mesurée}) = u(V_m) = 0{,}03$ mL

- L'incertitude-type sur la mesure de volume V dépend de la fiole jaugée utilisée. Elle est donnée par la relation $u(V) = \frac{t}{\sqrt{3}}$ avec $\boxed{t = \text{……… mL}}$ la tolérance indiquée sur la fiole.

Figure 1 - *Exemple d'incertitudes « à minima » dans des sujets d'ECE (numéros 8 et 26 en 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 $[x\text{-}\Delta, x\text{+}\Delta]$. 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 d'incertitude**. Le facteur √3 provient du choix d'une distribution uniforme (rectangulaire). Il devient √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 Δ/√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.

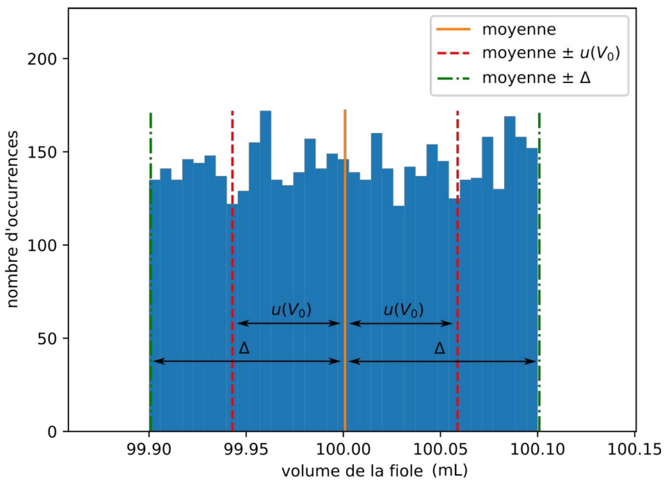

Figure 2 - *Distribution uniforme (simulée) des volumes de 5000 fioles jaugées de volume nominal V_0 = 100 mL et de tolérance Δ = 0,1 mL. Ceci illustre la différence entre Δ et u, avec ici u= Δ/√3 pour la distribution uniforme.*

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 :

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

3 Fiole jaugée

On trouve plusieurs indications sur la fiole : sa classe (A pour les plus précises), sa tolérance (par exemple ±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 Δ = 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 :

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

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 √N ici). Avec les chiffres du tableau, il semble raisonnable de prendre, pour une fiole de 100 mL :

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

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'expérimentateur 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±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 :

  $$100 \text{ mL} \times 4 \text{ °C} \times 2{,}1\times10^{-4} \text{ °C}^{-1} = 0{,}084 \text{ mL}.$$

  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 ±4 °C de façon uniforme, ce qui donne une variation de V de ± 0,084 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 :

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

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

Opérateurs et instruments	**Écart-type σ des volumes prélevés**	**Tolérance fabricant / √3**
Fiole jaugée		
Élèves 2nd, 50 mL [Frédéric G.]	0,22 mL	0,1/√3 = 0,06 mL
Élèves 2nd, 50 mL [Philippe R.], *N*=34	0,30 mL	0,06 mL
Élèves 2nd, 100 mL [Eduscol, 9], *N*=22	0,35 mL	0,06 mL
Élèves 2nd, 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
Étudiants en ESPE [6], *N*=10	0,03 mL	
Éprouvette graduée		
Élèves de 2nd, 50 mL [Frédéric G.]	0,4 mL	0,3 mL
Élèves de 2nd, 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 (N prélèvements), et comparaison avec l'incertitude-type obtenue via la tolérance inscrite sur la verrerie. La diversité des résultats souligne l'absence d'une « bonne réponse unique » lors de l'estimation d'une incertitude.*

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 :

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

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) :

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

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.

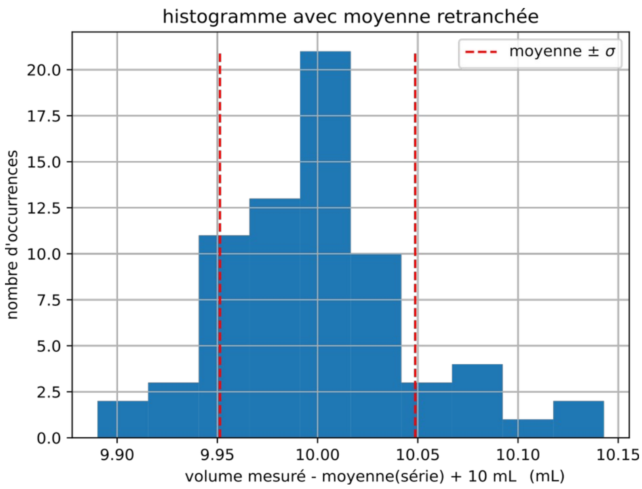

Figure 3 - *Distribution des volumes mesurés pour des pipettes de volume nominal V_0 = 10 mL. L'histogramme est artificiellement centré sur 10 mL, car pour les volumes d'une série donnée (il y a 4 séries, pour une série donnée la balance et la pipette utilisées sont les mêmes), on leur retranche la moyenne 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 :

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

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 ; ils constatent que 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 $V_{éq}$. 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 Δ = 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) :

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

5.2 Exemple d'estimation raisonnable en TP

Pour être complet, il faut décomposer la procédure de détermination de $V_{éq}$ en deux temps. (i) L'expérimentateur 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 $u_{point\ équivalence}$ l'incertitude-type associée. (ii) L'expérimentateur mesure le volume qui correspond à ce point, on note alors $u_{opérateur}$ l'incertitude associée à la lecture et $u_{instrument}$ celle liée à la précision de la burette. Alors :

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

On estime :

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

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

  Ceci est une estimation de type B. On peut par ailleurs estimer $u_{opérateur}$ 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 $V_{versé}$. On pèse ensuite le contenu du bécher pour obtenir $V_{pesé} = m/\rho_{eau}$. L'écart-type des $V_{versé}$ - $V_{pesé}$ obtenus sur 20 essais est :

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

  C'est ce que nous retiendrons. [6] reporte une expérience similaire avec des étudiants en ESPE : $u_{opérateur,\ type\ A}$ = 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). En étant optimistes :

    $$u_{point\ équivalence} = V_{une\ goutte}/\sqrt{3} \approx 0{,}05 \text{ mL} / \sqrt{3} \approx 0{,}03 \text{ mL}.$$
  - Un titrage pH-métrique, potentiométrique ou conductimétrique impliquera une incertitude de détermination de $V_{éq}$ 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 Δ = 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,

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

Bilan :

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

En terme de demi-étendue :

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

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($V_{éq}$) 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 manipulé[10] (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.

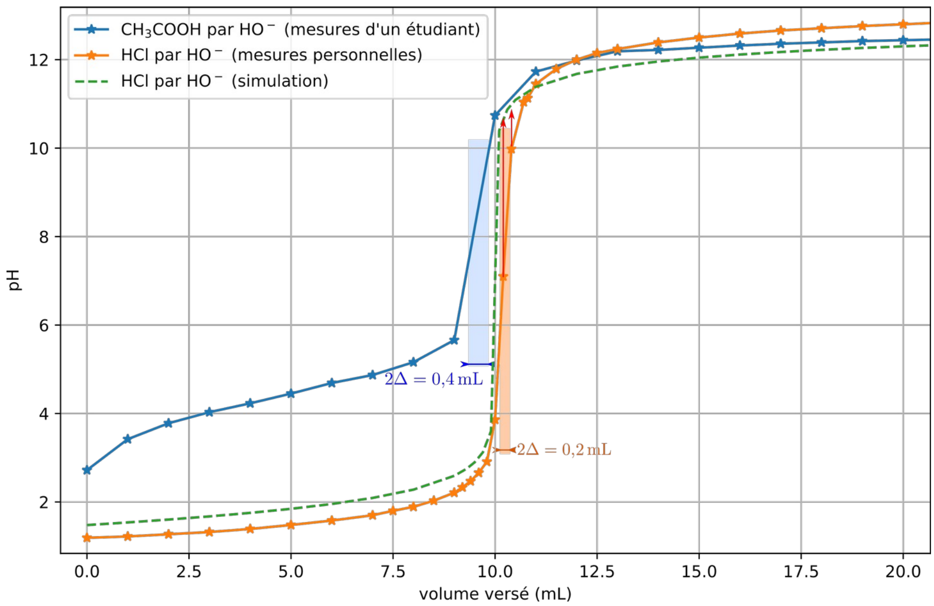

Figure 4 - *Deux exemples de suivi pH-métrique d'un titrage par la soude à 0,1 mol/L. Un point par mL pour CH_3COOH, un point tous les 0,2 mL proche du saut pour HCl. Les estimations de Δ sont des suggestions qui semblent raisonnables ici. On en déduit $u_{pt\ équivalence} = \Delta / \sqrt{3}$. Il est 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 $V_{éq}$. 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...).

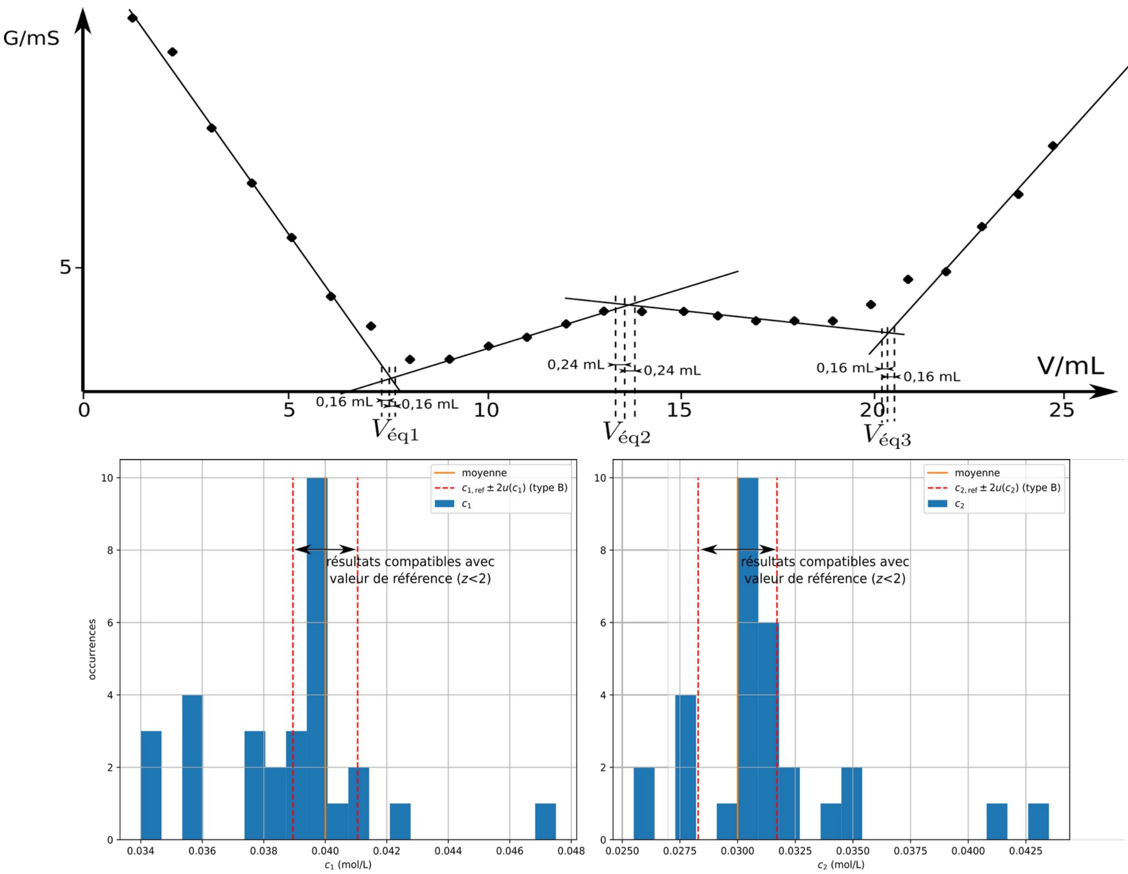

Figure 5 - *Exemple du titrage d'un mélange d'acide chlorhydrique (concentration c_1), éthanoïque (c_3) et d'ions ammonium (c_2) par de la soude (c_B), suivi par conductimétrie. Mesures d'étudiants. Si le volume initial dans le bécher est grand devant le volume versé depuis la burette, la conductivité est affine par morceaux avec les intersections qui donnent les volumes équivalents. Histogrammes : résultats des groupes de la classe. L'incertitude-type $u(c_i)$ est calculée par estimation de type B : $c_1 = c_B V_{eq1}/V_0$ et donc $u(c_1)^2/c_1^2 = u(c_B)^2/c_B^2 + u(V_{éq1})^2/V_{éq1}^2 + u(V_0)^2/V_0^2$, avec $u(V_{éq1}) = u_{\text{point équivalence}} = 0{,}16/\sqrt{3}$ mL (cf premier graphique, les 0,16 mL sont estimés en jouant sur les droites), $u(V_0) = 0{,}05$ mL (pipette de 10 mL, tableau 1), $u(c_B)/c_B = 1\,\% / \sqrt{3}$ (hypothèse). De même pour $c_2 = c_B(V_{éq2} - V_{éq1})/V_0$.*

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 phénolphtaléine, 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 :

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

et :

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

On pourra comparer (7), (8) et (9). Notre estimation (8) est plus grande du fait qu'elle vaut pour des élèves de lycée.

Bilan et proposition didactique

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, mais toutefois pour $V_{éq}$, ne pas tenir compte de l'indication sur la burette, et estimer $u(V_{éq})$ en considérant la variabilité du geste ou le doute sur la lecture de V ou sur la lecture de la courbe.

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) » qui donne $u_{instrument}$ (ou $\Delta_{instrument}$ si on raisonne avec les demi-étendues) et « la variabilité liée à l'opérateur qui manipule et qui lit » qui donne $u_{opérateur}$ (ou $\Delta_{opérateur}$), et parfois une contribution autre notée u_{autre} (ou Δ_{autre}). Ceci vaut pour tout instrument, avec l'un ou l'autre terme qui sera parfois négligé. Il est ainsi possible d'adopter une approche unifiée auprès des élèves, en conservant le vocabulaire $u_{instrument}$, $u_{opérateur}$, u_{autre}, et suivie tout au long de l'année. Une idée est de donner un tableau qui ressemble au tableau 2, conservé et dont les lignes « exemple » sont complétées lors de quelques séances de TP[11].

Remarquons qu'il est souvent trop chronophage de faire estimer $u_{opérateur}$ aux élèves par une étude de type A. 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 (par exemple piochés dans cet article !) pour les autres instruments.

Instrument	$\Delta_{instrument}$	$\Delta_{opérateur}$	Δ_{autre}
Fiole jaugée ex. pour 100 mL :	tolérance / √3 0,1 mL	 0,3 mL	
Pipette jaugée ex. pour 10 mL :	tolérance 0,02 mL	 0,09 mL	
Burette graduée ($V_{éq}$) exemple :	tolérance 0,05 mL	double lecture 0,14 mL	$\Delta_{pt\ équivalence}$ (selon facilité repérage) 0,05 mL (goutte) à 0,2 mL (saut large)
Appareil numérique	notice	non la plupart du temps cas d'un chronomètre : temps de réaction	pH ou conductimètre : incertitude sur la solution tampon ou de référence. Balance : calibrage régulier... Oscilloscope : signal bruité, temps d'arrivée d'un pulse...
Règle graduée, vernier	graduation ou demi-graduation	oui, selon son expérience (par ex. avec un vernier)	Si bords de l'objet mal défini (tache lumineuse, etc.), ou plage de netteté étendue sur un banc optique...

Tableau 2 - *La demi-étendue d'incertitude totale est* $\Delta = \sqrt{(\Delta_{instrument}^2 + \Delta_{opérateur}^2 + \Delta_{supplémentaire}^2)}$. *On peut proposer un tel tableau aux élèves, à compléter avec des exemples au cours de l'année. On peut aussi le proposer en raisonnant sur les incertitudes-types (diviser les Δ par √3).*

BIBLIOGRAPHIE

[1] JCGM 100:2008 (F), Évaluation des données de mesure – Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure, 1ere édition, septembre 2008

[2] Guide EURACHEM, Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques, 3e édition, disponible en français sur le site du LNE

11 Un exemple distribué à des étudiants de CPGE : mmelzani.fr/downloads.php?id=1292 (une version pour le lycée de l'affiche est visible ici : http://proftr.fr/StageMI/poster_eleve_version_diffusion.pdf).

[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 produits par le GRIESP sont disponibles ici : https://eduscol.education.fr/225/recherche-et-innovation-en-physique-chimie

Annexe : détails sur les protocoles

Une annexe en ligne contient une description des protocoles utilisés pour réaliser les mesures labélisées « cet article » dans le tableau 1. Elle contient aussi les données correspondantes, dans un script Python qui sert à leur exploitation.