

# REVUE DE STATISTIQUE APPLIQUÉE

A. CLAVIER

## **Applications de la statistique à des recherches physiques et chimiques**

*Revue de statistique appliquée*, tome 5, n° 3 (1957), p. 37-79

[http://www.numdam.org/item?id=RSA\\_1957\\_\\_5\\_3\\_37\\_0](http://www.numdam.org/item?id=RSA_1957__5_3_37_0)

© Société française de statistique, 1957, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « *Revue de statistique appliquée* » (<http://www.sfds.asso.fr/publicat/rsa.htm>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme  
Numérisation de documents anciens mathématiques  
<http://www.numdam.org/>

# APPLICATIONS DE LA STATISTIQUE A DES RECHERCHES PHYSIQUES ET CHIMIQUES<sup>(1)</sup>

par

**A. CLAVIER**

*Docteur ès sciences*

*La statistique est rarement utilisée comme instrument de recherche dans les laboratoires de physique ou de chimie. Ceci est dû au manque de formation statistique du chercheur, ou un manque de formation physique ou chimique du statisticien.*

*Dans le présent article, destiné au chercheur, l'auteur familiarise celui-ci avec les notions usuelles de statistique, et lui donne quelques exemples concrets d'application, en particulier en ce qui concerne le vaste problème d'ajustement de résultats expérimentaux à une courbe.*

*Il montre également que, même dans l'établissement de plans d'expériences, le chercheur peut être guidé par des considérations d'ordre statistique.*

## INTRODUCTION

Les jeunes à qui l'on a donné une solide formation statistique ont souvent une mauvaise connaissance de la manière dont se font réellement les mesures. D'autre part, de nombreux expérimentateurs ont vraiment le sens de la valeur de leurs mesures. Malheureusement, cette connaissance n'est pas chiffrée.

De nombreuses techniques statistiques n'ont pas besoin de démonstration pour être acceptées par l'expérimentateur. Celui-ci voit instinctivement que les formulations exactes des statisticiens sont en accord avec sa propre expérience. Et sa confiance dans les "verdicts" statistiques est beaucoup plus basée sur cet accord que sur des démonstrations mathématiques.

Il serait préférable que chaque bon expérimentateur soit bon statisticien. Sinon quelques erreurs peuvent être commises. Cependant, de même que certains chimistes non mathématiciens se servent de mathématiques et souvent à bon escient et que cela a permis de nombreux progrès en chimie, de même il est bon que les chimistes se familiarisent avec les techniques statistiques et certainement l'efficacité de leurs recherches sera accrue.

Il est un domaine où l'expérimentateur utilise son instinct statistique, c'est l'évaluation de l'erreur attachée à une mesure. Il peut alors être considérablement aidé par des tests qui lui permettent de conclure en toute objectivité et de donner un résultat interprétable par tous [7].

Mais lorsqu'il a obtenu un certain nombre de points, il les joint tant bien que mal par une courbe, habituellement une droite. Et, ce faisant, il éprouve quelque remords d'être obligé de délaissier certains des points et, à tout le moins, quelque regret de ne pouvoir chiffrer la certitude de son résultat final.

(1) L'étude de M. Clavier, (communication des Laboratoires de recherches de la Société Kodak-Pathé) a déjà fait l'objet d'une précédente publication dans la Revue "Chimie et Industrie" Janvier et Février 1957 (Vol. 77, n° 1 et 2).

Nous verrons comment les techniques statistiques permettent de fixer la courbe la plus probable et ainsi de chiffrer approximativement l'erreur commise, ou de comparer les résultats obtenus à une courbe théorique.

Enfin, il est un problème que l'expérimentateur entend résoudre seul, d'après son instinct : c'est la manière de conduire sa recherche, avançant pas à pas et désirant profiter à tout moment des résultats déjà acquis, et dédaignant tout plan expérimental a priori.

Nous étudierons si la statistique ne peut pas l'aider dans cette résolution, en indiquant sur des cas concrets les possibilités et les limites de cette aide (plans expérimentaux).

## CHAPITRE I

### ERREUR EXPÉRIMENTALE - LOIS DE FRÉQUENCE EMPLOI DE FORMULES

L'évaluation de la précision d'une mesure est la base fondamentale de toute recherche, en chimie particulièrement.

En effet, une mesure fournit une valeur. D'une série de mesures, on déduit une courbe. Cette courbe, représentant un phénomène, est traduite par une loi ou comparée à une loi connue. D'autre part, si plusieurs facteurs ont une influence sur le phénomène étudié, un plan d'expériences approprié essaiera de déterminer l'influence particulière de chacun de ces facteurs, ainsi que de leurs interactions relatives.

Il est évident que pour chacun de ces problèmes, la connaissance de l'erreur commise sur chaque mesure, ou plus exactement de la précision de la mesure est indispensable.

Et nous verrons dans les chapitres suivants, que la difficulté de résolution des divers problèmes se ramène toujours à la mesure de la précision des résultats, la technique mathématique à mettre en oeuvre pour l'exploitation des résultats étant toujours relativement simple.

#### I - DÉFINITIONS ET NOTIONS

##### 1° - LA PRÉCISION [1]

###### A - FIDÉLITÉ

Une série de déterminations d'une même grandeur peuvent être faites sur le même échantillon. Ces diverses déterminations sont dispersées autour d'une valeur moyenne.

On appellera fidélité de la mesure, une caractéristique de la dispersion de ces déterminations autour de la valeur moyenne.

###### B - EXACTITUDE

La moyenne des déterminations expérimentales dépend du nombre de ces déterminations. Quand ce nombre augmente, cette moyenne tend vers une valeur limite. Si cette valeur limite diffère de la valeur réelle, la méthode n'est pas exacte. L'exactitude caractérise donc la possibilité pour la méthode employée de donner une valeur moyenne, plus ou moins proche de la valeur réelle, pour un nombre suffisamment grand de déterminations.

## C - PRÉCISION

La précision englobe ces deux notions. Elle tient compte de la reproductibilité de la mesure (fidélité de la mesure) et de l'erreur systématique introduite (exactitude de la méthode).

## D - EXEMPLES

L'analyse de copolymères de l'acide acrylique et de l'acrylonitrile conduit à la détermination du taux d'acide par dosage potentiométrique de solutions de ces copolymères.

En partant d'une solution de concentration donnée, le dosage donne un certain équivalent acide.

Si la mesure est recommencée plusieurs fois sur la même quantité de la même solution, on retrouve le même équivalent acide à 0,05 cm près.

La méthode est donc fidèle.

Mais si l'on part de solutions plus concentrées, ou si l'on part de polymère sec que l'on dissout chaque fois qu'on fait une mesure, ou si l'on prend une plus grande quantité de solution, ou si l'on emploie pour le dosage un acide plus concentré, les résultats ne sont plus exactement comparables.

Ceci peut provenir, soit d'une hétérogénéité du polymère, soit d'une inexactitude de la mesure. Dans ce dernier cas, une erreur est introduite qui dépend du titre de l'acide avec lequel on dose, de la concentration ou de la quantité de solution du polymère que l'on dose.

Il y a donc lieu de distinguer entre hétérogénéité du matériel de départ, fidélité de la mesure, précision de la mesure.

Le chimiste constate cette hétérogénéité et peut en donner une mesure. S'il veut la valeur "moyenne" de l'échantillon, il doit déterminer la méthode de prélèvement permettant d'obtenir une grandeur représentant effectivement la valeur moyenne du produit.

Il peut agir sur la fidélité de la mesure en étudiant et précisant le processus expérimental permettant d'obtenir des résultats reproductibles.

Il peut agir sur la précision de la mesure, s'il a une seconde méthode de détermination lui permettant de contrôler cette précision, ou s'il peut mettre en évidence la présence d'une erreur systématique.

Il arrive par exemple souvent que, lors d'un dosage (azote par le procédé Kjeldahl), l'analyse d'un "blanc" permette de mettre en évidence et d'éliminer une erreur systématique : dans le cas du Kjeldahl, cette erreur systématique peut être due à l'ammoniaque se trouvant dans l'air, ou sur les parois des récipients utilisés, ou autres causes d'erreurs introduites par le matériel et indépendantes de l'échantillon analysé.

## 2° - QUELQUES TERMES STATISTIQUES

### A - DÉFINITIONS

a) Moyenne - Supposons  $n$  mesures  $x_1, x_2, \dots, x_n$  de la même grandeur. On appelle moyenne  $\bar{m}$  le nombre :

$$\frac{\sum x}{n}$$

b) Variance - Les  $n$  mesures sont réparties autour de la valeur moyenne  $\bar{m}$ . On appelle variance  $\bar{v}$  de ces mesures le nombre :

$$\frac{\sum (x_i - \bar{m})^2}{n - 1}$$

Dans la pratique, pour son calcul, on utilise l'identité :

$$\sum (x_i - m)^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}$$

c) Ecart-type - L'écart-type est égal à la racine carrée de la variante.

d) Lois de fréquence - La répartition des mesures se fait suivant une certaine loi. Si l'on faisait un nombre infini de mesures, à chaque valeur correspondrait un certain nombre de mesures, une certaine fréquence.

## B - DESCRIPTION DES LOIS DE FRÉQUENCE

Les lois de fréquence peuvent, dans la pratique, se ramener à un nombre très réduit de lois mathématiques connues, ce qui permet l'usage de la statistique.

Les lois que l'on utilise le plus couramment sont :

- La loi binomiale ;
- La loi de Poisson ;
- La loi de Gauss ;
- La loi logarithmo-normale.

a) La loi binomiale découle d'un schéma d'urne.

Dans cette dernière se trouvent des boules blanches en proportion  $\pi$  et des boules noires en proportion  $1 - \pi$ . Si l'on prend une boule, qu'on note sa couleur, qu'on la remette dans l'urne (tirage non exhaustif) et que l'on recommence  $n$  fois cette expérience, on peut calculer la probabilité  $p_k$  de trouver  $k$  boules blanches parmi les  $n$  boules extraites.

On a :

$$p_k = C_n^k \pi^k (1 - \pi)^{n-k}$$

Cette loi est en pratique peu utile en chimie. Elle est surtout utilisée lors des techniques du contrôle.

b) La loi de Poisson. C'est une généralisation de la loi binomiale lorsque  $\pi$  est petit et  $n$  relativement grand. En pratique, elle est valable dans les conditions indiquées sur le tableau suivant :

Domaine de validité de la loi de Poisson

	Valeur inférieure de $n$
0,01	3
0,02	5
0,05	10
0,10	20
0,20	>50

(Pour des valeurs de  $\pi$  supérieures à 0,40, la loi de Gauss est la plus valable).

Elle s'exprime par l'équation suivante :

$$P_k = e^{-\lambda} \frac{\lambda^k}{k!}$$

Elle est définie par un seul coefficient qui est la moyenne. Elle jouit d'une propriété intéressante ;

Si deux variables indépendantes  $x$  et  $y$  suivent chacune une loi de Poisson de moyenne  $\lambda_x$  et  $\lambda_y$  la somme de ces variables  $x+y$  suit également une loi de Poisson de moyenne  $\lambda_x + \lambda_y$ .

Cette loi est souvent utilisée, en particulier dans les phénomènes de radio-activité.

c) La loi de Gauss, dite loi normale - C'est la limite de la loi binomiale lorsque  $n$  croît indéfiniment. Elle est continue et a pour probabilité élémentaire :

$$p(x) dx = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}} dx$$

Elle est définie par deux coefficients  $m_1$  (la moyenne) et  $\sigma$  (l'écart-type).

C'est cette loi qui est le plus fréquemment rencontrée dans la pratique.

Une série de mesures de la même grandeur se répartit habituellement autour de la moyenne suivant une loi normale, de moyenne  $m$  et d'écart-type  $\sigma$ . Si l'on considère les mesures comprises dans l'intervalle  $m - t\sigma$ ,  $m + t\sigma$ , on constate qu'elles se répartissent approximativement ainsi :

Fréquences dans les intervalles  $m \pm t\sigma$  (loi de Gauss)

$t$	Pourcentage de mesures
2/3	50
1	68
2	95
3	99,7

Toute fonction linéaire :

$$\alpha_1 x_1 + \dots + \alpha_n x_n$$

de  $n$  variables indépendantes  $x_1, \dots, x_n$  suivant les lois normales de moyenne  $m_1 \dots m_n$  et variance  $\sigma_1^2 \dots \sigma_n^2$ , suit elle-même une loi normale de moyenne :

$$\alpha_1 m_1 + \dots + \alpha_n m_n$$

et de variance :

$$\alpha_1^2 \sigma_1^2 + \dots + \alpha_n^2 \sigma_n^2$$

d) Loi logarithmo-normale - Elle se présente lors de l'étude de phénomènes multiplicatifs, et se ramène à la loi de Gauss par un changement de coordonnées :

$$Z = \log (X - x_0)$$

## II - PROBLÈMES

### 1° - DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS D'UNE LOI NORMALE

Dans le cas où une série de mesures de la même grandeur se répartit suivant une loi normale (cas général) de moyenne  $m_0$  et d'écart type  $\sigma_0$  on peut déterminer

la valeur probable de la moyenne et de la variance (ou de l'écart type) de la loi en question.

On calcule

$$m = \frac{\sum x}{n}$$

et

$$\sigma = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}}$$

1° Cas où le nombre de mesures  $n$  est grand (supérieur à 30 par exemple).

La véritable moyenne étant  $m_0$ , la différence  $(m_0 - m)$  suit une loi normale de moyenne zéro et d'écart type :

$$\frac{\sigma_0}{\sqrt{n}}$$

Donc, en pratique, 95 fois sur 100, la différence  $|m_0 - m|$  sera inférieure à  $\frac{2\sigma}{\sqrt{n}}$

De même, le véritable écart type étant  $\sigma_0$ , la différence  $(\sigma_0 - \sigma)$  suit approximativement une loi normale de moyenne zéro et d'écart type  $\frac{\sigma_0}{\sqrt{2n}}$

2° Cas où le nombre de mesures  $n$  est faible (inférieur à 30).

La loi de répartition  $(\sigma - \sigma_0)$  n'est plus une loi normale. Elle est connue, et des tables en sont faites, mais commela valeur de  $\sigma_0$  n'est habituellement pas utile, nous n'en parlerons pas ici.

La loi de répartition de  $(m - m_0)$  peut être exprimée en fonction de l'écart-type calculé  $\sigma$ .

On connaît, en effet, la loi de répartition de :

$$(m_0 - m) = \frac{t\sigma}{\sqrt{n}}$$

En pratique, la valeur de  $t$  est à regarder dans la table de Student (table III). Elle est à lire dans la colonne  $s = 0,05$  (correspondant à la probabilité 95 sur 100) à la ligne  $n - 1$ .

Ainsi si :

$n = 30$	$m - m_0 \leq \frac{2,04 \sigma}{n}$ , 95 fois sur 100
$n = 10$	$m - m_0 \leq \frac{2,26 \sigma}{n}$ " "
$n = 5$	$m - m_0 \leq \frac{2,78 \sigma}{n}$ " "
$n = 3$	$m - m_0 \leq \frac{4,30 \sigma}{n}$ " "
$n = 2$	$m - m_0 \leq \frac{12,7 \sigma}{n}$ " "

## 2° LA LOI DE FRÉQUENCE D'UN GROUPE DE MESURES EST-ELLE UNE LOI DE GAUSS ?

### A - PRINCIPE

La marche du raisonnement est la suivante :

Sur les  $n$  mesures de la même grandeur, on calcule la moyenne et l'écart type donnés par les chiffres. On divise l'intervalle des mesures en groupes d'au moins quatre mesures. On superpose à la distribution ainsi obtenue une distribution théorique suivant une loi de Gauss ayant la moyenne et l'écart type précédemment calculés. Ceci se fait à l'aide de la table des écarts normaux évalués en écarts types (table I).

Il apparaît alors que la distribution observée et la distribution calculée ne sont pas identiques.

Soit  $n_i$  la valeur observée pour la classe  $i$  et  $n'_i$  la valeur théorique correspondante.

On forme :

$$\chi^2 = \frac{\sum (n_i - n'_i)^2}{n'_i}$$

Pour toutes les distributions correspondant à une loi de Gauss et ayant la moyenne et l'écart type calculés, on connaît la répartition de  $\chi^2$  (variable suivant le nombre de classes choisi).

En particulier, il n'y en a qu'un certain nombre pour lesquels  $\chi^2$  est supérieur à une certaine valeur.

Ces valeurs, correspondant à diverses valeurs de probabilité sont inscrites dans la table des  $\chi^2$  (table II) qui doit être lue sur la ligne : nombre de classes diminuée de 3 unités.

Le 3 correspond au fait :

1° Que lorsqu'on a divisé en classes de fréquence (dont la somme est égale au nombre de mesures) il suffit de définir  $n - 1$  classes pour que la fréquence de la dernière soit fixée par soustraction ;

2° Qu'on s'est servi de deux données (moyenne et écart type) pour fixer la loi de Gauss théorique. La fixation des caractéristiques de la répartition théorique amène celle-ci à se rapprocher sérieusement de la répartition observée :

$$n - 1 - 2 = n - 3$$

Si  $\chi^2$  trouvé correspond à une valeur de probabilité comprise entre 0,90 et 0,10, on peut admettre que les mesures observées obéissent à une loi de Gauss.

### B - EXEMPLE

Voici diverses mesures de temps d'écoulement (viscosimètre Baume) obtenues avec un chronomètre au cinquième de seconde, exprimées en secondes : 98,2, 98,8, 99,4, 99,0, 98,4, 98,6, 99,0, 98,6, 98,0, 99,2, 99,2, 99,2, 98,6, 99,0, 98,4, 99,4, 98,4, 98,6 (soit 18 mesures différentes  $n = 18$ ).

Pour calculer les moyennes et écarts types on simplifie les données : on soustrait 99,0 et multiplie par 5; ceci donne dix-huit nouvelles valeurs  $x$  qui sont, dans l'ordre : -4, -1, +2,0, -3, -2,0, -2, -5, +1, +1, +1, -2,0, -3, +2, -3, -2,



Dans la pratique on réserve à chaque valeur une ligne sur laquelle on représente par une croix chaque résultat obtenu. Il suffit alors d'additionner les croix de chaque ligne pour avoir la fréquence de chaque classe :

- 5	x	1
- 4	x	1
- 3	xxx	3
- 2	xxxx	4
- 1	x	1
0	xxx	3
1	xxx	3
2	xx	2

On dresse alors un tableau à dix colonnes (tableau 1). Dans la colonne 1 sont portées, dans l'ordre, les classes considérées.

Dans la colonne 2 sont portées les fréquences  $n$  constatées pour chaque classe.

La somme des fréquences doit donner le nombre de mesures effectuées  $N = 18$ .

Dans la colonne 3 sont portés les produits des deux premières colonnes, qui donnent les écarts à la classe zéro,  $nx$ , exprimés en unités de classe.

La somme de ces écarts  $\sum x$  donne l'écart total à la classe zéro et la moyenne exprimée en unités de classe est donnée par :

$$\frac{\sum x}{N}$$

Dans la colonne 4 sont portés les produits des colonnes 1 et 3 qui donnent les carrés des écarts  $nx^2$  à la classe zéro.

TABLEAU I

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Classes de mesure x	Fréquence n	Ecart à la classe 0 nx	Carré de l'écart nx <sup>2</sup>	Limites de classes	Limites de classes exprimées en écarts types	Probabilités partielles théoriques	Fréquences théoriques Np = n'	Fréquences observées n	$\frac{(n' - n)^2}{n'}$
- 5	1	- 5	25	- ∞	- ∞	0,252	4,538	5	0,047
- 4	1	- 4	16						
- 3	3	- 9	27						
- 2	4	- 8	16	- 2,5	- 0,668	0,173	3,119	4	0,249
- 1	1	- 1	1	- 1,5	- 0,188	0,355	6,392	4	0,895
0	3	0	0	+ 0,5	+ 0,774				
1	3	3	3	+ ∞	+ ∞	0,220	3,951	5	0,273
2	2	4	8						
	n = N = 18	x = - 20	x <sup>2</sup> = 96			1,0	18,0		1,469

La somme de ces carrés  $\sum x^2$  permet le calcul de la somme des carrés des écarts à la moyenne (et non à la classe zéro) par une transformation simple, ce qui permet de déterminer la variance.

En effet :

$$(n - 1) V = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N}$$

Nous obtenons ainsi les résultats suivants :

$$m = -\frac{20}{18} = -1,11$$

$$17 V + = 96 - \frac{400}{18} = 73,8$$

$$V = 4,34$$

$$\sigma = 2,08$$

$m$  est une estimation de la véritable moyenne  $m_0$ .

La loi de probabilité de  $(m - m_0)$  est connue ; c'est :

$$\frac{t\sigma}{\sqrt{n}}$$

avec :  $\sigma = 2,08$

$n = 18$

$t =$  (table III, de Student, colonne 0,05, ligne 17). d'où  $t = 2,11$ .

Il y a donc 95 chances sur 100 pour que  $m_0$  soit compris dans l'intervalle :

$$-1,11 \pm \frac{2,1 \times 2,08}{\sqrt{18}} = -1,11 \pm 1,03$$

On va maintenant comparer la distribution observée à une distribution théorique, suivant une loi normale de moyenne  $-1,1$  et d'écart type  $2,08$ .

Pour ce faire, la distribution observée est divisée en quatre classes.

La colonne 5 indique cette division :

Au-dessus de  $-2,5$  ;

Entre  $-2,5$  et  $-1,5$  ;

Entre  $-1,5$  et  $+0,5$  ;

Au-dessus de  $+0,5$ .

Il convient alors de faire un changement de variable, et d'exprimer les limites de classe ( $-2,5 -1,5 +0,5$ ) dans un système dans lequel la nouvelle moyenne est 0 et l'écart type est l'unité.

La colonne 6 indique les valeurs ainsi transformées des limites de classe.

La transformation est définie par :

$$Z = \frac{x - m}{\sigma}$$

Par exemple, pour :

$$x = -2,5 \quad Z = \frac{-2,5 + 1,11}{2,08} = -0,668$$

On calcule alors, grâce à la table des écarts normaux (table I) la probabilité de chaque intervalle. La table I donne la probabilité pour l'intervalle extérieur à  $\pm Z\sigma$ . A  $0,668$ , par exemple, correspond la probabilité  $0,504$ . Pour l'intervalle  $-\infty - 0,668$  correspond donc la probabilité :

$$\frac{0,504}{2} = 0,252$$

La colonne 7 donne les probabilités de chaque classe, ainsi déterminées. Leur somme est, par définition, égale à l'unité. Les probabilités, multipliées par le nombre total de mesures ( $N = 18$ ) donnent les fréquences théoriques  $n'$  (on doit avoir  $\sum n' = 18$ ).

La colonne 8 indique les fréquences théoriques ainsi calculées ( $N_p = n'$ ).

A la probabilité 0,252 correspond la fréquence :

$$n' = 18 \times 0,252 = 4,538$$

Sur la colonne 9 sont portées les fréquences observées. Ainsi, dans la classe  $-\infty$  à  $-2,5$  figurent cinq mesures donc  $n = 5$ .

Dans la colonne 10), enfin, sont portées les valeurs  $\frac{(n' - n)^2}{n'}$  dont la somme donne la valeur de  $\chi^2$ .

Ainsi, pour la classe supérieure,  $\frac{(n' - n)^2}{n'} = 0,047$ . On trouve de la sorte :

$$\sum \frac{(n' - n)^2}{n'} = \chi^2 = 1,469$$

Cette valeur est comparée aux valeurs de  $\chi^2$  données dans la table II, sur la ligne 1 (en effet, il y a quatre classes, mais deux coefficients de la distribution théorique sont donnés par l'observation,  $m$  et  $\sigma$  et  $4 - 1 - 2 = 1$ ).

On constate ainsi qu'une valeur de  $\chi^2$  de 1,469 est dépassée 25 fois sur 100, ou (ce qui revient au même pour la conclusion) que 1,469 se trouve entre 0,016 et 2,71, correspondant aux probabilités 0,90 et 0,10.

On peut admettre que la distribution étudiée suit bien une loi de Gauss.

La moyenne réelle est donc comprise dans l'intervalle  $-1,11 \pm 1,03$  et l'écart type dans l'intervalle  $2,08 \pm 0,71$ . Par cette méthode, on a pu déterminer la précision sur la moyenne, soit  $\neq$  1 unité de la variable transformée, c'est-à-dire deux dixièmes de seconde.

Nous pouvons affirmer que :

$$t = 98,78 \pm 0,20 \quad \text{ou} \quad 98,58 \leq t \leq 98,98$$

### 3° RÉSULTATS DIVERGENTS

#### A - FAUT-IL ÉLIMINER CERTAINS RÉSULTATS QUI SEMBLER ABERRANTS ?

Le problème se pose ainsi : une série de mesures donne une distribution bien groupée, à l'exception d'un ou deux résultats.

Le fait de remplacer la distribution observée par une distribution théorique de même moyenne et même écart type signifie que l'on considère que toutes les causes d'erreur non contrôlées sont relativement faibles, pratiquement indépendantes et s'ajoutent les unes aux autres ; chacune d'elles suivant à peu près une loi de Gauss, il est raisonnable de supposer que leur total suit une loi de Gauss.

Mais si une cause d'erreur, non contrôlée, aberrante, survient, l'hypothèse est infirmée. La distribution ne suit plus une loi de Gauss. Cependant, comme il est simple, pour les conclusions, de remplacer la distribution observée par une distribution théorique mieux connue, il y a souvent avantage à supprimer le résultat aberrant, convenant par là même qu'une erreur... difficilement interprétable, s'est glissée une fois au cours de la série de mesures. L'avantage de cette suppression est une simplification des hypothèses, des calculs et des expressions.

D'ailleurs, si la distribution observée suit effectivement une loi de Gauss, de moyenne et d'écart type donnés, il y a toujours une certaine probabilité, non nulle, qu'un des résultats se trouve à une grande distance de la moyenne réelle. Par exemple à peu près une chance sur un million de se trouver à cinq écarts types de la moyenne.

Dans ce cas, il faut mieux négliger le résultat aberrant pour l'estimation de la moyenne et de l'écart type car sa prise en considération donnerait une estimation nettement erronée de la moyenne et de l'écart type de la distribution correspondante.

Cependant, il ne faut pas se hâter de rayer la valeur qui semble aberrante. En effet, ce serait une perte d'information. Dans certains cas, l'information en question n'offre pas grand intérêt (il peut s'agir d'une faute de calcul, d'une impureté dans un bécher, d'un moment d'inattention, d'une bulle dans la burette passée inaperçue...).

Dans d'autres cas au contraire, l'information négligée peut être importante, et signifier l'apparition d'un facteur nouveau dont il y a lieu de tenir compte.

De plus, une valeur qui, en fait, n'est pas aberrante ne doit pas être rejetée, sous peine d'entacher la moyenne d'une erreur systématique.

Il faut aussi considérer la proportion de mesures aberrantes : 1 sur 18 est très différent de 1 sur 4.

Avant de conclure à un résultat inintéressant, il faut toujours y regarder de très près.

## B - FAUT-IL ABANDONNER TOUTE UNE SUITE DE RÉSULTATS ?

### a) Principe

Il arrive qu'une distribution apparaisse nettement déformée et que le chimiste puisse immédiatement interpréter l'anomalie constatée. Il est évident que les calculs ne devront être faits que sur la partie de la distribution ne semblant pas perturbée par cette anomalie.

### b) Exemple

Considérons à nouveau une suite de temps d'écoulement :

193,8, 191,2, 189,4, 190,6, 187,6, 187,8, 186,0, 185,2, 185,4, 185,0, 184,6, 184,3 × 183,8 × 183,8 × 183,0, 183,0, 183,0, 183,4, 182,2, 183,2, 183,8, 182,0.

Il apparaît immédiatement que la solution n'est pas en équilibre et que les résultats vont en décroissant au cours du temps. Il convient d'atteindre un certain équilibre, que le chimiste estimera probablement, suivant son tempérament, à un des endroits marqués d'une croix.

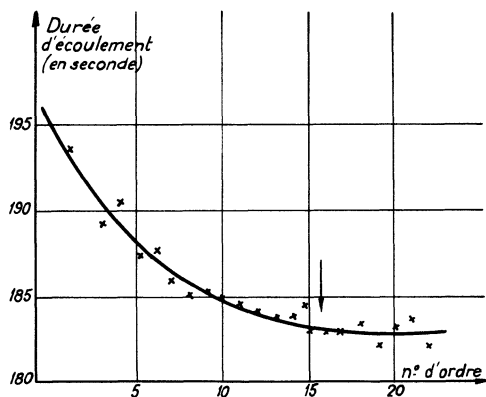


Fig. 1

Par le tracé d'une courbe, le choix peut être rendu moins arbitraire. Ainsi, les valeurs reportées sur la fig. 1 (on a pris pour abscisse l'ordre dans lequel les mesures ont été effectuées) suggèrent nettement d'abandonner les quatorze premières mesures.

#### 4° CHOIX DE MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

##### A - ÉTABLISSEMENT D'UNE MÉTHODE DE DOSAGE

Une méthode de dosage doit être fidèle et exacte. Si l'on veut, par exemple, doser un élément dont on sait qu'il existe une quantité  $m_0$  (ajoutée par l'opérateur pour la mise au point de la méthode), on déterminera, sur un certain nombre de mesures une moyenne  $m$  et un écart type  $\sigma$ . Si l'écart type est élevé, les valeurs trouvées seront très dispersées autour de la valeur centrale et il faudra un nombre élevé de mesures pour déterminer avec la précision voulue, la valeur réelle (la méthode est peu fidèle).

Dans la pratique, il est courant de trouver un écart type très faible. C'est la première chose à déterminer. Sinon, il faut modifier ou préciser la méthode de manière à obtenir une bonne reproductibilité.

Ensuite, on étudie la différence  $|m - m_0|$ . Celle-ci détermine l'exactitude de la mesure. C'est à ce moment que l'on peut déceler l'introduction d'une erreur systématique qui est moins gênante qu'un manque de reproductibilité.

En effet, il est possible d'en tenir compte, en introduisant un terme correctif, qui peut être constant, ou fonction de la quantité à mesurer.

Enfin, la méthode doit être proposée à un certain nombre d'opérateurs, qui l'expérimenteront. Ceci permet d'éliminer le facteur personnel qui n'est jamais entièrement négligeable.

Un professeur de chimie analytique bien connu fait toujours essayer ses mises au point techniques par un minimum de trente élèves. Et il ne se considère satisfait que si, pour tous ces derniers, la méthode s'avère exacte et fidèle.

##### B - COMPARAISONS DE DEUX MÉTHODES DE DOSAGE

Il s'agit de doser la quantité  $m_0$  d'un élément. Les deux méthodes 1 et 2 donnent des valeurs ayant respectivement pour moyennes  $m_1$  et  $m_2$  et pour écarts types  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ .

La méthode la plus intéressante sera, la plupart du temps, celle qui fournit l'écart type le plus faible, et non celle qui rendra la différence  $|m - m_0|$  minimum. En effet, il est toujours relativement facile d'introduire une correction systématique, tandis qu'on ne peut rien faire devant une forte dispersion de résultats, sauf accumuler le nombre des mesures, ce qui rend malaisée l'application de la méthode.

##### C - DIFFÉRENCE ENTRE DEUX MÉTHODES (COMPARAISON DE MOYENNES)

D'une même solution, on fait  $n_1$  déterminations à l'aide de la méthode 1 et  $n_2$  déterminations à l'aide de la méthode 2.

On se propose de déterminer si les résultats des deux méthodes sont comparables, c'est-à-dire si la différence entre :

$$m_1 = \frac{\sum x_1}{n_1} \quad \text{et} \quad m_2 = \frac{\sum x_2}{n_2}$$

est significative.

Pour ce faire, on détermine .

$$t = \frac{|m_1 - m_2|}{\sqrt{v_2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}}$$

avec :

$$v_2 = \frac{\sum_1 (x - m_1)^2 + \sum_2 (x - m_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

Dans le cas où les deux méthodes sont comparables  $|m_1 - m_2|$  est faible et  $t$  est faible.

Du fait des erreurs de mesure, cette valeur n'est pas nulle. La table de Student (table III) donne la probabilité pour qu'une certaine valeur de  $t$  soit atteinte et dépassée.

Supposons :

$$n_1 = 8 \qquad n_2 = 6 \qquad \text{et} \qquad t = 2,25$$

La table de  $t$  (table III) lue à la ligne :

$$n_1 + n_2 - 2 = 12$$

montre que 2,25 est compris entre 2,18 et 2,68 correspondant aux probabilités 0,05 et 0,02. C'est dire que, dans l'hypothèse où effectivement les deux méthodes donnent des résultats comparables, il y a moins de 5 chances sur 100 pour trouver  $t$  de cette valeur ou plus fort. On en conclut que l'hypothèse peut être raisonnablement rejetée et que les deux méthodes ne donnent pas le même résultat.

Remarque :

Ce test n'est valable que si les écarts types calculés sont du même ordre de grandeur, mais d'autre part, pour que ce test soit efficace, il faut que l'écart type de chaque série de mesures soit faible (chaque mesure doit être reproductible) et que le nombre de déterminations effectuées par chaque méthode ne soit pas trop faible (au moins cinq par exemple). Sinon, il sera difficile de mettre en évidence une différence entre les résultats, ce qui ne permettra pas pour autant de conclure à l'identité du résultat donné par les deux méthodes.

En effet, si avec une méthode on obtient :

$$m_1 = 8 \pm 3 \quad (m_1 \pm 2\sigma_1)$$

et avec l'autre :

$$m_2 = 10 \pm 2 \quad (m_2 \pm 2\sigma_2)$$

il est impossible de dire si les deux méthodes donnent un même résultat.

Au contraire, si les écarts types sont plus faibles, la différenciation est plus facile :  $8,0 \pm 0,3$  est nettement différent de  $10,0 \pm 0,2$ .

#### D - DIFFÉRENCE ENTRE DEUX SÉRIES DE RÉSULTATS OBTENUS SIMULTANEMENT PAR DEUX MÉTHODES

Si l'on examine  $n$  échantillons chacun par deux méthodes différentes 1 et 2, on peut voir si "dans l'ensemble" les résultats sont comparables.

En effet, la tactique consiste à étudier non les résultats, mais les couples de résultats. A l'échantillon a, par exemple, correspondent les mesures  $a_1$  (méthode 1) et  $a_2$  (méthode 2). On forme :

$$d_a = a_2 - a_1$$

On forme toutes les différences et l'on regarde si la "vraie moyenne" ou "moyenne exacte" peut être considérée comme nulle. On teste  $m_a = 0$ .

Pour cela, on forme :

$$m_a = \frac{\sum a_1}{n} - \frac{\sum a_2}{n}$$

puis :

$$t = \frac{m_a}{\sigma \sqrt{n}} \quad \text{avec} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum d_a^2}{n-1}}$$

On regarde la table de Student à la ligne  $n-1$ .

## 5° USAGE DES FORMULES, DES DÉCIMALES ET DE MÉTHODES PRÉCISES

### A - EMPLOI DE FORMULES

#### a) Principe

Supposons connue la précision d'une mesure. Ceci revient à dire que nous connaissons les caractéristiques de la distribution des différentes déterminations. Dans la pratique, cette distribution peut être, dans la plupart des cas, assimilée à la loi de Gauss.

Or, toute fonction linéaire de  $n$  variables indépendantes suivant chacune une loi normale, suit elle-même une loi normale.

Ceci revient à dire, sous les réserves exprimées plus haut (distribution approximativement normale et indépendance des variables) que l'erreur absolue d'une somme est égale à la racine carrée de la somme des carrés des erreurs absolues de chaque terme, et que l'erreur relative sur un produit est égale à la racine carrée de la somme des carrés des diverses erreurs relatives.

Dans le cas où les variables ne sont pas indépendantes, il y a lieu de tenir compte de cette dépendance.

#### b) Exemple

La viscosité réduite est donnée par la formule :

$$\eta_{\text{réd.}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = \frac{t - t_0}{t_0 C}$$

formule dans laquelle  $t$  représente le temps d'écoulement de la solution,  $t_0$  le temps d'écoulement du solvant pur et  $C$  la concentration du polymère dans le solvant.

Sous cette forme, le même terme se trouve au numérateur et au dénominateur. Pour déterminer l'influence de l'erreur sur  $t_0$  dans l'erreur sur  $\eta_{\text{réd.}}$  il

faudrait différencier par rapport à  $t_0$ ; il est plus simple de diviser haut et bas par  $t_0$ . Il vient :

$$\eta_{\text{réd}} = \frac{\frac{t}{t_0} - 1}{C}$$

$$\left(\frac{\sigma \eta_{\text{réd}}}{\eta_{\text{réd}}}\right)^2 = \left(\frac{\sqrt{\left(\frac{\sigma t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\sigma t_0}{t_0}\right)^2} \times \frac{t}{t_0}}{\frac{t}{t_0} - 1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma C}{C}\right)^2$$

si :

$t = 85 \text{ s}$	avec	$\sigma t = 0,20 \text{ s}$
$t_0 = 80 \text{ s}$	avec	$\sigma t_0 = 0,10 \text{ s}$
$C = 0,102$	avec	$\sigma C = 0,002 \text{ s}$

on trouve :

$$\eta_{\text{réd}} = 0,612 \quad \text{avec} \quad \sigma \eta_{\text{réd}} = 0,03$$

Il a évidemment fallu au préalable déterminer la variance de chacun des termes et vérifier que leur répartition obéissait à peu près à une loi de Gauss (voir paragraphes précédents).

## B - COMBIEN FAUT-IL GARDER DE DÉCIMALES ?

Il est évidemment ridicule de publier un résultat comme le suivant :

$$x = 2,963 \pm 0,10$$

Est-ce dire que, tout le temps des mesures et des calculs les derniers chiffres doivent être abandonnés ? Certainement pas. Car souvent c'est la dernière décimale qui permet l'étude de la précision, soit en donnant la limite de précision de l'appareil de mesure, soit en permettant de différencier entre hétérogénéité du matériel expérimental et précision des instruments de mesure, toutes choses qui amènent le chercheur à creuser le problème, et par là à mieux connaître le phénomène.

Il y a donc lieu de noter avec soin tous les résultats, de ne négliger aucune information de ce côté, quitte, lors de la présentation des résultats, à abandonner ces chiffres, utiles pour le dépouillement et la marche des calculs, mais sans signification pour le lecteur (on dira  $x = 2,96 \pm 0,10$ ).

## C - AVEC QUELLE PRÉCISION TRAVAILLER ?

De même, lorsqu'un résultat est consécutif à un certain nombre de techniques, de précision différente, est-il avantageux d'aligner les précisions sur la technique la moins précise, d'après une habitude assez répandue ?

Certainement pas. Il y a un équilibre à conserver. Il est inutile de peser à  $10^{-5}$  près si la mesure suivante est faite à  $10^{-2}$  près.

D'un autre côté, si ce n'est pas plus long, il est sage de ne pas négliger ce moyen de supprimer pratiquement toute erreur due à la pesée.

La limite de précision du résultat est habituellement due à une mesure sur laquelle seront appliqués tous les efforts. Pour les autres mesures, la tactique sera de rendre leur influence très faible vis-à-vis de celle-ci (10 % par exemple). Dans chaque cas particulier, on pèsera avantages et inconvénients (plus grande précision, mais mesure plus délicate).



Table I

Écarts normaux, évalués en écarts-types

P	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10
,00	2,575829	2,326348	2,170090	2,053749	1,959964	1,880794	1,811911	1,750686	1,695398	1,644854
10	1,598193	1,554774	1,514102	1,475791	1,439521	1,405072	1,372204	1,340755	1,310579	1,281552
20	1,253565	1,226528	1,200359	1,174987	1,150349	1,126391	1,103063	1,080319	1,058122	1,036433
30	1,015222	994458	974114	954165	934589	915365	896473	877896	859617	841621
40	823894	806421	789192	772193	755415	738847	722479	706303	690309	674490
50	658838	643345	628006	612813	597760	582841	568051	553385	538836	524401
60	510073	495850	481727	467699	453762	439913	426148	412463	398855	385320
70	371856	358459	345125	331853	318639	305481	292375	279319	266311	253347
80	240426	227545	214702	201893	189118	176374	163658	150969	138304	125661
90	113039	100434	087845	075270	062707	050154	037608	025069	012533	0,

La valeur de P s'obtient en ajoutant le nombre en tête de colonne et celui de la colonne marginale gauche. La valeur correspondante de x est l'écart tel que la probabilité pour qu'une observation tombe en dehors de l'intervalle ± x, est précisément P. Par exemple P = .03, pour x = 2.170090 : de sorte que 3% des valeurs normalement distribuées auront des écarts positifs ou négatifs, supérieurs en valeur absolue à 2.170090 écarts types.

Valeurs de x pour de petites valeurs de P

P.....	0,001	0,000 1	0,000 01	0,000 001	0,000 000 1	0,000 000 01	0,000 000 001
x.....	3.29053	3.89059	4 41717	4 89164	5 32672	5 73073	6 10941

Table II

Loi de  $\chi^2$  - VALEURS DE  $\chi^2$  POUR DIFFÉRENTES VALEURS DE  $s = 1 - \int_0^{\chi^2} p(\chi^2) d\chi^2$

$\alpha$ v	0,99	0,98	0,95	0,90	0,80	0,70	0,50	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	0,000157	0,000628	0,00393	0,0158	0,0642	0,148	0,455	1,074	1,642	2,706	3,841	5,412	6,635	10,827
2	0,0201	0,0404	0,103	0,211	0,446	0,713	1,386	2,408	3,219	4,605	5,991	7,824	9,210	13,815
3	0,115	0,185	0,352	0,584	1,005	1,424	2,366	3,665	4,642	6,251	7,815	9,837	11,345	16,268
4	0,297	0,429	0,711	1,064	1,649	2,195	3,357	4,878	5,989	7,779	9,488	11,668	13,277	18,465
5	0,554	0,752	1,145	1,610	2,343	3,000	4,351	6,064	7,289	9,236	11,070	13,388	15,086	20,517
6	0,872	1,134	1,635	2,204	3,070	3,828	5,348	7,231	8,558	10,645	12,592	15,033	16,812	22,457
7	1,239	1,564	2,167	2,833	3,822	4,671	6,346	8,383	9,803	12,017	14,067	16,622	18,475	24,322
8	1,646	2,032	2,733	3,490	4,594	5,527	7,344	9,524	11,030	13,362	15,507	18,168	20,090	26,125
9	2,088	2,532	3,325	4,168	5,380	6,393	8,343	10,656	12,242	14,684	16,919	19,679	21,666	27,877
10	2,558	3,059	3,940	4,865	6,179	7,267	9,342	11,781	13,442	15,987	18,307	21,161	23,209	29,588
11	3,053	3,609	4,575	5,578	6,989	8,148	10,341	12,899	14,631	17,275	19,675	22,618	24,725	31,264
12	3,571	4,178	5,226	6,304	7,807	9,034	11,340	14,011	15,812	18,549	21,026	24,054	26,217	32,909
13	4,107	4,765	5,892	7,042	8,634	9,926	12,340	15,119	16,985	19,812	22,362	25,472	27,688	34,528
14	4,660	5,368	6,571	7,790	9,467	10,821	13,339	16,222	18,151	21,064	23,685	26,873	29,141	36,123
15	5,229	5,985	7,261	8,547	10,307	11,721	14,339	17,322	19,311	22,307	24,996	28,259	30,578	37,697
16	5,812	6,614	7,962	9,312	11,152	12,624	15,338	18,418	20,465	23,542	26,296	29,633	32,000	39,252
17	6,408	7,255	8,672	10,085	12,003	13,531	16,338	19,511	21,615	24,769	27,587	30,995	33,409	40,790
18	7,015	7,906	9,390	10,865	12,857	14,440	17,338	20,601	22,760	25,989	28,869	32,346	34,805	42,312
19	7,633	8,567	10,117	11,651	13,716	15,352	18,338	21,689	23,900	27,204	30,144	33,687	36,191	43,820
20	8,260	9,237	10,851	12,443	14,578	16,266	19,337	22,775	25,038	28,412	31,410	35,020	37,566	45,315
21	8,897	9,915	11,591	13,240	15,445	17,182	20,337	23,858	26,171	29,615	32,671	36,343	38,932	46,797
22	9,542	10,600	12,338	14,041	16,314	18,101	21,337	24,939	27,301	30,813	33,924	37,659	40,289	48,268
23	10,196	11,293	13,091	14,848	17,187	19,021	22,337	26,018	28,429	32,007	35,172	38,968	41,638	49,728
24	10,856	11,992	13,848	15,659	18,062	19,943	23,337	27,096	29,553	33,196	36,415	40,270	42,980	51,179
25	11,524	12,697	14,611	16,473	18,940	20,867	24,337	28,172	30,675	34,382	37,652	41,566	44,314	52,620
26	12,198	13,409	15,379	17,292	19,820	21,792	25,336	29,246	31,795	35,563	38,885	42,856	45,642	54,052
27	12,879	14,125	16,151	18,114	20,703	22,719	26,336	30,319	32,912	36,740	40,113	44,140	46,963	55,476
28	13,565	14,847	16,928	18,939	21,588	23,647	27,336	31,391	34,027	37,916	41,337	45,419	48,278	56,893
29	14,256	15,574	17,708	19,768	22,475	24,577	28,336	32,461	35,139	39,087	42,557	46,693	49,588	58,302
30	14,953	16,304	18,493	20,599	23,364	25,508	29,336	33,530	36,250	40,256	43,773	47,962	50,892	59,703

Observations - L'intervalle  $(\chi_1^2, \chi_2^2)$ , de probabilité  $1 - \alpha$ , est fourni par  $(\chi_1^2, \chi_2^2)$  pour  $\alpha_1 = 1 - \frac{\alpha}{2}$  et  $\alpha_2 = \frac{\alpha}{2}$

Table III

Loi de Student-Fisher - VALEURS DE T POUR DIFFÉRENTES VALEURS DE  $s = 1 - \int p(t) dt$ 

$\frac{s}{v}$	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,001
1	0,158	0,325	0,510	0,727	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619
2	0,142	0,289	0,445	0,617	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,598
3	0,137	0,277	0,424	0,584	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,941
4	0,134	0,271	0,414	0,569	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,132	0,267	0,408	0,559	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,859
6	0,131	0,265	0,404	0,553	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,130	0,263	0,402	0,549	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,405
8	0,130	0,262	0,399	0,546	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,129	0,261	0,398	0,543	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,129	0,260	0,397	0,542	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,129	0,260	0,396	0,540	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,128	0,259	0,395	0,539	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,128	0,259	0,394	0,538	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,128	0,258	0,393	0,537	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,128	0,258	0,393	0,536	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,128	0,258	0,392	0,535	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,128	0,257	0,392	0,534	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,127	0,257	0,392	0,534	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,127	0,257	0,391	0,533	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,127	0,257	0,391	0,533	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,127	0,257	0,391	0,532	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,127	0,256	0,390	0,532	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,127	0,256	0,390	0,532	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,767
24	0,127	0,256	0,390	0,531	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,127	0,256	0,389	0,531	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690
28	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659
30	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	0,126	0,255	0,388	0,529	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
60	0,126	0,254	0,387	0,527	0,679	0,848	1,046	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460
120	0,126	0,254	0,386	0,526	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
$\infty$	0,126	0,253	0,385	0,524	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291

Observations - L'intervalle  $(-t_\alpha, t_\alpha)$ , de probabilité  $1 - \alpha$ , est fourni par  $(-t_\alpha, t_\alpha)$  pour  $s = \alpha$ .

## CHAPITRE II

## AJUSTEMENT DE RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX A UNE COURBE

## I - COMMENT SE POSE LE PROBLÈME

Au cours de ses travaux, le chercheur étudie l'influence d'un facteur sur un phénomène. Cette influence se traduit par une relation entre la mesure du facteur envisagé  $x$  et la mesure du phénomène étudié  $y$ . Cette relation peut être fonctionnelle, c'est-à-dire exprimer une influence directe de l'un sur l'autre (la température d'ébullition de l'eau est fonction de la pression), ou simplement exprimer un certain rapport entre les mesures (la taille et le poids d'un individu sont en rapport l'un avec l'autre sans qu'on puisse dire que l'un dépende de l'autre).

Dans le premier cas, la relation peut être exprimée par une fonction d'expression mathématique :

$$y = f(x)$$

traduisant une réalité physique et permettant d'interpréter le mode d'action du facteur envisagé.

Dans le second cas, la relation constatée correspond à une certaine corrélation, dont la raison profonde se trouve dans des relations fonctionnelles entre le facteur et le phénomène et un certain nombre d'autres facteurs plus ou moins communs.

Le premier cas est celui qui se rencontre presque toujours dans les recherches en physique ou en chimie. Le travail du chercheur est alors d'ajuster des résultats à une loi simple (par exemple une relation linéaire) puis de tester la valeur de cet ajustement ou bien de comparer ses résultats à une loi connue à priori (résultats d'un autre chercheur, application d'une théorie...)

Le second cas conduit à étudier une corrélation en tant que telle, ou à étudier les phénomènes qui peuvent être responsables de la corrélation observée. Nous n'envisagerons pas ce cas-là. Il se rencontre fréquemment en biologie ou en agronomie, et nous renvoyons le lecteur aux ouvrages spécialisés [3], [4].

A la suite d'un certain nombre de mesures, le chercheur est donc amené à représenter un phénomène par une courbe montrant l'influence d'un facteur sur le phénomène envisagé :

$$Y = f(x)$$

Pour tracer cette courbe, il essaie de ne négliger aucun des points expérimentaux. Cependant, la courbe qu'il dessine laisse de part et d'autre un certain nombre de points.

Cette courbe est, suivant les cas, publiée telle quelle, ou comparée à une autre courbe déduite elle-même de considérations théoriques ou tirée des travaux d'un autre chercheur. Dans ces deux cas, le chimiste conclut à l'identification ou à la distinction entre courbes. Et ce sont ces conclusions qui sont publiées.

Or, suivant la mentalité du chercheur, son adresse, sa dextérité, son objectivité, son caractère plus ou moins scrupuleux, la traduction du phénomène observé ou la comparaison sont décrites de manière différente.

De sorte qu'un lecteur regarde toujours la signature de l'article. Parfois il pense : "On peut se reposer sur ces travaux en toute tranquillité, l'auteur étant très scrupuleux", mais parfois aussi il se dit : "Oui, mais je sais bien que si quelque résultat l'a gêné je n'en trouverai pas trace dans la publication".

Malheureusement, il est impossible de connaître tous les chercheurs et souvent le lecteur se trouvant devant un travail intéressant est amené à recommencer lui-même les expériences, pour contrôler les résultats publiés. Ceci, d'ailleurs, l'amène parfois à mettre en évidence une erreur systématique due à un certain type de matériel, ou plus généralement aux différences existant entre les laboratoires.

Pour ce problème général de comparaison de points expérimentaux avec une courbe donnée, la statistique peut apporter une aide efficace au chercheur, en l'aidant à chiffrer la précision de chaque résultat (souvent d'ailleurs au prix de la recherche de l'influence de quelques facteurs négligés, ce qui, au fond, amène à mieux approfondir le phénomène), en lui procurant des tests qui lui permettent de chiffrer la validité de la comparaison avec d'autres résultats.

Nous allons donner quelques exemples de ces différents cas en soulignant d'avance que la difficulté de l'emploi de la statistique ne réside pas dans les formules et la marche des calculs, mais dans la validité des hypothèses de départ, le choix de la méthode à suivre et les conclusions à tirer des résultats numériques obtenus.

## II - PRINCIPE ET FORMULES DE RÉOLUTION

Divers cas sont à considérer.

L'optique du statisticien, dans cette division, est la suivante :

Ce qui importe surtout, lors de la discussion de résultats, c'est la précision de chacun de ces résultats. Cette précision est définie par un écart type (ou une variance, carré de l'écart type).

Le problème le plus simple est celui où la précision est connue a priori et où elle est la même pour toutes les valeurs de  $y$ . Ce cas est très fréquent (exemple : mesure d'un pH, d'une température, d'un temps relativement long, pesée...)

Nous l'étudierons tout d'abord.

Nous verrons ensuite comment ramener à ce cas le problème de variances différentes suivant les valeurs de  $x$ .

Enfin, nous examinerons le cas où les variances ne sont pas connues a priori.

### 1° LES VARIANCES DES DIVERSES VALEURS DE $y$ SONT CONNUES

Le principe de la méthode est le suivant :

Les points expérimentaux sont connus avec une certaine précision. C'est-à-dire que l'on connaît les limites entre lesquelles se trouve la valeur probable de chaque résultat partiel, et donc la variance  $\sigma^2$  pour chaque valeur  $y$ .

La courbe à comparer aux résultats expérimentaux ou déduite des résultats expérimentaux est supposée rendre compte du phénomène. On peut évaluer la dispersion à partir des écarts entre courbe et points expérimentaux.

a) - Cas de variances égales quel que soit  $x$  :

Si  $y_i$  est la valeur trouvée pour  $x_i$  et  $y_i'$  la valeur correspondant à  $x_i$  sur la courbe, l'estimation de la dispersion est :

$$s_{y/x}^2 = \frac{\sum (y_i - y_i')^2}{n - 2}$$

(dans le cas d'un ajustement linéaire) et  $\frac{(n - 2) s_{y/x}^2}{\sigma^2}$  suit une loi de  $\chi^2$  à  $n - 2$  degrés de liberté dans le cas où la courbe représente le phénomène.

Si donc le rapport :

$$\frac{\sum (y_i - y_i')^2}{\sigma^2}$$

est inférieur à la valeur de  $\chi^2$ , lue dans la table II, ligne  $n - 2$ , colonne 0,05, il n'y a pas de raison de rejeter l'hypothèse que la droite représente bien le phénomène.

Notons cependant que ce test n'est rigoureux que si  $\sigma^2$  est connu exactement et si  $s_{y/x}^2$  est estimé correctement. D'autres tests peuvent se faire à partir d'études d'analyse de variance : ceci nécessite pour chaque valeur de  $x$  plusieurs déterminations de  $y$ .

Cependant, dans la pratique, le test ci-dessus donne habituellement de bons résultats. Et s'il n'est pas très rigoureux, il a cependant le mérite d'être simple et de ne demander que peu de calculs numériques.

b - Cas de variances différentes suivant x : il faut les connaître a priori ou les déterminer à partir de plusieurs déterminations de y pour chaque x.

## A - LES VARIANCES DES DIVERSES VALEURS DE y SONT ÉGALES QUEL QUE SOIT x

### a) Droites

On cherche une relation linéaire entre x et y rendant compte des résultats expérimentaux.

Dans certains cas, un ajustement "à l'oeil" est satisfaisant, les points s'alignant très bien.

Mais souvent les points ne s'alignent pas bien et il est difficile de tracer au jugé la droite la plus rapprochée des points expérimentaux.

α ) Droite des moindres carrés - Par la méthode des moindres carrés, on détermine la droite pour laquelle la somme des carrés des distances des points expérimentaux à cette droite (distances prises parallèlement à l'axe Oy) est minimum.

S'il y a n mesures x et y, cette droite  $y = a + bx$  est déterminée par :

$$a = \frac{\sum y}{n} - b \frac{\sum x}{n}$$
$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

β ) Cette droite représente-t-elle le phénomène? - Cependant il est possible que cette droite ne représente pas exactement le phénomène, soit que la relation réelle ait la forme :

$$y = \alpha + \beta x$$

(auquel cas a et b sont des approximations de α et β), soit que la relation réelle entre a et b ait une forme totalement différente (parabole exponentielle...).

Il y a donc lieu de s'assurer, d'abord, que les résultats expérimentaux sont compatibles avec une relation linéaire, puis, dans ce cas, de déterminer les limites entre lesquelles peuvent être compris α et β. (Il est clair, en effet, que si β peut être nul, on ne peut affirmer l'existence d'une relation entre x et y).

Chaque valeur de y est connue avec une certaine précision, c'est-à-dire que si l'expérience était refaite pour la même valeur  $x_i$  on trouverait  $y'_i \neq y_i$ . Le chercheur connaît cette précision par un certain nombre d'expériences antérieures (ex.: dosage, pesée...), ou il la détermine en recommençant un certain nombre de fois l'expérience sur  $x_i$  (cf. Chapitre I). Ceci lui permet d'estimer la variance de ses mesures (carré de l'écart type).

Ainsi, un dosage donne un résultat de 500 mg à 1/100 près; l'écart type peut être évalué à 2,5 mg (dans un intervalle de quatre écarts types autour de la moyenne doivent se trouver 95% des doses, soit  $500 \pm 5$  mg;  $10$  mg = 4 écarts types) et la variance est  $v = \sigma^2 = 6,25$ .

D'autre part, à chaque valeur  $x_i$  de x correspondent une valeur mesurée  $y_i$  de y et une valeur se trouvant sur la droite précédemment déterminée :

$$y'_i = a + bx_i$$

On forme la somme :

$$\sum (y'_i - y_i)^2 = \sum (y - a - bx)^2$$

Dans le cas où la droite déterminée peut représenter le phénomène, le rapport :

$$\frac{\sum (y - a - bx)^2}{v}$$

suit une loi de  $\chi^2$  à  $n - 2$  degrés de liberté.

On compare la valeur obtenue pour le rapport à la valeur correspondante de  $\chi^2$  dans la table II sur la ligne  $n - 2$ , colonne 0,05. Si la valeur obtenue est plus forte on en conclut que la droite ne représente pas le phénomène, ou bien que les variances, pour cette expérience, sont différentes des variances précédemment connues. Il faut chercher une courbe plus complexe, ou déterminer à nouveau les variances (s'il apparaît qu'elles ont pu varier).

Si, au contraire, la valeur obtenue est plus faible que celle de  $\chi^2$ , ligne  $n - 2$ , colonne 0,05, on peut raisonnablement conclure que la droite déterminée peut représenter le phénomène (sauf si des raisons valables amènent à prendre une relation d'une autre forme ; la droite ainsi déterminée ne serait qu'une approximation de la partie de la courbe correspondant aux valeurs étudiées).

Dans ce cas, on a intérêt, par la suite, à utiliser comme variance, non pas :

$$\frac{\sum (y - a - bx)^2}{n - 2}$$

mais  $v$ , qui est une meilleure approximation, puisque basée sur un plus grand nombre de résultats ("l'expérience" du chimiste).

Y) Précision sur l'estimation des coefficients - Les valeurs  $a$  et  $b$ , déterminées à partir des résultats, sont une approximation des valeurs réelles correspondant à la liaison fonctionnelle recherchée :

$$y = \alpha + \beta x$$

Avec le nombre de points limité dont on dispose, on peut évaluer l'intervalle dans lequel doivent se trouver les vraies valeurs  $\alpha$  et  $\beta$  autour des valeurs  $a$  et  $b$  calculées.

En effet, les rapports :

$$\frac{\beta - b}{s_b} \quad \text{et} \quad \frac{\alpha - a}{s_a}$$

suivent des lois de Gauss, lorsque  $s_b$  et  $s_a$  sont calculés à partir de la variance connue et non estimée.

Il vient donc (au seuil de probabilité 95%) :

$$\begin{cases} \beta - b \leq 1,96 s_b \\ \alpha - a \leq 1,06 s_a \end{cases}$$

L'écart type sur chaque valeur de  $y$  est :

$$s = \sqrt{v} \quad (\text{connu})$$

Dans ce cas :

$$s_b = \frac{s}{\sqrt{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}$$

$$s_a = s \frac{\sqrt{\sum x^2}}{\sqrt{n \sum x^2 - (\sum x)^2}}$$

Une fois obtenues les limites de  $|\beta - b|$  et  $|\alpha - a|$  il est nécessaire de vérifier que  $\beta$  ne peut pas être nul. En effet, si  $\beta$  est nul,  $x$  n'a aucune influence sur  $y$ .

δ) Problèmes - A partir de ces résultats, des problèmes simples peuvent être résolus.

Comparer la droite obtenue à une droite théorique :

$$y = A + Bx$$

Il suffit de regarder si  $A$  et  $B$  se trouvent dans les intervalles  $a \pm 2s_a$  et  $b \pm s_b$ .

Dans ce cas, il n'y a aucune raison de penser que les résultats contredisent la théorie.

Comparer la droite obtenue à une droite déterminée par une autre série d'expériences (pente et ordonnée à l'origine).

Une autre série d'expériences a fourni une autre droite :

$$y = a' + b'x$$

- Si les variances sur  $y$  ( $v$  et  $v'$ ) relatives à chaque expérience sont connues,  $\frac{b - b'}{\sigma_{b-b'}}$  suit une loi normale réduite (table 1) et :

$$\sigma_{b-b'}^2 = \sigma_b^2 + \sigma_{b'}^2 = v_b + V_{b'}$$

- Si les variances sur  $y$  ( $v$  et  $v'$ ) relatives à chaque expérience sont estimées, et du même ordre de grandeur, on a :

$$v = s^2 = \frac{\sum (y_i - y'_i)^2}{n - 2}$$

et une expression analogue pour  $v'$ ,  $\frac{b - b'}{\sigma_{b-b'}}$  suit une loi de Student (table III) à  $n + n' - 4$  degrés de liberté.

On a :

$$s_{b-b'}^2 = s_b^2 + s_{b'}^2,$$

avec :

$$s_b^2 = \frac{s_r^2}{\sum (x_i - x)^2} \quad \text{et} \quad s_{b'}^2 = \frac{s_r'^2}{\sum (x'_i - x')^2}$$

et :

$$s_r^2 = \frac{(n - 2) s^2 + (n' - 2) s'^2}{n + n' - 4} = \frac{(n - 2) v + (n' - 2) v'}{n + n' - 4}$$

Dans chaque cas, on regarde si le rapport trouvé est inférieur à la valeur correspondante de la table (probabilité 0,05, soit 1,96 pour le premier cas, et la valeur lue colonne 0,05, ligne  $n + n' - 4$  pour le deuxième cas). S'il en est ainsi, il n'y a pas de raison de penser que les pentes des droites sont différentes. Sinon, il est très probable qu'elles sont différentes.

D'autre part, si les variances  $v$  et  $v'$  sont du même ordre de grandeur et connues, on peut considérer les deux séries de résultats comme issues de la même expérience. Il s'agit de l'estimation d'une droite unique, applicable aux deux séries de résultats. On cherche (par le teste du  $\chi^2$ ) si la droite qui en est déduite peut représenter effectivement le phénomène (rapport inférieur au  $\chi^2$ , ligne  $n + n' - 2$ , colonne 0,05).

Pour comparer  $a$  et  $a'$ , on peut simplement regarder si une valeur  $A$  peut être comprise dans les intervalles :

$$a \pm 2 s_a \text{ et } a' \pm s_{a'} \text{ (test simple, mais peu rigoureux).}$$

On peut également faire un test rigoureux, comme pour  $b$  et  $b'$  (voir ouvrages spécialisés).

Déterminer si la droite trouvée passe par un point donné - Il est alors plus habile de faire un changement de coordonnées en amenant l'origine à ce point. Il suffit alors de voir si l'intervalle  $a \pm 2 s_a$  contient la valeur zéro.

Si ce point jouit de propriétés particulières et qu'il semble très bien déterminé, il est alors recommandé, après avoir vérifié qu'il n'est pas en dehors des résultats obtenus, de chercher pour la droite expérimentale (dans le nouveau système de coordonnées) une expression de la forme  $y = bx$ . Dans ce cas,

$$b = \frac{\sum xy}{\sum x^2}$$

#### b) Problèmes relatifs à des courbes

Il s'agit toujours de résultats tels que les précisions sur chaque mesure sont du même ordre (variances égales).

Si l'on connaît a priori la forme de la courbe cherchée (soit par un raisonnement théorique, soit par l'emplacement des points expérimentaux sur le plan  $x, y$ ) et s'il est possible, par un changement de variables, de se ramener au cas d'une droite, on a tout intérêt à le faire.

Deux cas peuvent se présenter alors :

a) Les variances sont, après transformation, du même ordre de grandeur. On peut appliquer intégralement ce qui a été dit dans le paragraphe précédent ;

b) Les variances sont nettement différentes. On verra, dans le paragraphe suivant, comment prendre le problème.

Etudions donc seulement le cas où, les variances étant égales, on cherche une courbe représentant le phénomène.

#### a) On connaît la forme de la courbe

La encore il peut se faire qu'une forme de courbe soit attendue : c'est le cas général. Une hypothèse, basée sur des considérations théoriques, sur des résultats antérieurs ou sur une interprétation des résultats actuels, conduit à penser que telle forme de courbe représente le phénomène. Dans ce cas, on généralise aux courbes ce qui a été exposé dans le cas des droites.

Méthode des moindres carrés - Parmi toutes les courbes polynomiales possibles  $y = f(x)$  de forme attendue (par exemple parmi toutes les paraboles,  $y = a + bx + cx^2$ ) on cherche celle qui rend minimum la somme :

$$\sum [y - f(x)]^2$$

Ceci fournit une estimation des coefficients  $a, b$  et  $c$ . En effet, la valeur de  $a, b, c \dots$  est donnée par la résolution de l'ensemble des équations du premier degré :

$$\frac{\partial \sum}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial \sum}{\partial b} = 0, \quad \frac{\partial \sum}{\partial c} = 0 \dots\dots$$

Pour vérifier si la courbe peut représenter le phénomène (sauf raison contraire), on forme le rapport :

$$\frac{\sum [y - f(x)]^2}{v}$$



$v$  étant la variance de chaque mesure  $y$  (tous les  $v$  sont du même ordre de grandeur) et on le compara à la valeur  $\chi^2$  lue dans la table 2, colonne  $n-v$ , ligne 0,05.  $v$  est égal au nombre de coefficients de la fonction  $f(x)$  (pour une droite  $v = 2$ ; pour une parabole  $v = 3 \dots$ )

Si la courbe ainsi déterminée peut rendre compte du phénomène, il faut noter cependant que les valeurs  $a, b, c \dots$  trouvées sont des estimations des valeurs  $\alpha, \beta, \gamma \dots$  réelles. Certaines formules permettent de calculer, à partir de  $s = \sqrt{v}$ , les valeurs  $s_a, s_b, s_c \dots$  telles que  $\alpha, \beta, \gamma \dots$  se trouvent dans les intervalles :

$$a \pm 2 s_a, \quad b \pm 2 s_b, \quad c \pm 2 s_c$$

Ceci permet de résoudre les différents problèmes de comparaison avec d'autres courbes de même forme, avec d'autres coefficients, d'autres courbes, etc.

$\beta$ ) Cas où l'on ne connaît pas, a priori, la forme de la courbe, même par l'examen des résultats.

Dans ce cas, aucune méthode statistique ne peut fournir la forme véritable de la fonction. Cependant, plusieurs méthodes permettent de remplacer l'ensemble des points par une fonction polynomiale à laquelle on demande d'être du degré le plus faible compatible avec des résultats (par exemple la méthode des polynômes orthogonaux). On trouvera des descriptions et applications de ces méthodes dans les ouvrages fondamentaux.

## B - VARIANCES DIFFÉRENTES

Tous les raisonnements ci-dessus ne sont valables que si les variances sur chaque résultat sont égales (ou peu différentes).

Il y a des cas où cette condition n'est manifestement pas remplie.

Dans ce cas, il y a lieu de faire un changement de variables tel que les nouvelles variables aient des variances égales.

Par exemple, si les dosages sont faits à 10% près et que la relation probable est  $y = bx$ , on étudie  $Y = \frac{y}{x}$ .

En effet, les variances des diverses valeurs de  $y$  sont variables avec  $x$  tandis que les variances des diverses valeurs de  $Y$  sont sensiblement égales, quel que soit  $x$ .

Le changement de variables peut être plus complexe. Remarquons cependant que souvent, dans ce cas, le changement de variables amenant à des variances égales transforme en relation linéaire :

$$Y = a + bx$$

la relation entre  $y$  et  $x$  :

$$y = f(x)$$

## 2° VARIANCES DE $y$ NON CONNUES A PRIORI

Il arrive quelquefois (rarement) qu'on ne connaisse pas a priori la précision des résultats trouvés.

Dans ce cas, il y a lieu de la déterminer et, en particulier, de se rendre compte si elle est variable suivant les valeurs de  $x$  (si on ne le sait pas a priori). Pour ce faire, on est obligé de recommencer un certain nombre de fois toutes

les mesures ou, pour le moins, plusieurs mesures correspondant à des valeurs très différentes de x.

Ceci sera fait suivant les méthodes indiquées dans le chapitre I.

On est alors ramené au problème précédent.

Si les variances ne sont pas égales, un changement de variables s'impose.

Lorsque les variances sont rendues égales, d'autres méthodes doivent être appliquées, à partir des résultats obtenus (plusieurs déterminations de y pour chaque valeur de x). On les trouvera décrites dans les livres fondamentaux (Chapitres sur les régressions linéaires).

Le principe en est le suivant (cas de droites) :

a) Coefficients a et b :

A partir des écarts à la droite des moindres carrés, on détermine :

$$s^2 = \frac{\sum (y_i - y_i')^2}{n - 2}$$

A partir de la valeur s on déduit les intervalles de variation de a et b par les formules indiquées précédemment, en notant toutefois que :

$$\frac{a - \alpha}{s_a} \quad \text{et} \quad \frac{b - \beta}{s_b}$$

ne suivent pas des lois de Gauss, mais des lois de Student à n - 2 degrés de liberté  $a - \alpha < t s_a$ , (t lu table III, ligne n - 2, colonne 0,05).

b) Variances estimées

La variance ainsi calculée est une estimation de la véritable variance. Elle peut être comparée à d'autres estimations dans le cas où l'on a déterminé pour chaque valeur de x un certain nombre de valeurs y.

c) Linéarité

Ces différentes estimations sont indépendantes en probabilité; leur étude permet, en particulier (analyse de la variance) de vérifier si la droite calculée rend bien compte du phénomène.

### III - EXEMPLES

#### EXEMPLE I

##### A - EXPOSÉ

Les mailles (Y) de cristaux mixtes de bromo-iodure d'argent de composition centésimale déterminée (X) sont mesurées par diffraction de rayons X; les cristaux sont obtenus dans des conditions de précipitation bien déterminées.

##### B - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats sont les suivants :

X (% iodure) . . . . .	0,0	10,0	20,0	30,0
Y (en Å) . . . . .	5,764	5,799	5,836	5,868
X (% iodure) . . . . .	35,0	39,4	40,0	40,0
Y (en Å) . . . . .	5,887	5,904	5,905	5,907

Portés sur un graphique, les points semblent s'aligner approximativement (fig. 2).

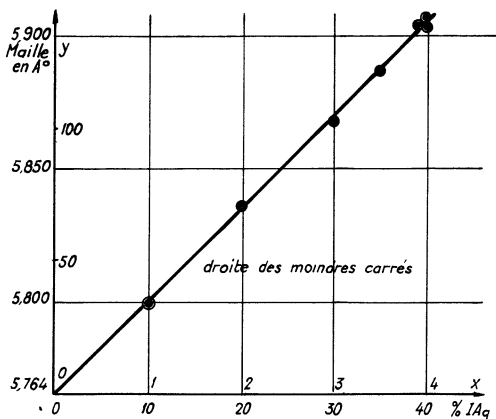


Fig. 2

### C - PROBLÈMES POSÉS

Cependant, on désire vérifier que les erreurs aléatoires dues aux différences entre précipitation ne sont pas plus importantes que celles qui sont dues à la mesure des mailles.

On désire également savoir si les résultats trouvés sont compatibles avec un résultat connu a priori avec une bien plus grande précision; la maille du bromure d'argent 5,7629, auquel cas on aurait intérêt à prendre pour  $X = 0$  cette dernière valeur.

### D - VARIANCE SUR LES MESURES

La variance sur la mesure (connue par un certain nombre de déterminations de la maille d'un même précipité) est sensiblement égale à 1 (si les mesures de mailles sont exprimées en millièmes d'Angströms).

### E - DÉTERMINATION DE LA DROITE DES MOINDRES CARRÉS

Il semble judicieux de prendre pour origine des coordonnées le point  $X = 0,0$ ,  $Y = 5,764$ , puisque la position de ce point doit être spécialement discutée.

On effectue donc le changement de variable :

$$x = \frac{X}{10}$$

$$y = (Y - 5,764) 10^3$$

et on calcule les coefficients  $a$  et  $b$  de la droite des moindres carrés :

$$y = a + bx$$

Tableau II

X	Y	$x = \frac{X}{10}$	$y = (Y - 5,764) 10^2$	xy	$x^2$	$y^2$
0,0	5,764	0,00	0	0,0	0,0	0
10,0	5,799	1,00	35	35,0	1,00	1 225
20,0	5,836	2,00	72	144,0	4,00	5 184
30,0	5,868	3,00	104	312,0	9,00	10 816
35,0	5,887	3,50	123	430,5	12,25	15 129
39,4	5,904	3,94	140	551,6	15,52	19 600
40,0	5,905	4,00	141	564,0	16,00	19 881
40,0	5,907	4,00	143	572,0	16,00	20 449
Total des colonnes n = 8		21,44	758	2 609,1	73,77	92 284

Il vient alors :

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} = \frac{8 \times 2609,1 - 21,44 \times 758}{8 \times 73,77 - 21,44 \times 21,44} = 35,41$$

$$a = \frac{\sum y}{n} - b \frac{\sum x}{n} = \frac{758}{8} - 35,41 \frac{21,44}{8} = - 0,149$$

L'équation de la droite cherchée dans les nouvelles coordonnées est :

$$y = a + bx = - 0,15 + 35,41 x$$

Dans les anciennes coordonnées, l'équation est :

$$Y = 5,76385 + 0,003541 X$$

#### F - LES ÉCARTS A LA DROITE MONTRENT-ILS UNE INFLUENCE PRÉPONDÉRANTE DES DIFFÉRENCES ENTRE PRÉCIPITATION ?

La variance due à l'imprécision de la mesure est  $v = 1$  comme on l'a vu précédemment.

Si les différences entre précipitation n'interviennent pas, le rapport de la somme des carrés des écarts à la droite trouvée à cette variance suit une loi de  $\chi^2$  à  $n - 2 = 6$  degrés de liberté

Tableau III

x	bx	a + bx	Y	Y - (a + bx)	$[Y - (a + bx)]^2$
0,00	0,00	- 0,15	0	+ 0,15	0,0225
1,00	35,41	35,26	35	- 0,26	0,0676
2,00	70,82	70,67	72	+ 1,33	1,7689
3,00	106,23	106,08	104	- 2,08	4,3264
3,50	123,94	123,79	123	- 0,79	0,6241
3,94	139,62	139,37	140	+ 0,63	0,3969
4,00	141,64	141,49	141	- 0,49	0,2401
4,00	141,64	141,49	143	+ 1,51	2,2801
Totaux des colonnes .....				0	9,7266

Le rapport de ces deux variances :

$$\frac{9,7266}{1} = 9,727$$

est comparé à la valeur de  $\chi^2$ , ligne 6 (8 mesures, 2 coefficients), colonne 0,05 (seuil de probabilité choisi) qui est égale à 12,6.

Ceci indique que l'influence de la précipitation semble minime.

Rien ne permet donc de douter que la droite représente bien le phénomène, les écarts constatés entre la droite et les points expérimentaux étant compatibles avec les erreurs de mesure.

#### G - PRÉCISION SUR L'ESTIMATION DES COEFFICIENTS a ET b

En prenant pour s la valeur  $\sqrt{v} = 1$  et appliquant les formules déjà énoncées, il vient :

$$s_a = \frac{\sqrt{73,77}}{\sqrt{8 \times 73,77 - 21,44 \times 21,44}} = \sqrt{\frac{73,77}{130,49}} = 0,5653 = 0,75$$

$$s_b = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{8 \times 73,77 - 21,44 \times 21,44}} = \sqrt{\frac{8}{130,48}} = \sqrt{0,0613} = 0,248$$

$$|\alpha - a| \leq 1,96 \times 0,75 = 1,47$$

$$|\beta - b| \leq 1,96 \times 0,248 = 0,49$$

$$\alpha = -0,15 \pm 1,47$$

$$\beta = 35,41 \pm 0,49$$

$$-1,62 < \alpha < 1,32$$

$$34,92 < \beta < 35,90$$

#### H - LA VALEUR CONNUE A PRIORI EST-ELLE COMPATIBLE AVEC LES RÉSULTATS ?

La différence entre la valeur a déduite de la droite des moindres carrés pour  $X = 0$  et la valeur connue auparavant est de  $5762,9 - 5763,85 = -0,95$ . Cette différence est compatible avec les erreurs de mesure et la précision sur les coefficients de la droite déterminée. On peut donc faire passer la droite cherchée par le point  $x = 0,0$ ,  $y = -1,1$  représentant la maille de cristal de bromure d'argent déterminée antérieurement.

La nouvelle estimation de la pente de la droite est donnée par :

$$b' = \frac{\sum xy^2}{\sum x^2}$$

si x et y sont exprimés dans les nouvelles coordonnées, soit aucun changement pour x et

$$y' = y + 1,1$$

$\sum x^2$  est inchangé et :

$$\sum xy' = \sum x(y + 1,1) = \sum yx + 1,1 \sum x = 2632,7$$

$$b' = \frac{2632,7}{73,77} = 35,69$$

et on peut adopter pour la droite l'expression :

$$y = 1,1 + 35,6 x$$

soit, dans les premières coordonnées :

$$Y = 5,7629 + 0,003569 X$$

étant entendu que le coefficient angulaire de la droite est compris entre 0,003492 et 0,003590.

Dans ces conditions, on peut considérer comme représentatif de chaque précipité le point correspondant à la composition centésimale déterminée et se trouvant sur la droite calculée, et celui-ci doit être au moins aussi "exact" que la valeur brute donnée par la mesure.

## EXEMPLE II

### A - EXPOSÉ

Un échantillon, activé à la pile atomique, est analysé par l'étude de la décroissance de sa radioactivité  $\gamma$ . On sait qu'une partie de cette radioactivité est due à un élément A de période 250 j (du zinc). On suppose qu'un autre élément B (que l'on recherche) se trouve dans l'échantillon. La période de ce dernier est 2,8 j (antimoine).

### B - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats de mesure de radioactivité sont les suivants :

Date	Nombre de coups
17	68 068 pour 16 mn
18	66 607 " " "
19	66 082 " " "
20	65 195 " " "
21	64 420 " " "
24	63 845 " " "
26	63 326 " " "

### C - PROBLÈME POSÉ

Dans le cas où l'échantillon ne comprend que l'élément A, la courbe log activité en fonction du temps est une droite, dont la pente est telle qu'elle doit perdre 0,30103 en 250 jours. Dans le cas où l'échantillon comprend les éléments A et B, ladite courbe n'est plus une droite et, étant donné la différence de période, la pente de la courbe est plus forte au début (période instantanée apparente comprise entre 2,8 et 250 j), puis diminue pour tendre vers la pente correspondant à 250 jours.

Dans le cas où la courbe est bien représentée par une droite de pente correspondant à 250 j on conclut immédiatement que l'échantillon ne contient pas B en quantité décelable et que l'on doit perfectionner la méthode d'analyse.

Dans le cas où la droite ne convient pas, il est intéressant de poursuivre la mesure quelque temps encore, jusqu'à disparition totale de B. Ainsi, on pourra connaître exactement A. Les premiers chiffres représentant A et B, il devient alors facile de doser B par soustraction.

## D - TRANSFORMATION DES COORDONNÉES

Il faut donc tout d'abord modifier les coordonnées pour étudier non le nombre de coups comptés, mais leur logarithme. On peut prendre pour x le chiffre correspondant à la date moins 21 et pour y,  $10^5$  (log nombre de coups/minute - 3,61000).

Tableau IV

Date	Nombre de coups/mn	log Nb	x = t - 21	y = $10^5$ (log Nb - 3,61000)	x <sup>2</sup>	xy
17	4 254	3,62788	- 4	1 788	16	- 7 152
18	4 163	3,61941	- 3	941	9	- 2 823
19	4 130	3,61595	- 2	595	4	- 1 190
20	4 075	3,61013	- 1	13	1	- 26
21	4 026	3,60487	0	- 513	0	- 0
24	3 990	3,60097	3	- 903	9	- 2 709
26	3 958	3,59748	5	- 1 252	25	- 6 260
			- 2	+ 669	64	- 20 160
			$\sum x$	$\sum y$	$\sum x^2$	$\sum xy$

## E - VARIANCE SUR LES MESURES

D'autre part, étant donné la faible différence relative entre les comptages extrêmes, on peut considérer la variance comme pratiquement constante pour toutes les mesures.

On sait que l'écart type d'un comptage de radioactivité est égal à la racine carrée du nombre de coups comptés.

Ecart type sur le comptage du 21 :

$$\sqrt{64\,420} = 254$$

dont, sur le nombre de coups/minute :

$$257/16 = 16$$

et sur la valeur de y :

$$10^5 (\log 4026 - \log 4010) = 10^5 (3,60487 - 3,60314) = 173$$

La variance sur y est donc peu différente de 30 000.

## F - DÉTERMINATION DE LA DROITE DES MOINDRES CARRÉS

$$a = \frac{\sum y}{n} - b \frac{\sum x}{n} = 95,571_4 + 314,824_3 + \frac{-2}{7} = 5,621_6$$

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} = \frac{-7 \times 20\,160 + 2 + 669}{7 \times 64 - 4}$$

$$= \frac{-138782}{444} = -314,8213$$

La période apparente est :

$$\frac{-30\,103}{-314,824_3} = 95,6 \text{ j}$$

Cette période est comprise entre les périodes des corps A et B. Il semble que l'on ait donc effectivement noté la somme des radioactivités dues à A et à B.

Cependant, il pourrait se faire qu'un autre corps C, à l'état d'impureté, vienne troubler la mesure (en effet, la fraction du corps activé à la pile que l'on a mise sous le compteur est si petite qu'un "canular" de ce genre est toujours possible). S'il en est ainsi, les résultats obtenus ne doivent pas être en contradiction avec la droite calculée.

#### G - LA DROITE REND-ELLE COMPTE DU PHÉNOMÈNE ?

C'est ce que l'on vérifie en comparant aux valeurs de y trouvées, celles qui sont déduites de la droite des moindres carrés. On forme :

$$y' = a + bx \quad \text{et} \quad \sum (y - y')^2$$

$$a = 5,6$$

$$b = - 314,8$$

Tableau V

x	y	bx	y'	y - y'	(y - y') <sup>2</sup>
- 4	1 788	1 259,3	1 264,9	523,1	273 634
- 3	941	944,5	950,1	- 9,1	83
- 2	595	629,6	635,2	- 40,2	162
- 1	13	314,8	320,4	- 307,4	94 495
0	- 513		- 5,6	- 518,6	268 946
3	- 903	- 944,5	- 938,9	+ 35,9	129
5	- 1 252	- 1 574,1	- 1 568,5	+ 316,5	100 172
				0	737 621
				$\sum (y-y')$	$\sum (y-y')^2$

On forme le rapport  $\frac{737\ 621}{30\ 000} = 24,6$

Or, la valeur de  $\chi^2$ , lue ligne 5 (= 7 - 2) colonne 0,05 est de 11,07.

Il est évident que la droite ne rend pas compte du phénomène.

L'existence d'un corps C est hautement improbable. Il est beaucoup plus probable que l'on a affaire à un mélange de A et B. Conclusion, il y a intérêt à continuer les mesures.

Lorsque la décroissance de la radioactivité correspondra à une période de 250 j, il sera possible de déterminer exactement A et d'en déduire B par soustraction.

#### H - FIGURE

La figure 3 indique :

Les points expérimentaux (en coordonnées modifiées) ;

La droite des moindres carrés calculée ;

L'intervalle de confiance de chaque point expérimental ( $\pm 2$  écarts types) ;

Des droites théoriques de pentes correspondant à des périodes de 250 j et 2,8 j :

Une courbe semblant mieux rendre compte du phénomène.



A l'examen de la figure, d'ailleurs, on voit bien que la droite des moindres carrés n'est pas satisfaisante et que la courbe, tracée au jugé, répond mieux à la question, c'est-à-dire qu'au cours du temps la période apparente décroît.

Une étude statistique plus poussée permettrait de mieux serrer le problème, en donnant une idée sur le rapport  $B/A$ .

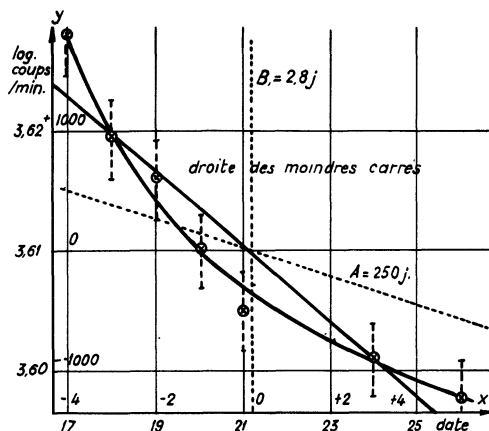


Fig. 3

Comme l'étude présente a été entreprise dans le seul but de savoir s'il est ou non nécessaire de continuer les mesures - et que la décision de continuer les mesures a été prise, - il est inutile de poursuivre des calculs qui ne donnent que des renseignements peu précis, puisque les renseignements obtenus dans dix ou quinze jours seront directement utilisables.

### CHAPITRE III

#### - LES PLANS D'EXPÉRIENCES

La question ne se pose pas en chimie comme dans les autres disciplines.

En effet, en abordant une étude, le chercheur n'a généralement que peu de renseignements sur le nombre et l'importance des facteurs à étudier. Il fait d'abord de la "pêche à la ligne" pour essayer de débrouiller la question. Quand il commence à y voir clair, il s'aperçoit que certains facteurs sont faciles à faire varier : leur étude est rapide (bon marché). D'autres, par contre, sont difficiles à étudier, les manipulations délicates pouvant être longues ou nécessiter un appareillage compliqué.

Le chimiste débute habituellement sa recherche par l'étude des facteurs faciles, bon marché, et avance ainsi la question.

Quand il doit en venir aux facteurs délicats, il s'avance prudemment, ne décidant que progressivement de la suite des expériences, les résultats précédents lui permettant de déterminer la meilleure conduite à tenir.

Enfin, quand il a une idée assez exacte de tout le phénomène, il recommence certaines séries d'expériences, pour préciser des points dont l'importance est apparue au cours des travaux.

La recherche en chimie a habituellement l'un des buts suivants :

Soit la recherche d'un maximum ou d'un point singulier ;

Soit l'étude complète d'un phénomène.

On considère successivement ces deux cas.

## I - RECHERCHE D'UN MAXIMUM OU D'UN POINT SINGULIER [2], [6]

Ce maximum peut être le rendement d'une réaction (chimie organique - processus industriel), l'apparition d'un défaut, un taux de conversion, le résultat d'une analyse...

### 1° MÉTHODE CLASSIQUE

Quand les facteurs influant sur le résultat ont été déterminés, la méthode classique consiste à étudier successivement l'influence de ces divers facteurs. On fait varier systématiquement un facteur en laissant (autant que faire se peut) tous les autres constants.

Prenons, pour fixer les idées, l'étude du rendement d'une réaction, et soit :

$$x = f(a, b, c, d)$$

la loi régissant le phénomène ; a, b, c, d sont les divers facteurs. On étudie :

$$x(a) = f(a, b_0, c_0, d_0)$$

et détermine la valeur a, donnant un maximum de x(a). On étudie ensuite :

$$x(b) = f(a_1, b, c_0, d_0)$$

et détermine b donnant un maximum de x(b). Finalement, on détermine :

$$X = x(a_1, b_1, c_1, d_1)$$

valeur considérée comme la meilleure.

Une telle méthode est longue.

D'autre part, elle n'est exacte que dans le cas où il n'existe aucune interaction entre les divers facteurs, ce qui est assez rare.

Le résultat obtenu est donc une approximation grossière, dont il est d'ailleurs impossible, sans recherches systématiques ultérieures, de fixer le degré de certitude.

La figure 4 établie dans le cas de deux facteurs, montre bien la difficulté.

Les courbes marquées en pointillé sont des courbes de même rendement.

Par l'usage de la méthode ci-dessus, on détermine d'abord a<sub>1</sub> à b<sub>0</sub> constant, puis, maintenant a<sub>1</sub> constant, on cherche b<sub>1</sub>.

Le rendement maximum trouvé est de l'ordre de 28 %.

Si l'on commence par étudier b à a<sub>0</sub> constant, on détermine b<sub>2</sub>, puis a<sub>2</sub>.

Le nouveau maximum trouvé est de l'ordre de 29 %, résultat voisin du précédent, ce qui laisse présumer qu'il est exact.

Et cependant la figure montre que les conditions A, B donnent un rendement supérieur à 50 %.

L'approximation est d'autant plus grossière que le nombre de facteurs et d'interactions est plus grand.

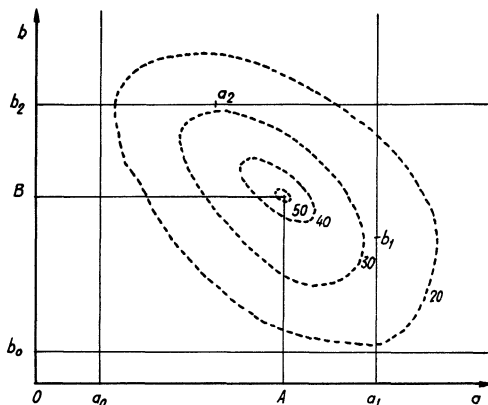


Fig. 4

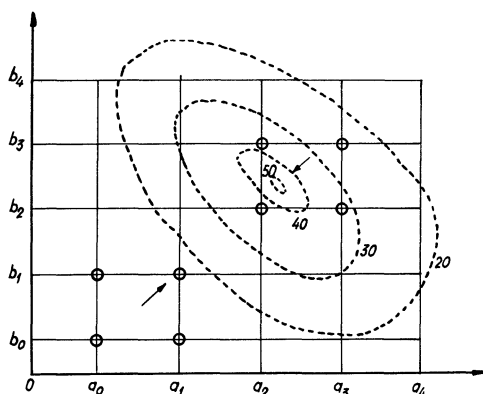


Fig. 5

La recherche de ces interactions, ou tout au moins leur prise en considération, peut être grandement facilitée par l'usage d'un plan d'expériences adéquat. Il existe un grand nombre de tels plans, plus ou moins compliqués dans leur mise en oeuvre ou dans l'interprétation des résultats obtenus.

Nous allons exposer successivement deux plans relativement simples (le premier simple à exposer, mais long à appliquer, le second plus délicat, mais conduisant à un nombre d'expériences très réduit).

## 2° PLAN FACTORIEL COMPLET

Dans l'exemple ci-dessus, avec deux facteurs a et b, on pourrait concevoir cinq mesures de "a" à "b" constant, et cinq mesures de "b" à "a" constant, soit:

$a_0 b_0$	$a_0 b_1$	$a_0 b_2$	$a_0 b_3$	$a_0 b_4$
$a_1 b_0$	$a_1 b_1$	$a_1 b_2$	$a_1 b_3$	$a_1 b_4$
$a_2 b_0$	$a_2 b_1$	$a_2 b_2$	$a_2 b_3$	$a_2 b_4$
$a_3 b_0$	$a_3 b_1$	$a_3 b_2$	$a_3 b_3$	$a_3 b_4$
$a_4 b_0$	$a_4 b_1$	$a_4 b_2$	$a_4 b_3$	$a_4 b_4$

Il est évident que cette méthode, qui permet d'inventorier systématiquement le plan a, b, donne de meilleurs résultats que la méthode classique.

Mais à quel prix? Vingt-cinq mesures. Alors que, lors de l'application de la méthode classique, on se serait contenté de cinq mesures à  $b_0$  constant et cinq mesures à  $a_1$  constant, soit dix mesures.

Pour n facteurs, le nombre de mesures passe de 5 n (méthode classique) à  $n^5$  (plan factoriel complet).

## 3° PLANS FACTORIELS PROGRESSIFS

Une méthode plus rapide, et souvent aussi précise, consiste à appliquer successivement un certain nombre de plans factoriels réduits.

Ainsi, tout d'abord, l'étude est faite sur :

$a_0 b_0, a_0 b_1, a_1 b_1$  (faibles variations de chacun des facteurs).

On en déduit un vecteur donnant dans le rectangle élémentaire  $a_0 a_1 b_1 b_0$  la direction de la normale aux courbes de même rendement. Ce qui permet tout de suite de déterminer le prochain plan à établir :  $a_2 a_3 b_3 b_2$ . Dans le cas présent, on s'aperçoit alors que le maximum se trouve très proche du rectangle expérimenté.

Un troisième plan, dans lequel les intervalles de variation sont plus faibles, peut permettre de préciser encore la valeur et la position du maximum.

Au prix de huit mesures seulement, le rendement est fixé aux environs de 45% et, avec douze mesures, il peut être poussé à 50%.

De plus, les variations observées permettent de chiffrer la précision du résultat et, en particulier, l'influence de petites variations de chacun des facteurs au voisinage du maximum.

Il est à remarquer que, pour appliquer ce plan, il n'est pas besoin d'avoir au préalable débrouillé le problème. A chaque stade on se rend compte, en effet, (par la pente du vecteur normal) de l'influence de chacun des facteurs. Il est donc possible, au cours de l'avance de la recherche, d'éliminer certains d'entre eux jugés inopérants. Par contre, une variation incohérente du vecteur normal, au cours des expériences successives, indique la présence et l'importance d'un facteur nouveau non déterminé.

D'autre part, il est souvent profitable d'utiliser, d'un bout à l'autre d'une recherche, des méthodes permettant à chaque stade de profiter des résultats antérieurs. Or, l'application d'une méthode classique ne permet que la connaissance d'une horizontale ( $b_0$ ) et d'une verticale ( $a_1$ ) d'un plan factoriel complet, et ne

donne que les projections sur ces droites des vecteurs normaux (définis dans le plan progressif) au voisinage de ces droites, ce qui diminue encore l'intérêt pratique de cette méthode classique

#### 4° DÉBUT DE LA RECHERCHE

Au début d'une étude, si l'on ne possède a priori aucun renseignement, trois possibilités sont offertes :

a) Soit l'application d'un plan factoriel réduit qui va donner les premiers renseignements et fixer immédiatement un vecteur normal ;

b) Soit la variation d'un seul des facteurs, tous les autres restant constants, étant entendu que, dans ce cas, un renseignement qualitatif est suffisant ;

c) Soit, enfin, l'application d'un plan factoriel complet très lâche, permettant de délimiter les zones de recherche.

La méthode la plus habile semble être cette dernière. En effet, pour l'application d'un plan factoriel réduit, il est sage de ne faire varier que peu chacun des facteurs et, ce faisant, il est possible qu'une anomalie (maximum secondaire, zone de très faible variation...) ne permette pas d'exploiter les résultats. En outre, si l'on se trouve très loin des conditions de l'optimum, le vecteur normal risque également de donner une indication peu précise. D'autre part, et surtout, les premières expériences ont un double but :

Permettre de déterminer l'ordre des expériences futures ;

Permettre d'apprécier la précision des mesures.

Il faut donc prévoir de doubler ou tripler un certain nombre d'expériences.

Si l'on choisit un champ étroit de variation, on peut avoir la surprise de constater que les différences constatées ne sont pas significatives et que la série d'expériences n'apporte aucune indication pour la série suivante.

Au contraire, par l'application d'un plan factoriel "lâche" on détermine simultanément le degré de précision des mesures et l'ordre de grandeur des variations dues à chaque facteur. On peut donc en conclure immédiatement :

1. Si la précision est suffisante pour permettre de continuer les investigations (écarts supérieurs aux erreurs expérimentales). Dans le cas contraire, il faut avant tout mettre au point une méthode plus précise ou chercher les facteurs négligés entrant en réalité en ligne de compte ;

2. Quel est le domaine où se situe le maximum, et quelle variation minimum des facteurs doit procurer des résultats significatifs.

3. Si l'erreur expérimentale peut être considérée comme constante dans tout le domaine étudié ou, au contraire, si elle est plus ou moins influencée par certains facteurs (la température est plus facilement maintenue constante à 25°C qu'à 80°C, par exemple).

Auquel cas les plans postérieurs devront tenir compte de ces variations de grandeur des erreurs expérimentales, en particulier pour fixer les rectangles de base. En effet, pour être significatives, les différences doivent toujours être nettement supérieures aux erreurs de mesure. Sinon, évidemment, la direction du vecteur normal est entachée d'une erreur telle que tout travail ultérieur risque d'être faussé et que les interprétations sont peu sûres.

## II - ÉTUDE COMPLÈTE D'UN PHÉNOMÈNE

### 1° PRINCIPE

Dans ce cas, il ne s'agit pas seulement de déterminer le maximum d'une fonction  $x(a, b, c, d)$  mais de trouver une expression mathématique approchée de cette fonction, soit sous la forme  $x(a, b, c, d)$ , soit sous les formes :

$$\begin{aligned}x(a, b_i, c_j, d_i) \\x(b, a_j, c_j, d_j) \\x(c, a_k, b_k, d_k) \\x(d, a_l, b_l, c_l)\end{aligned}$$

La seconde méthode est la plus employée, parce que plus simple.

Plus simple à obtenir d'une part car, en principe, il est possible de garder constants certains facteurs pendant toute la durée de l'expérience.

Plus simple à exposer et à utiliser d'autre part, car il s'agit habituellement de courbes assez simples, et un système d'abaques permet de tenir compte de tous les facteurs lors de l'utilisation (dosages, fabrication industrielle).

Cependant, certains facteurs ne sont pas très contrôlables, et il est quelquefois impossible de les maintenir constants durant toute une expérience.

Par exemple, la pression atmosphérique, le degré d'humidité relative d'un laboratoire, l'influence de la lumière ou des rayons solaires sur la stabilité d'une solution, le vieillissement d'un réactif, l'usure d'un instrument de mesure (changement d'une pipette cassée au cours de l'étude, rendement d'un compteur de Geiger), la dextérité et la fatigue de l'expérimentateur (variant avec le nombre de mesures).

Dans certains cas privilégiés, l'influence de ces différents facteurs peut être négligeable. Leur action est considérée comme une des composantes de l'erreur expérimentale.

Dans d'autres cas, leur influence est considérable et il faut en tenir compte.

Ceci peut être fait de deux manières :

Soit par une étude systématique, si celle-ci est possible ;

Soit par une conduite astucieuse du plan d'expérimentation qui doit donc être établi en conséquence.

Malheureusement, dans la pratique, l'influence de ces facteurs n'apparaît qu'au terme de l'expérience. Dans ce cas, il est encore possible de recommencer une courte série d'expériences pour préciser leur influence.

De nombreux plans factoriels sont à la disposition du chercheur.

Un exemple permettra de mettre en lumière les avantages et inconvénients de certains de ces plans.

### 2° EXEMPLE

Il s'agit de fabriquer des copolymères à partir de deux monomères A et B.

Certains de ces copolymères prennent en gel et il est intéressant de faire varier la température de fusion d'une solution aqueuse de ces gels.

A priori, il est probable que les différents facteurs suivants entrent en jeu :

1. Rapport A/B des monomères ;
2. Nature du solvant de polymérisation ;
3. Dilution des monomères ;
4. Température de polymérisation ;
5. Nature du catalyseur ;
6. Pour un catalyseur de type "redox", rapport réducteur/oxydant ;
7. Quantité de catalyseur ;
8. pH du milieu de polymérisation ;
9. Pouvoir tampon du milieu de polymérisation ;
10. Impuretés des monomères.

On décide de garder constants : 2, 5, 6, 8, 9, 10 et d'étudier l'influence de 1, 3, 4, 7 sur la température de fusion de gels aqueux à une concentration de 5%.

Sur un copolymère quelconque, fabriqué avant la recherche proprement dite, on détermine ce point de fusion.

Il est alors clair que ce point de fusion varie suivant :

- Le pH auquel la solution a été portée ;
- La force ionique de la solution ;
- La nature des sels incorporés ;
- La concentration du polymère.

Ces différents points sont arbitrairement fixés, par exemple :

$$\begin{aligned} \text{pH } 7 \pm 0,1 ; \\ \mu = 10^{-1} ; \\ \text{sel incorporé : ClNa ;} \\ C = 5\% . \end{aligned}$$

On recommence la détermination de la température de fusion. Il apparaît alors que la manière dont la solution a été refroidie (pour obtenir le gel) et dont le gel a été réchauffé (pour l'observation du point de fusion) ainsi que la manière dont la température de fusion est mesurée, entraînent des écarts de plus de 15°C sur la température de fusion.

On fixe alors le processus d'obtention du gel et de détermination du point de fusion : la solution à 5%, pH 7 est portée 5 mn à l'ébullition, versée dans un tube à essai qu'on remplit à moitié, refroidie à vitesse constante (10°C par heure), maintenue 40 h (24 h + une nuit) en frigidaire. Le tube à essai est alors réchauffé à vitesse constante (5°C par heure) et, toutes les dix minutes, retourné. Lorsqu'il coule, la température lue est appelée température de fusion.

On constate alors :

1° Que cette température est définie à 0,5 degré près (les échantillons du même gel fondent à moins de 5 mn d'intervalle) ;

2° Qu'elle est reproductible dans le temps à mieux de 2°C près.

Elle permettra donc de distinguer des échantillons de température de fusion différant de 3°C.

On cherche alors quel plan d'expérience peut être intéressant.

En supposant que l'action de chaque facteur se traduise par une courbe simple, on décide de le faire varier en trois fois (niveau haut, moyen, bas).

La combinaison de ces quatre facteurs : M, D, T, Q (rapport des monomères, dilution, température, quantité de catalyseur) à trois niveaux, quatre à

quatre, demande une série de quatre-vingt et une expériences, ce qui paraît difficile à réaliser.

Il est possible de faire varier chacun des facteurs (trois niveaux) en gardant les autres constants. De la sorte, on aura une idée du sens de variation pour certaines conditions. Ceci conduit à douze essais. Par exemple :

$$\begin{array}{l}
 \left\{ \begin{array}{llll} M_b & D_m & T_m & Q_m \\ M_m & D_m & T_m & Q_m \\ M_h & D_m & T_m & Q_m \end{array} \right. \\
 \left\{ \begin{array}{llll} M_m & D_b & T_m & Q_m \\ M_m & D_m & T_m & Q_m \\ M_m & D_h & T_m & Q_m \end{array} \right. \\
 \left\{ \begin{array}{llll} M_m & D_m & T_b & Q_m \\ M_m & D_m & T_m & Q_m \\ M_m & D_m & T_h & Q_m \end{array} \right. \\
 \left\{ \begin{array}{llll} M_m & D_m & T_m & Q_b \\ M_m & D_m & T_m & Q_m \\ M_m & D_m & T_m & Q_h \end{array} \right.
 \end{array}$$

Ce plan permet d'étudier la variation de la température de fusion pour des conditions voisines de  $M_m$ ,  $D_m$ ,  $T_m$ ,  $Q_m$ .

Malheureusement, on ne sait pas, a priori, si effectivement ces conditions sont les plus intéressantes.

Il est possible de bâtir un plan factoriel réduit donnant globalement des renseignements analogues, moins précis, aux alentours de  $M_m$ ,  $D_m$ ,  $T_m$ ,  $Q_m$ , mais plus précis en d'autres points, avec un même nombre d'expériences. Voir le tableau ci-après, en haut de la colonne suivante.

Dans chaque groupe de trois expériences un seul facteur varie. Au total, chaque facteur est utilisé le même nombre de fois à chaque niveau.

Les résultats sont indiqués en face de chaque combinaison. Il apparaît immédiatement que la série 3 est facilement interprétable et prête à des considérations quantitatives : la température de fusion double lorsque la dilution passe d'un niveau à l'autre.

					Température de fusion du gel à 5%		
1	{	$M_b$	$D_b$	$T_b$	$Q_b$	liquide (pas de prise en gel) 40°C	
		$M_m$	$D_b$	$T_b$	$Q_b$		
		$M_h$	$D_b$	$T_b$	$Q_b$		visqueux (pas de fusion nette)
3	{	$M_b$	$D_b$	$T_m$	$Q_h$	20°C	
		$M_b$	$D_m$	$T_m$	$Q_h$	46°C	
		$M_b$	$D_h$	$T_m$	$Q_h$	85°C	
4	{	$M_m$	$D_m$	$T_b$	$Q_m$	90°C	
		$M_m$	$D_m$	$T_m$	$Q_m$	45°C	
		$M_m$	$D_m$	$T_h$	$Q_m$	34°C	
7	{	$M_h$	$D_h$	$T_h$	$Q_b$	25°C	
		$M_h$	$D_h$	$T_h$	$Q_m$	45°C	
		$M_h$	$D_h$	$T_h$	$Q_h$	21°C	

La série 4 montre une tendance : diminution de la température de fusion par augmentation de la température de polymérisation.



La série 1 et la série 7 donnent des renseignements inattendus, qui semblent incohérents.

Les différences significatives entre températures de fusion montrent que les polymères sont différents.

Que peut-on en conclure ?

Il semble qu'un facteur, probablement la "quantité de catalyseur" ait été mal contrôlé.

Les pesées ne peuvent être mises en cause.

Mais, comme s'il s'agit d'un système réducteur-oxydant, l'idée vient d'une destruction possible du catalyseur, dans la période précédant immédiatement la polymérisation.

Une série de polymérisations est faite en gardant tous les facteurs M, T, D, Q constants, mais en modifiant les conditions de préparation et d'introduction du catalyseur.

Cette série montre la non-reproductibilité des résultats. On définit un mode de préparation et d'introduction du catalyseur. Les résultats sont plus reproductibles, mais des différences significatives apparaissent encore entre températures de fusion.

Une étude plus poussée montre l'influence de la taille du récipient de polymérisation, ou plus exactement du rapport entre la quantité totale de solution et le volume du récipient. On est alors conduit à polymériser en atmosphère inerte, un courant d'azote étant envoyé sans arrêt dans le liquide.

Ceci permet d'obtenir des résultats enfin reproductibles.

Il faut donc maintenir constants d'autres facteurs négligés : préparation des catalyseurs, mode d'introduction des catalyseurs, atmosphère du récipient de polymérisation. Il devient ainsi évident que la première série d'expériences est inutilisable.

### 3° REMARQUES

#### A - NÉCESSITÉ DE LA RECHERCHE PRÉALABLE DES FACTEURS IMPORTANTS

Que ces mésaventures servent de leçon. Il était excellent de mettre au point une méthode reproductible de détermination de la température de fusion. Mais il était non moins nécessaire de s'assurer de la constance des "autres" facteurs avant de débiter une longue série d'expériences.

Il fallait donc, avant tout, être capable de reproduire cinq ou six fois de suite le même polymère. Ceci aurait épargné bien du temps et permis d'obtenir rapidement de bons résultats.

Par la suite, d'ailleurs, il fut nécessaire de recommencer toute la série d'expériences, en tenant compte des résultats obtenus. Et cette fois tous furent facilement interprétables et permirent d'obtenir des renseignements quantitatifs sur le mode d'action de chacun des facteurs.

L'étude de la reproductibilité de la polymérisation permet d'ailleurs de fixer la précision du résultat obtenu : une reproductibilité de 2°C sur la température de fusion permet de discuter la forme des courbes obtenues et, en particulier, de préciser s'il s'agit de variations linéaires (température de polymérisation - rapport de monomère) ou semi-logarithmique (dilution - quantité de catalyseur).

## B - PROCESSUS PROPOSÉ

Il semble donc que le processus suivant est le plus profitable.

a) Début de la recherche.

1. Préciser le phénomène à étudier ;
2. Mettre au point une méthode de mesure reproductible et déterminer sa précision ;
3. Inventorier les différents facteurs susceptibles d'influer sur le phénomène ;
4. En gardant tous ces facteurs constants, autant que faire se peut, vérifier le plus soigneusement possible que d'autres facteurs n'ont pas été oubliés et déterminer ainsi la précision de l'expérimentation ;
5. Choisir les facteurs que l'on veut faire varier, en particulier ceux qui varient obligatoirement (vieillesse des solutions... ) ;
6. Etablir un plan expérimental permettant, en un nombre minimum de mesures, d'obtenir des renseignements quantitatifs suffisants concernant l'influence de ces divers facteurs sur le phénomène étudié ;
7. Réaliser ce plan ;
8. Contrôler qu'aucun facteur négligé n'apparaît ;
9. Dégager des résultats obtenus ceux qui sont significatifs.

Ceci ne constitue qu'une étude préliminaire. A ce stade, il apparaît quelquefois que le phénomène étudié présente des extrema.

Il y a intérêt à étudier ces extrema suivant une des méthodes décrites précédemment. Pour les facteurs paraissant les plus importants, soit par leur action, soit par leur possibilité d'interprétation théorique du phénomène, il y a lieu de faire une étude plus poussée.

b) Etude complète

L'étude préalable fixe d'ailleurs le niveau le plus intéressant des facteurs à garder constants, soit parce qu'à ce niveau une faible variation de l'un d'eux a peu d'influence sur le phénomène, soit encore parce que, à ce niveau, l'influence des facteurs importants est plus facile à mettre en évidence. La suite de l'étude est alors la suivante :

10. Etude plus poussée de l'influence de quelques facteurs, compte tenu de la précision des déterminations, par un plan expérimental approprié ;
11. Analyse du résultat obtenu - Interprétation, donnant naissance à une courbe calculée, devant rendre compte des résultats obtenus ;
12. Comparaison entre résultats expérimentaux et courbe calculée, et zone de validité de l'hypothèse ou nécessité d'un complément d'information ;
13. Traduction intelligible et complète des renseignements obtenus.

Il est bon de fixer, à ce moment, le degré de certitude acquis dans la vérification des lois formulées.

Ainsi, les autres chercheurs intéressés par la question sauront exactement la portée à attribuer au travail, le domaine possible de comparaison avec leurs propres travaux et les points qui, éventuellement, méritent une nouvelle recherche.

## CONCLUSION

J'espère que les véritables statisticiens me pardonneront d'avoir ainsi malmené leur science, d'avoir trop simplifié certains problèmes, introduisant par là la possibilité d'erreurs d'interprétation.

J'espère également que les chimistes, à qui est destiné ce travail, ne verront pas d'un mauvais oeil la présence indiscreète de cet instrument rébarbatif qu'est la statistique, au milieu de leur domaine d'élection.

S'ils peuvent, par là, sentir que cet instrument n'est pas trop mal adapté à leurs problèmes et qu'au contraire, utilisé judicieusement, il peut les aider efficacement, mon but sera atteint.

Il est de toute évidence que l'usage de la statistique est délicat. C'est par son expérience personnelle seule que le chimiste s'en rendra compte. Mais, ce faisant, il acquerra un esprit lui permettant de simplifier ou de préciser son travail et, s'il ne se sent pas assez sûr de lui-même pour mener à bien les calculs statistiques et surtout pour discuter leur application et les conclusions à en tirer, il sera du moins à même d'apporter à un statisticien un "matériel" utilisable sur lequel ce dernier pourra travailler efficacement. Il n'y a nul doute que la recherche; en chimie, ne peut que profiter de cette collaboration.

## BIBLIOGRAPHIE

Il est conseillé aux lecteurs intéressés par l'emploi de la statistique de se reporter à des ouvrages plus complets.

Les références indiquées ci-après comportent, en particulier, la langue utilisée par l'auteur, l'endroit où le livre peut être consulté ou la librairie pouvant le procurer.

Les ouvrages d'un intérêt certain, mais difficiles à trouver en France, ne sont pas mentionnés.

L'Institut de Statistique (Institut Henri-Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris 5°) est d'ailleurs heureux de conseiller tout chercheur sur la possibilité de l'usage des méthodes statistiques pour les problèmes qu'il étudie et, éventuellement de l'orienter vers telle ou telle publication ayant présenté l'étude d'un problème analogue.

En français :

- [1] G. CHARLOT et D. BEZIER. Méthode moderne d'analyse quantitative minérale, Masson et Cie, Paris, 1949, p. 655. (Bibliothèques de la Maison de la Chimie, du C.N.R.S.)
- [2] G.E.P. BOX, Rev. statistique appl., 1955, 3, p. 43. (Bibliothèque du C.N.R.S., Institut de Statistique).
- [3] R.A. FISHER. Les méthodes statistiques adaptées à la recherche scientifique. Presses Universitaires de France (1947). (Livre intéressant, mais dont les exemples sont surtout tirés de la biogénétique et de l'agronomie).
- [4] A. VESSEREAU. Méthodes statistiques en biologie et en agronomie. Lib. J.B. Baillière et Fils, 19, rue Hautefeuille, Paris. (Ouvrage excellent qui, malgré son titre, a une portée très générale et sera souvent utile au chercheur) - (Institut de Statistique).

- [5] M. VIGNAU, *Chim, anal.*, 1950, 32, 7, 35, 85, 109, 156, 185. (Bibliothèques de la Maison de la Chimie, du C.N.R.S., etc).
- [6] J. PHILIPPE. *Bull. Soc. chim. France*, 1955, 1634-1642. (Cet article, paru au moment du tirage de notre travail, donne des développements mathématiques avec exemples de l'article de G.E.P. BOX, cité ci-dessus.) - (Bibliothèques du C.N.R.S., Maison de la Chimie).

En anglais :

- [7] W.J. YOUDEN, *Statistical Methods for Chemists*. John Wiley and Sons, New York. (Ouvrage très accessible, l'appareil théorique étant réduit au minimum et les exemples tous tirés de résultats expérimentaux.) - (Institut de Statistique.)
- [8] C.A. BENNET et N.L. FRANKLIN. *Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry*. John Wiley and Sons, New York. (Ouvrage très complet illustré de nombreux résultats expérimentaux) - (Institut de Statistique)
- [9] O.L. DAVIES, *The Design and Analysis of Industrial Experiments*. Oliver and Boyd, London (1954). (On lira avec grand intérêt le chapitre 11, rédigé par G.E.P. BOX, intitulé : The determination of optimum conditions.) - (Institut de statistique.)