

## Chap II - Parties

## Chiffres significatifs et erreurs en chimie analytique

①

### I - Introduction

Les scientifiques en général utilisent tous des nombres pour exprimer leurs résultats. Les chimistes, physiciens, biologistes, astronomes, ... etc doivent souvent écrire de très grands ou de très petits nombres, comme par exemple la masse d'un électron ou la distance entre le soleil et Terre. Ce fait nécessite le recours à de nombreuses notions telles que l'écriture scientifique d'un nombre et les chiffres significatifs.

### II - Ecriture Scientifique d'un nombre.

1) **Définition**: C'est une notation particulière des nombres, son but est de réduire l'écriture d'un nombre en utilisant des puissances de 10 en particulier pour les très grandes et très petites valeurs. Cette notation se compose d'un nombre décimal plus grand ou égal à 1 et strictement inférieur à 10.

On peut l'exprimer comme suit :  $(\pm) a \cdot 10^n$

- $a$ : est un nombre décimal tq :  $1 \leq a < 10$
- $n$ : entier relatif ( $n \in \mathbb{Z} : n > 0$  ou  $n < 0$ )
- Par convention :  $10^0 = 1$

#### Exemples :

- $-0,00024 = -2,4 \cdot 10^{-4}$
- $1234,56 = 1,23456 \cdot 10^3$

2) **Astuce**: Il suffit de connaître le nombre de chiffres desquels on déplace la virgule pour avoir la puissance " $n$ ".

**Exemples :**

$$m_H = 1,7 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb}$$

$$N = 6,023 \cdot 10^{23}$$

(2)

**Remarque:** La puissance peut être notée E ou e

**Exp:**  $1,235 \cdot 10^6 = 1,235 \cdot 10^6 = 1,235 \cdot e^6$

### III - Notions générales sur les chiffres significatifs :

- À la différence des mathématiques, on distingue en chimie et en physique deux catégories de nombres :
- a) Les valeurs issues de mesures, connues avec plus ou moins de précision car le résultat d'une mesure dépend de plusieurs facteurs.
- b) Les valeurs connues de façon exacte et sont fixes.

Exp:  $E_C = \frac{1}{2} m v^2$  ;  $1 J = 24 h$

Dans ces 2 types de valeurs on conserve dans le résultat final (à utiliser) les chiffres qui sont utiles, c'est à dire en accord avec la précision attendue. Ces chiffres sont dits significatifs.

- 1 - **Définition:** On entend par chiffres significatifs d'un résultat de mesure, un ensemble de chiffres dont on est certain et qui décrivent succinctement la mesure plus un dernier chiffre qui peut être estimé et qu'on appelle "le chiffre douteux".
- Le nombre de C.S est en relation directe avec la précision

## 2 - Caractéristiques des C.S.

- a - Tous les chiffres non nuls dans un nombre sont significatifs
- b - Les 0 à l'intérieur d'un nombre sont significatifs
- c - Les 0 à droite d'un nombre sont significatifs
- d - Les 0 à gauche d'un nombre ne sont pas significatifs.

## Exemples :

a - 538452 (6 C.S.)

b - 105 (3 C.S) ; 100004 (6 C.S.)

c - 2500 (4 C.S) ; 3,050 (4 C.S) ; 28,0 (3 C.S.)

Le 0 à droite après la virgule  $\Rightarrow$  Precision

d - 0,035 (2 C.S) ; 0,00502 (3 C.S.)

## Remarques :

- Il ne faut jamais confondre chiffres significatifs avec le nombre de chiffres après la virgule
- La notation scientifique aide à dénombrer les C.S  
Exp:  $0,00615 = 6,15 \cdot 10^{-3}$  (3 C.S)
- Le nombre de C.S pour les valeurs exactes est considéré comme infini

Exp:  $1 J = 24 h$  (2 C.S Théoriquement)

Physiquement on peut écrire, selon la précision attendue,

$$24 h = 24,000\dots000$$

- Erreurs courantes : utilisation des valeurs approximées

Exemple : La vitesse de la lumière est donnée par

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} \Rightarrow (1 \text{ C.S})$$

Alors que sa valeur calculée exacte :  $c = 299792458 \text{ m.s}^{-1}$ 

$$\Rightarrow c \approx 300000000 \text{ m.s}^{-1} \Rightarrow (9 \text{ C.S})$$

### 3 - Présentation du résultat d'un calcul :

(4)

**Règle !** "La précision d'un résultat correspond au nombre de C.S. dans la donnée la moins précise"

**Exemple:**  $\underbrace{9,5,4}_{4 \text{ C.S.}}, \underbrace{12,5}_{3 \text{ C.S.}} = \underbrace{1,84}_{3 \text{ C.S.}} \cdot 10^3$

*La donnée la (-) précise*

→ Il faut arrondir le résultat obtenu pour avoir le même nombre de décimales que celle qui est la moins.

### 4 - Arrondi arithmétique : Valeur approchée

C'est l'arrondi à la valeur la plus proche du dernier chiffre choisi : Augmenter ce chiffre d'une unité si le suivant vaut ou moins 5  $\Rightarrow$  Arrondisage par excès, ou Conserver ce chiffre d'une unité si le suivant est inférieur à 5  $\Rightarrow$  arrondisage par défaut

• **Exemple :**  $3,046 \rightarrow 3,05$  ;  $37,799 \rightarrow 37,80$

• **Remarque :** Si la précision d'un résultat nécessite un seul chiffre après la virgule, on arrondi de façon à en garder un seul chiffre.

**Exemple :**  $1,349 \rightarrow 1,3$  ;  $1,350 \rightarrow 1,4$   
 $1,367 \rightarrow 1,4$

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

**Inconvénient de la méthode :** Il est difficile de vérifier une analyse statistique approfondie. (Résultats pastés) Precis

• **Remarque:** Il existe plusieurs autres méthodes d'arrondissement, on cite à titre d'exemples : "Arrondi au pair", arrondi stochastique, et arrondi en présence d'un logarithme... etc.

## IV. Les incertitudes :

Toutes les mesures en science (chimie, physique, biologie,...etc) sont réalisées à l'aide d'un appareil ou un instrument donc elles présentent nécessairement une incertitude ou une erreur.

1. **Définition:** L'incertitude est un paramètre associé au résultat d'une mesure qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurable.

• En d'autres termes, un modèle théorique permet de déterminer par calcul une mesure exacte d'un système étudié, par contre une mesure physique (en pratique) ne donne jamas un résultat infiniment précis. Il y a toujours une marge d'erreurs. c.à.d on obtient un intervalle de valeurs dans lequel on est sûr de trouver le résultat qu'on appelle : "intervalle de Confiance".

• La différence entre la valeur mesurée et la valeur calculée (exacte) correspond à "l'erreur expérimentale"

### 2 - Principales causes de l'incertitude

a - **Imperfection de l'appareillage** : Les erreurs liées aux appareils ou instruments dépendent de 3 facteurs :

a - **La fidélité** : Un appareil fidèle donne le même résultat pour une mesure répétée plusieurs fois

Ex : pèse personne.

- - **La sensibilité**: réaction de l'appareil à la mesure
- Ex:** Pese personne insensible au poids d'une feuille.
- - **La justesse**: ou Calibrage: c'est la remise à zéro de l'appareil avant chaque mesure.
- b - **Limites de l'expérimentateur**: Habilité, attention, ... etc de la personne qui effectue les mesures.
- c - **Défauts de la méthode** de mesure et de la **nature** de l'**échantillon** à analyser en particulier en chimie, et en biologie.

### 3- Types d'incertitudes

- a - **Incertitude absolue**: C'est l'erreur maximale que l'on est susceptible de commettre lors d'une mesure.  
L'erreur étant l'écart entre la mesure et la valeur exacte.  
La mesure et son incertitude forment un domaine de valeurs possibles dans lequel se trouve certainement la valeur exacte.  
On note l'incertitude absolue d'une mesure  $x_e$  par  $\Delta x_e$   
l'incertitude prend la même unité associée à la mesure.  
L'incertitude absolue s'exprime en général avec un seul chiffre significatif ( $0, n$ ) mais peut comporter deux c.s si le premier est égal à 1 ( $1, \frac{n}{2} c.s$ ).

Le domaine de valeurs s'étend entre:  $(x - \Delta x)$  et  $(x + \Delta x)$



9) b. Incertitude relative : - Elle représente l'importance de l'erreur par rapport à la grandeur mesurée.  
On la note :  $\Delta x/x$ . Elle n'a pas d'unité et s'exprime en %.

### C - Incertitudes et Calculs :

Pour calculer l'incertitude d'une mesure issue d'une formule, on suit les règles suivantes :

- Si  $c = a + b \Rightarrow \Delta c = \Delta a + \Delta b$
- Si  $c = a - b \Rightarrow \Delta c = \Delta a + \Delta b$
- Si  $c = a \cdot b \Rightarrow \frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b}$
- Si  $c = a/b \Rightarrow \frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b}$

Dans le cas de formules plus complexes on applique ces règles par étape :

$$\text{Exemple : Si } x = \frac{a - b}{c}$$

$$\text{On pose } a - b = A \Rightarrow x = \frac{A}{c} \Rightarrow \frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta c}{c}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta(a-b)}{(a-b)} + \frac{\Delta c}{c}$$

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta a + \Delta b}{a-b} + \frac{\Delta c}{c}$$

### V Types d'erreurs dans les données expérimentales :

- Sachant que le résultat d'une mesure n'est jamais une valeur, mais plutôt un ensemble de valeurs probables, il est important de bien estimer l'incertitude sur la mesure pour pouvoir définir l'intervalle de confiance.

$$[x \pm \Delta x] = [x_{\min}, x_{\max}] = [x - \Delta x, x + \Delta x]$$

- lorsque les incertitudes sont évaluées par des méthodes statistiques, on dit qu'on fait une évaluation ou une estimation de type A.

Dans ce type A, si on suppose qu'on a n valeurs ou observations notées  $m_k$  indépendantes. La meilleure façon d'estimer le résultat est donnée par la moyenne arithmétique notée  $\bar{m}$  tel que :

$$\bar{m} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n m_k$$

- lorsque l'évaluation est faite par des moyens autres que les méthodes statistiques on l'appelle de Type B. Dans ce cas on n'a pas une série de valeurs obtenues par répétition de la mesure ; l'incertitude-type est évaluée par un avis scientifique qui repose sur toutes les informations connues au sujet de la variabilité possible de la grandeur mesurée. Ces informations comportent :

- l'ensemble des anciennes mesures effectuées
- Connaissance des propriétés des matériaux utilisés
- Maîtrise et acquis de connaissances des appareils et instruments utilisés
- Spécifications du fabricant
- Données fournies par les certificats d'étalonnage
- Incertitudes assignées à des valeurs de référence provenant de tables, ouvrages ou manuels issus de laboratoires de renommée internationale.