CHAPITRE II

LES ERREURS DANS LES ANALYSES CHIMIQUES

1. QUELQUES DEFINITIONS

1.1. Prises

Les prises sont des échantillons de taille similaire qui sont tous traités exactement de la même manière au cours de l'analyse.

1.2. Moyenne $(\overline{x})$

$$\overline{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N} \qquad (1)$$

x_i: la somme des résultats individuels des différentes prises,

N: le nombre de mesures effectuées.

1.3. Médiane

La médiane est la valeur centrale d'une série de données classées par ordre de grandeur.

1.4. Précision

$$Ecart\ à\ la\ moyenne = di = /x_i - \overline{x}/ \qquad (2)$$

1.5. Exactitude

1.5.1. Erreur absolue (E)

$$E = x_i - x_r \qquad (3)$$

1.5.2. Erreur relative (E_r)

$$E_r = \frac{x_i - x_r}{x_r} \times 100\ \% \qquad (4)$$

2. TYPES D'ERREURS DANS LES DONNEES EXPERIMENTALES

2.1. ERREURS SYSTEMATIQUES

2.1.1. Source d'erreurs systématiques

2.1.1.1. Erreurs instrumentales

Les erreurs instrumentales causées par les imperfections des dispositifs de mesure et par les instabilités de leurs alimentations.

2.1.1.2. Erreurs dues à la méthode

Le comportement chimique ou physique non idéal des réactifs et des réactions, sur lesquels repose une analyse peut être à l'origine d'erreurs systématiques dues à la méthode.

2.1.1.3. Erreurs personnelles

Beaucoup de mesures nécessitent des jugements personnels.

2.2. ERREURS ALEATOIRES

2.2.1. Distribution des données expérimentales

A titre d'exemple, l'étalonnage d'une pipette de 10 ml.

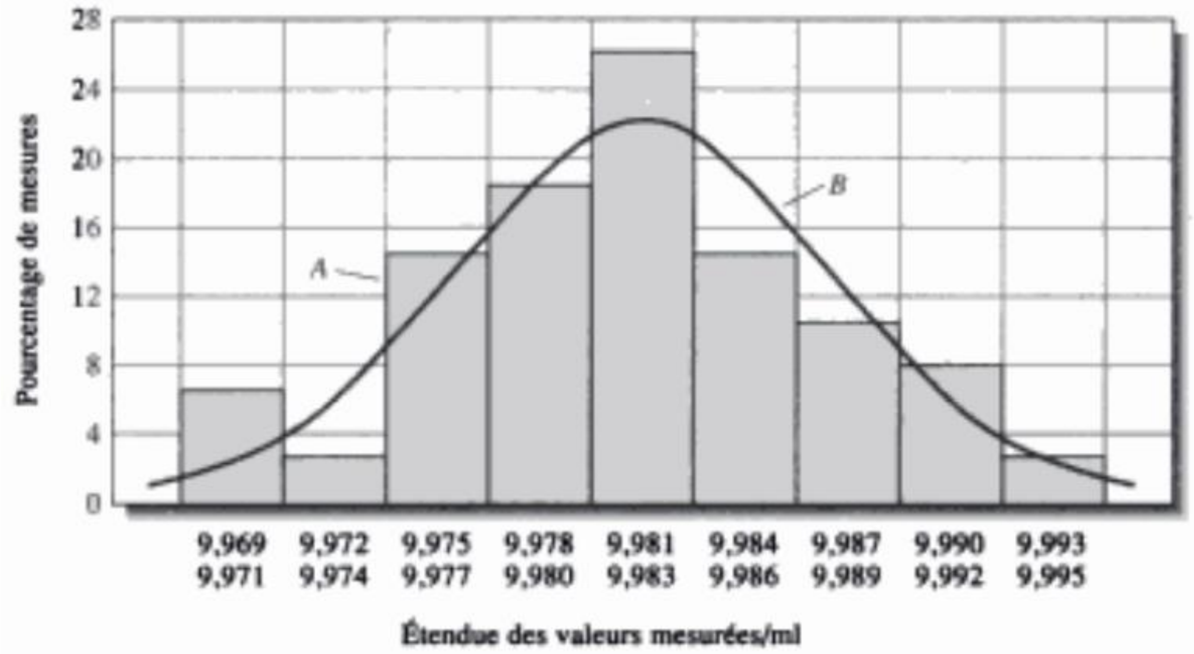

Figure 1. A) histogramme montrant la distribution des 50 résultats, B) courbe de gauss

2.2.2. Traitement statistique de l'erreur aléatoire

2.2.2.1. L'échantillon et la population

En statistique, on appelle échantillon de données un nombre fini d'observations expérimentales.

Une population ou univers de données un nombre fini d'observations théorique.

2.2.2.2. Propriétés d'une courbe de Gauss

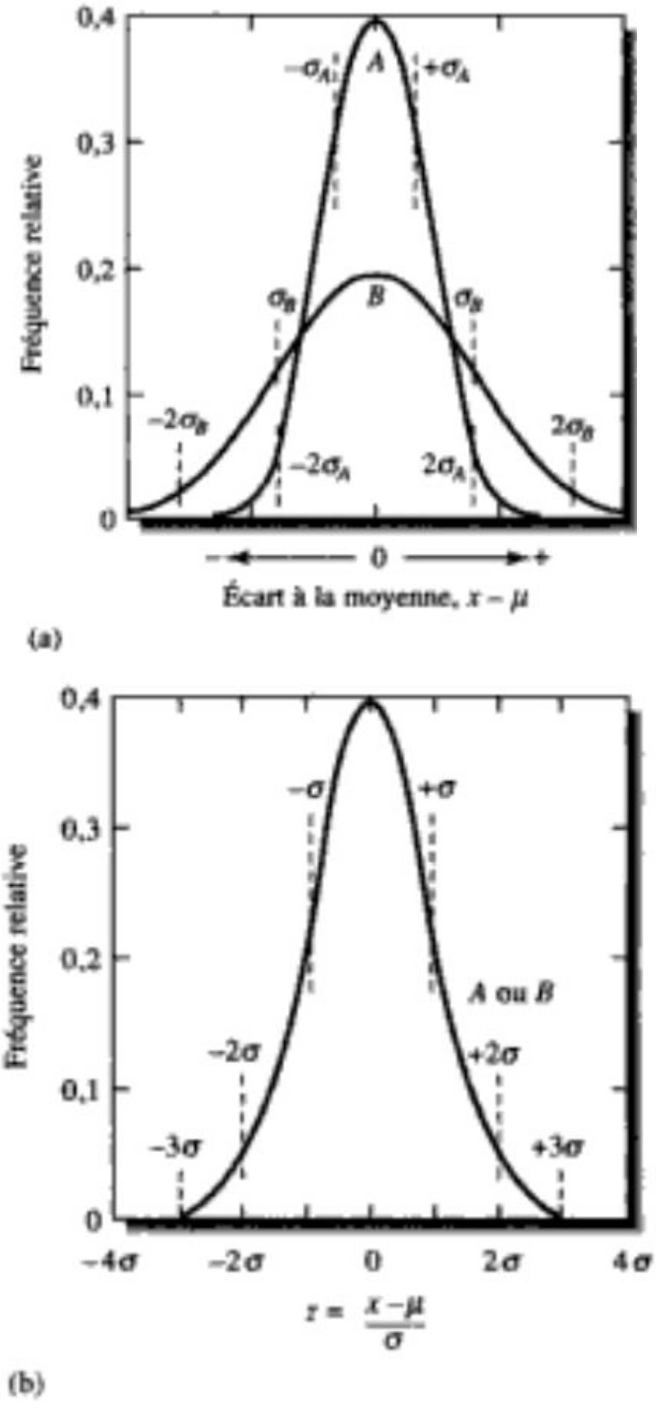

Figure 2. Courbes d'erreur normales. (a) L'abscisse est l'écart à la moyenne en unités de mesure. (b) L'abscisse est l'écart à la moyenne en unités de $\boldsymbol{\delta}$.

a. Moyenne de la population (μ) et moyenne de l'échantillon ($\overline{x}$)

$$\overline{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N} \quad N \text{ est petit} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \quad (5)$$

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N} \quad N \rightarrow \infty \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \quad (6)$$

b. Ecart- type de la population (δ)

$$\delta = \left(\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i-\mu)^2}{N}\right)^{1/2} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \quad (7)$$

c. L'écart-type de la population comme mesure de la précision (S)

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1}(x_i-\overline{x}_1)^2}{N-1}} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \quad (8)$$

d. Une variante de l'expression de l'écart- type de l'échantillon (S)

$$S = \left(\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}}{N-1}\right)^{1/2} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \quad (9)$$

e. Erreur type d'une moyenne (S_m)

$$S_m = e\ cart - type\ de\ x = \frac{s}{\sqrt{N}} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \quad (10)$$

f. Degrés de liberté

Nombre totale de mesures – nombre d'échantillon = nombre de degrés de liberté

g. Application

$$\overline{x}_3 - \frac{t\,s_3}{\sqrt{N}} < \mu_3 < \overline{x}_3 + \frac{t\,s_3}{\sqrt{N}} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \quad (11)$$

2.2.2.3. Autres termes employés pour exprimer la précision des échantillons de données

a. Variance (S^2)

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}(\bar{x}-x)^2}{N-1} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \quad (12)$$

b. Ecart-type relatif (S_r)

$$S_r = \left({}^{S}/_{\bar{x}}\right) \times 1000\ ‰ \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \quad (13)$$

c. Coefficient de variation (CV)

$$CV = \left({}^{S}/_{\bar{x}}\right) \times 100\ \% \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \quad (14)$$

d. Étendue

C'est la différence entre la plus grande et la plus petite des valeurs de la série.

2.2.3. L'écart type des résultats calculés

Tableau 1 : Propagation des erreurs dans les opérations algébriques.

Type d'opération	Example	Ecart-type de y
Addition ou soustraction	$y = a + b - c$	$S_y = \sqrt{S_a{}^2 + S_b{}^2 + S_c{}^2}$
Multiplication ou division	$y = a \times b/c$	$\frac{S_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{S_c}{c}\right)^2}$
Exponentielle	$y = a^x$	$\frac{S_y}{y} = x\,\frac{S_a}{a}$
Logarithme	$y = \log_{10} a$	$S_y = 0.434\,\frac{S_a}{a}$

3. CHIFFRES SIGNIFICATIFS

3.1. METHODE DE DETERMINATION DU NOMBRE DE CHIFFRES SIGNIFICATIFS

3.1.1. Description de la méthode

Afin de déterminer le nombre de chiffres significatifs d'une valeur, il faut retenir la règle suivante : dans un nombre, les chiffres significatifs correspondent à l'ensemble des chiffres apparaissant à partir du premier chiffre différent de zéro en allant de la gauche vers la droite.

3.1.2. Application de la méthode

3.1.2.1. Cas des zéros

Cette méthode de décompte du nombre de chiffres significatifs implique en particulier que les zéros situés le plus à droite dans un nombre, y compris ceux situés après la virgule, sont significatifs : ils apportent une indication sur la précision du nombre.

3.1.2.2. Cas des puissances de 10

Quand une valeur est exprimée en notation scientifique avec une puissance de 10, tous les chiffres se trouvant devant la puissance de 10 sont significatifs : la puissance de 10 n'est pas prise en compte dans le décompte des chiffres significatifs.

3.2. DETERMINER LE NOMBRE DE CHIFFRES SIGNIFICATIFS DANS DES OPERATIONS SIMPLES

3.2.1. Cas des multiplications

Lors d'une multiplication, la précision du résultat se trouve être limitée par la précision des termes multipliés **:** le produit possède une précision équivalente à celle du terme dont la précision est la plus faible**.**

3.2.2. Cas de division

Pour ce qui est de la division, le même constat peut être fait : la précision du résultat se trouve être limitée par la précision des termes divisés : le quotient possède une précision équivalente à celle du terme dont la précision est la plus faible.

3.2.3. Cas des additions et des soustractions

La méthode à suivre pour déterminer le nombre de chiffres significatifs du résultat d'une opération d'addition ou de soustraction est différente de la méthode décrite plus haut pour les multiplications et divisions.

3.2.4. Cas de logarithme

Après un logarithme, le résultat doit avoir autant de chiffres significatifs après la virgule que la valeur.

Cette règle amène à des subtilités avec le logarithme décimal.

4. STATISTIQUES ET PROBABILITE

4.1. TEST DE DIXON (TEST Q)

Pour appliquer ce test, il faut calculer une valeur **Q**, et la comparer aux valeurs de $\mathbf{Q_{crit}}$ fournies dans des tables, pour un niveau de confiance donné.

$$Q = \frac{Ecart}{Etendu} \qquad (15)$$

On classe ces résultats par ordre de valeur croissante.

$$x_1 < x_2 < \ldots\ldots\ldots < x_{n-1} < x_n$$

Nb d'Observation testées	Si on suspecte la valeur la plus élevée	Si on suspecte la valeur la plus faible
3 à 7	$r_{10} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$	$r_{10} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$
8 à 10	$r_{11} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$	$r_{11} = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$
11 à 13	$r_{21} = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_2}$	$r_{21} = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$
14 à 25	$r_{22} = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}$	$r_{22} = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}$

4.2. TEST DE FISHER (TEST F)

On désire savoir si l'une des deux séries de mesures est plus dispersée que l'autre, ou bien si la différence entre S_1 et S_2 s'explique par des simples erreurs aléatoires.

$$F_{observé} = S_{max}^2/S_{min}^2 \qquad (16)$$

4.3. TEST DE STUDENT (TEST T)

Un type de problème qui se poser au chimiste est le suivant : une série de déterminations a été faite ; par exemple les dosages de fluor indiqués tableaux suivant.

x_1	54,2	56,2	54,1	54,1	53,9	54,0	54,6	54,0	53,7	53,0	54,2	54,3

x_2	55,4	55,9	54,6	56,5

L'écart-type estimé à l'aide de l'ensemble des résultats est calculé par la formule suivante :

$$S^2 = \frac{(N_1-1)S_1^2 + (N_2-1)S_2^2}{N_1+N_2-2} = \frac{6,05 + 1,92}{14} = 0,76$$

$$t = \frac{/\bar{x}_1 - \bar{x}_2/}{S}\sqrt{\frac{N_1N_2}{N_1+N_2}} = \frac{1,5}{0,76}\sqrt{\frac{48}{16}} = 3,5$$