

Détermination d'incertitudes-types composées

Doc. 0,2

Résumé

L'objectif de cette activité est de déterminer l'incertitude-type d'une grandeur calculée à **partir d'autres grandeurs mesurées** en utilisant :

- une **formule de propagation** fournie ;
- une **simulation numérique** par la méthode de *Monte-Carlo*, afin de comprendre comment les incertitudes se combinent et influencent le résultat final.

§1. Informations

Propagation des incertitudes par formule

Cette méthode consiste à utiliser une **formule de propagation fournie** pour déterminer l'incertitude-type d'une grandeur calculée à partir d'autres grandeurs mesurées.

On applique une relation mathématique qui permet d'estimer comment les incertitudes des grandeurs d'entrée se combinent pour produire l'incertitude de la grandeur finale.

Cette méthode est valable lorsque les **incertitudes sont faibles** et que **la fonction étudiée ne présente pas de forte non-linéarité** dans le domaine considéré.

Simulation numérique – Méthode de Monte-Carlo

Cette méthode consiste à **simuler un grand nombre de valeurs possibles des grandeurs mesurées en tenant compte de leurs incertitudes-types**, puis à calculer la grandeur recherchée pour chaque **simulation**.

L'écart-type de la distribution obtenue permet d'estimer l'incertitude-type de la grandeur finale.

En résumé, la méthode repose sur :

1. La génération de nombreux scénarios aléatoires ;
2. L'utilisation des distributions de probabilité des grandeurs d'influence ;
3. Le calcul statistique de l'incertitude-type finale.

Étapes de mise en œuvre :

1. Définition du modèle mathématique.
2. Caractérisation des distributions des grandeurs d'influence.
3. Génération de simulations aléatoires.
4. Calcul de la valeur pour chaque simulation.
5. Analyse statistique des résultats.

La méthode de Monte-Carlo ne repose pas sur une approximation linéaire et reste valable même lorsque la relation entre les grandeurs est complexe ou fortement non linéaire.

! Test de compatibilité – Score normalisé (z-score)

Lorsque l'on compare une valeur mesurée x à une valeur de référence x_{ref} , il ne suffit pas de comparer les valeurs numériques : *il faut tenir compte de leurs incertitudes-types*.

On définit alors le **score normalisé (ou z-score)** par :

$$z = \frac{|x - x_{\text{ref}}|}{\sqrt{u(x)^2 + u(x_{\text{ref}})^2}}$$

Ce rapport compare l'écart entre les deux valeurs à l'incertitude-type combinée associée à cet écart.

Si on néglige l'incertitude-type sur la valeur de référence, $u(x_{\text{ref}}) = 0$, le **score normalisé** s'écrit :

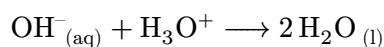
$$z = \frac{|x - x_{\text{ref}}|}{u(x)}$$

- Si $|z| \leq 2$, les deux valeurs sont considérées comme **compatibles**.
- Si $|z| > 2$, elles sont considérées comme **non compatibles**.

Pourquoi le seuil 2 ? Si on considère que les incertitudes suivent une *loi normale*, environ 95 % des valeurs se trouvent à moins de deux écarts-types de la moyenne.

§2. Détermination de l'incertitude-type du résultat d'un titrage

Un élève cherche à vérifier le titre massique w_{NaOH} en hydroxyde de sodium dans une solution de Destop. Il décide de réaliser un titrage modélisé par la réaction chimique :



L'équivalence est déterminée à l'aide d'un indicateur coloré.

§2.1. Protocole expérimental

- Il pèse $m = 4,12 \pm 0,01$ g de solution de Destop qu'il introduit dans une fiole jaugée de volume $V_f = 100,00 \pm 0,05$ mL. Il complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. La solution obtenue, notée S_0 , est homogène.
- Il introduit dans une burette une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 0,1000 \pm 0,0003$ mol · L⁻¹.
- Il prélève un volume $V_P = 10,00 \pm 0,02$ mL de la solution S_0 à l'aide d'une pipette jaugée, puis l'introduit dans un bécher de 50 mL.
- Il ajoute quelques gouttes d'indicateur coloré (BBT).
- Il réalise le titrage et détermine le volume à l'équivalence : $V_E = 10,7 \pm 0,2$ mL.
- Il établit que le titre massique en hydroxyde de sodium est donné par :

$$w_{\text{NaOH}} = \frac{C_A V_E V_f M_{\text{NaOH}}}{m V_P}$$

puis effectue le calcul.

Remarques :

- Le titre massique indiqué sur l'étiquette de la bouteille de Destop est : $w_{\text{ref}} = 10$ %.
- La masse molaire de l'hydroxyde de sodium est : $M_{\text{NaOH}} = 39,9971 \pm 0,0004$ g · mol⁻¹.

§2.2. Travail préparatoire

Q1. Démontrer la relation qui permet de calculer le titre massique $w(\text{NaOH})$.

Réponse :

Q2. Calculer la valeur du titre massique $w(\text{NaOH})$.

Réponse :

$$w(\text{NaOH}) = \frac{0,1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10,7 \times 10^{-3} \text{ L} \times 100,00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 39,9971 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{4,12 \text{ g} \times 10,00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,1038$$

Finalement $u(w(\text{NaOH})) = 10,4 \%$.

§2.3. Utilisation de la formule de propagation

i Info

L'incertitude-type du titre massique en hydroxyde de sodium est donnée par la relation :

$$\left(\frac{u(w(\text{NaOH}))}{w(\text{NaOH})} \right)^2 = \left(\frac{u(C_A)}{C_A} \right)^2 + \left(\frac{u(V_E)}{V_E} \right)^2 + \left(\frac{u(V_f)}{V_f} \right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M} \right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m} \right)^2 + \left(\frac{u(V_P)}{V_P} \right)^2$$

Q3. Déterminer la valeur de l'incertitude-type $u(w(\text{NaOH}))$ à l'aide de la formule de propagation.

Réponse :

$$u(w) = w \sqrt{\left(\frac{u(C_A)}{C_A} \right)^2 + \left(\frac{u(V_E)}{V_E} \right)^2 + \left(\frac{u(V_f)}{V_f} \right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M} \right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m} \right)^2 + \left(\frac{u(V_P)}{V_P} \right)^2}$$

donc

$$u(w) = 0,1038 \times \sqrt{\left(\frac{0,0003}{0,1000} \right)^2 + \left(\frac{0,2}{10,7} \right)^2 + \left(\frac{0,05}{100,00} \right)^2 + \left(\frac{0,0004}{39,9971} \right)^2 + \left(\frac{0,01}{4,12} \right)^2 + \left(\frac{0,02}{10,00} \right)^2}$$

$$= 2 \times 10^{-3}$$

Finalement, $u(w) = 0,2 \%$.

Q4. La valeur de $w(\text{NaOH})$ est-elle en accord avec l'indication sur l'étiquette de la bouteille ?

Réponse :

$$z = \frac{|0,104 - 0,10|}{0,002} = 2$$

La valeur expérimentale est en accord avec la valeur de référence.

§2.4. Utilisation de la méthode de Monte-Carlo

On cherche maintenant à déterminer l'incertitude-type $u(w(\text{NaOH}))$ en mettant en œuvre la méthode de Monte Carlo. On réalise 100 000 simulations et pour chacune d'elles on détermine une valeur de $w(\text{NaOH})$. Pour finir, on réalise un traitement statistiques des 100 000 valeurs obtenues.

- Q5.** Définir les variables CA, VE, Vf, M, m, VP. Chacune de ces variables doit référencer une liste à deux éléments : le premier est la valeur de la grandeur associée à la variable, le second l'incertitude-type de la grandeur.

Réponse :

```
m = [4.12, 0.01]
Vf = [100.00e-3, 0.05e-3]
VP = [10.00e-3, 0.02e-3]
CA = [0.1000, 0.0003]
M = [39.9971, 0.0004]
VE = [10.7e-3, 0.2e-3]
```

- Q6.** Définir la variable Lw. Cette variable doit référencer une liste vide. Cette liste stockera le résultat de toutes les simulations.

Réponse :

```
Lw = []
```

- Q7.** Définir la variable nbre_simulations et lui affecter la valeur 100 000.

Réponse :

```
nbre_simulations = 100000
```

i Info

On décide que la répartition des valeurs autour de chaque mesure est la **loi de distribution normale**. La fonction `np.random.normal` retourne une valeur aléatoire (positive ou négative) issue de cette distribution.

On utilise cette fonction, sans argument, pour simuler un tirage aléatoire de chacune des grandeurs C_A , V_E , V_f , M , m ou V_P .

- Q8.** Écrire le code d'une boucle dont le nombre de tours est égal au nombre de simulations. Lors de chaque tour de boucle :
- Déterminer une valeur aléatoire pour chaque variable.
 - Calculer la valeur `w_alea`.
 - Ajouter la valeur `w_alea` à la liste `Lw`.

Réponse :

```
for i in range(nbre_simulations):
    CA_alea = CA[0] + CA[1] * np.random.normal()
    VE_alea = VE[0] + VE[1] * np.random.normal()
    Vf_alea = Vf[0] + Vf[1] * np.random.normal()
    M_alea = M[0] + M[1] * np.random.normal()
    m_alea = m[0] + m[1] * np.random.normal()
    VP_alea = VP[0] + VP[1] * np.random.normal()

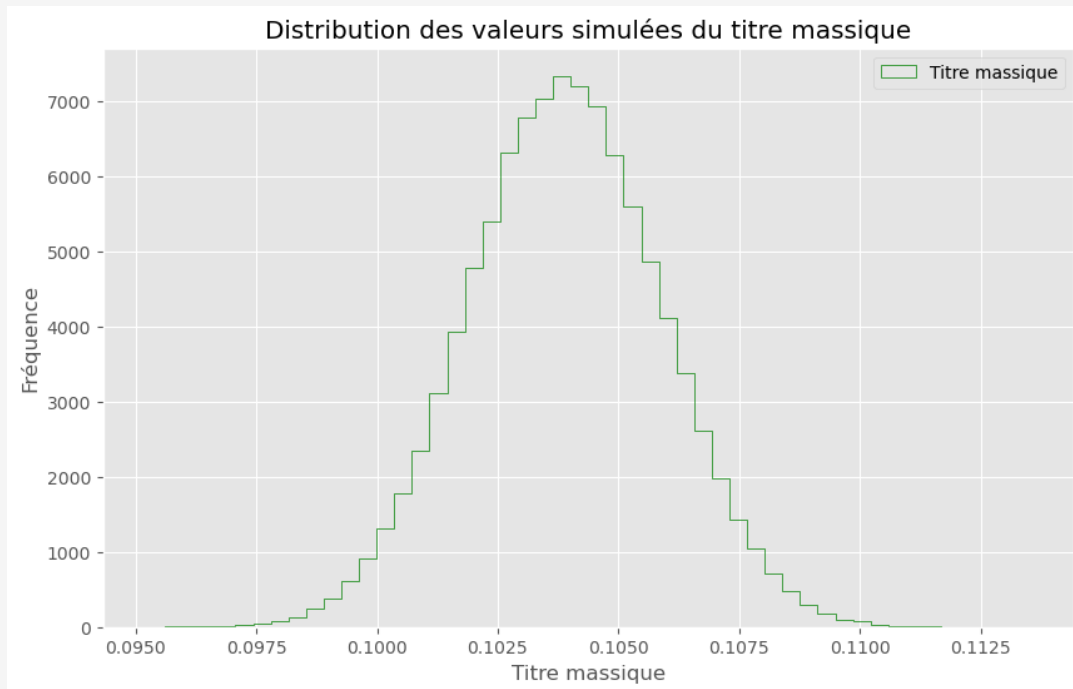
    w_alea = CA_alea * VE_alea * Vf_alea * M_alea / (m_alea * VP_alea)
    Lw.append(w_alea)
```

i Info

La fonction `plt.hist` permet d'afficher l'histogramme d'une liste de valeurs.

Q9. Tracer l'histogramme de la liste des valeurs de l'incertitude-type du titre massique calculées.

Réponse :



```
plt.figure(figsize=(10, 6))
plt.hist(Lw, bins=50, histtype='step',
         label='Titre massique', edgecolor='green')
plt.title('Distribution des valeurs simulées du titre massique')
plt.xlabel('Titre massique')
plt.ylabel('Fréquence')
plt.legend()
plt.grid(True)
plt.show()
```

i Info

La fonction `np.mean` calcule la valeur moyenne arithmétique d'une liste de valeurs passées en argument.

Q10. Déterminer la valeur moyenne de la distribution des valeurs du titre massique calculées aléatoirement. Afficher cette moyenne.

Réponse :

```
w_moy = np.mean(Lw)
print(f"Moyenne des incertitudes-types du titre massique : {100 * w_moy:.1f} %")
```

La valeur retournée est 10,4 %.

i Info

La fonction `np.std` calcule l'écart-type des valeurs de l'échantillon.

Remarque : Il est nécessaire d'utiliser comme second argument, après la liste des valeurs, `ddof = 1`, afin de s'assurer que la fonction utilise bien au dénominateur la valeur $N - 1$ et pas N .

Q11. Déterminer l'incertitude-type d'une valeur de la liste des valeurs de l'incertitude-type du titre massique calculées. Afficher cette incertitude-type.

Réponse :

```
ux = np.std(Lw, ddof = 1)
print(f"Incertitude-type : {100 * ux:.1f} %")
```

La valeur retournée est 0,2 %.

§2.5. Conclusion

Q12. Les valeurs de l'incertitude-type calculées par les deux méthodes sont-elles comparables ?

Réponse : Les deux méthodes donnent le même résultat.

§3. Détermination de l'incertitude-type sur la constante R des gaz parfaits

On cherche à vérifier la valeur de la constante R des gaz parfaits, dont on peut trouver la valeur dans des manuels : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pour un gaz enfermé dans un récipient, on mesure les valeurs des grandeurs suivantes :

- La pression : $P = 101300 \pm 500 \text{ Pa}$
- Le volume : $V = 2,50 \pm 0,02 \text{ L}$
- La température : $T = 298,0 \pm 0,5 \text{ K}$
- La quantité de matière : $n = 0,102 \pm 0,002 \text{ mol}$

Rappel : $1 \text{ L} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.

§3.1. Travail préparatoire

Q13. Rappeler ce qu'on appelle « modèle du gaz parfait ».

Réponse : Le modèle du gaz parfait est un modèle simplifié qui décrit le comportement d'un gaz en faisant des hypothèses sur les particules qui le composent :

- Les molécules sont considérées comme sans volume propre (le volume du gaz correspond uniquement au volume du récipient).
- Les molécules n'exercent aucune force attractive ou répulsive entre elles. Elles n'interagissent qu'avec les parois du récipient.

Q14. Indiquer la relation lie les grandeurs données dans l'énoncé, si on considère que le gaz est un gaz parfait.

Réponse : Équation d'état des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

où R est la constante des gaz parfaits.

Q15. Calculer la valeur de la constante R des gaz parfaits.

Réponse :

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$\text{A.N. } R = \frac{101300 \text{ Pa} \times 2,50 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{0,102 \text{ mol} \times 298,0 \text{ K}} = 8,331 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

§3.2. Utilisation de la formule de propagation

i Info

L'incertitude-type $u(R)$ de la constante d'état R des gaz parfaits est donnée par la relation :

$$\left(\frac{u(R)}{R}\right)^2 = \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(n)}{n}\right)^2 + \left(\frac{u(T)}{T}\right)^2$$

Q16. Déterminer la valeur de l'incertitude-type $u(R)$ à l'aide de la formule de propagation.

Réponse :

$$u(R) = R \sqrt{\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(n)}{n}\right)^2 + \left(\frac{u(T)}{T}\right)^2}$$

donc

$$\begin{aligned} u(w) &= 8,331 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \sqrt{\left(\frac{500}{101300}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{2,50}\right)^2 + \left(\frac{0,002}{0,102}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{298,0}\right)^2} \\ &= 0,18 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Q17. La valeur de la constante R des gaz parfaits est-elle en accord avec celle donnée dans les manuels ?

Réponse :

$$z = \frac{|8,331 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}|}{0,18 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 9,4 \times 10^{-2}$$

La valeur expérimentale est en accord avec la valeur de référence.

§3.3. Utilisation de la méthode de Monte-Carlo

On cherche maintenant à déterminer l'incertitude-type $u(R)$ en mettant en œuvre la méthode de Monte Carlo. On réalise 100 000 simulations et pour chacune d'elles on détermine une valeur de R . Pour finir, on réalise un traitement statistiques des 100 000 valeurs obtenues.

Q18. Définir les variables P , V , n , T . Chacune de ces variables doit référencer une liste à deux éléments : le premier est la valeur de la grandeur associée à la variable, le second l'incertitude-type de la grandeur.

Réponse :

```
P = [101300, 500]      # en Pa
V = [2.50e-3, 0.02e-3] # en m^3
n = [0.102, 0.002]     # en mol
T = [298.0, 0.5]       # en K
```

Q19. Définir la variable LR. Cette variable doit référencer une liste vide. Cette liste stockera le résultat de toutes les simulations.

Réponse :

```
LR = []
```

Q20. Définir la variable nbre_simulations et lui affecter la valeur 100 000.

Réponse :

```
nbre_simulations = 100000
```

i Info

On décide que la répartition des valeurs autour de chaque mesure est la **loi de distribution normale**. La fonction `np.random.normal` retourne une valeur aléatoire (positive ou négative) issue de cette distribution.

On utilise cette fonction, sans argument, pour simuler un tirage aléatoire de chacune des grandeurs P , T , n , T .

Q21. Écrire le code d'une boucle dont le nombre de tours est égal au nombre de simulations. Lors de chaque tour de boucle :

- Déterminer une valeur aléatoire pour chaque variable.
- Calculer la valeur R_{alea} .
- Ajouter la valeur R_{alea} à la liste LR.

Réponse :

```
for i in range(nbre_simulations):
    P_alea = P[0] + P[1] * np.random.normal()
    V_alea = V[0] + V[1] * np.random.normal()
    n_alea = n[0] + n[1] * np.random.normal()
    T_alea = T[0] + T[1] * np.random.normal()

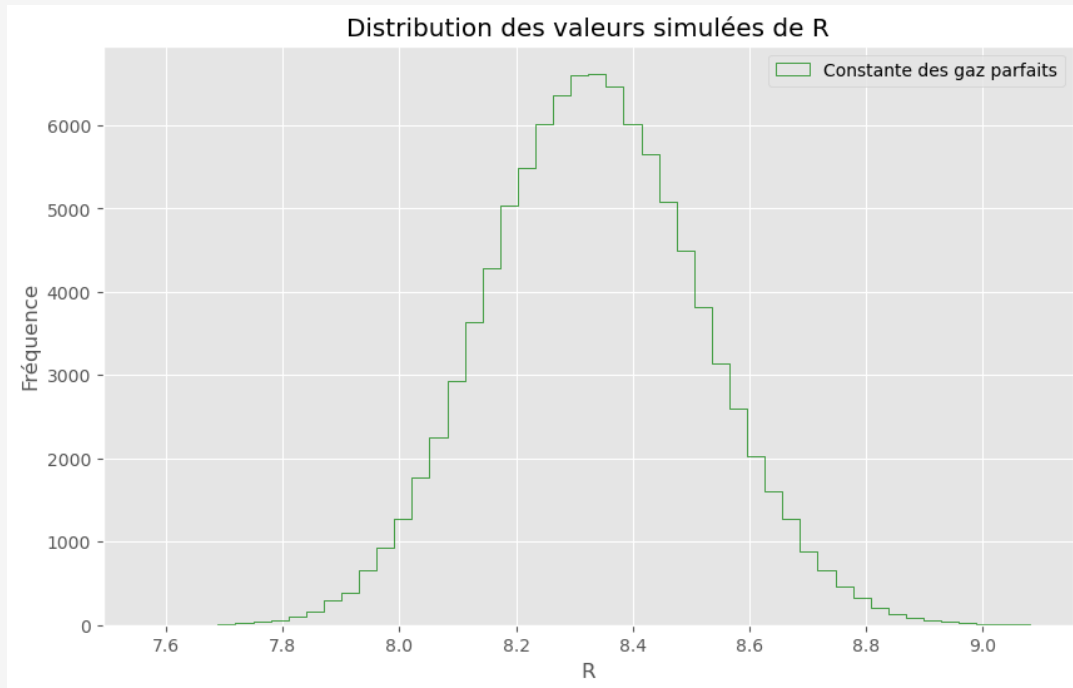
    R_alea = P_alea * V_alea / (n_alea * T_alea)
    LR.append(R_alea)
```

i Info

La fonction `plt.hist` permet d'afficher l'histogramme d'une liste de valeurs.

Q22. Tracer l'histogramme de la liste des valeurs de l'incertitude-type du titre massique calculées.

Réponse :



```
plt.figure(figsize=(10, 6))
plt.hist(LR, bins=50, histtype='step',
        label='Constante des gaz parfaits', edgecolor='green')
plt.title('Distribution des valeurs simulées de R')
plt.xlabel('R')
plt.ylabel('Fréquence')
plt.legend()
plt.grid(True)
plt.show()
```

i Info

La fonction `np.mean` calcule la valeur moyenne arithmétique d'une liste de valeurs passées en argument.

Q23. Déterminer la valeur moyenne de la distribution des valeurs de la constante R des gaz parfaits calculées aléatoirement. Afficher cette moyenne.

Réponse :

```
R_moy = np.mean(LR)
print(f"Moyenne des incertitudes-types de R : {R_moy:.3f}")
```

La valeur retournée est $8,335 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

i Info

La fonction `np.std` calcule l'écart-type des valeurs de l'échantillon.

Remarque : Il est nécessaire d'utiliser comme second argument, après la liste des valeurs, `ddof = 1`, afin de s'assurer que la fonction utilise bien au dénominateur la valeur $N - 1$ et pas N .

Q24. Déterminer l'incertitude-type d'une valeur de la liste des valeurs de l'incertitude-type de la constante R des gaz parfaits calculées. Afficher cette incertitude-type.

Réponse :

```
uR = np.std(LR, ddof = 1)
print(f"Incertitude-type : {ux:.2f}")
```

La valeur retournée est $0,18 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

§3.4. Conclusion

Q25. Les valeurs de l'incertitude-type calculées par les deux méthodes sont-elles comparables ?

Réponse : Les deux méthodes donnent le même résultat.