TP Info 14 – Corrigé partiel

D.Malka – MPSI 2014-2015 – Lycée Saint-Exupéry

I1 – Contrôle cinétique vs contrôle thermodynamique

Un produit A est susceptible de former un produit B ou un produit C suivant les deux réactions parallèles suivantes :

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \quad (1)$$

$$A \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} C \quad (2)$$

On se demande qui du produit B ou C est majoritaire dans la solution.

Chaque réaction obéit à la règle de Van't Hoff c'est-à-dire que les lois de vitesses sont données par :

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1[A] \\ v_{-1} &= k_{-1}[B] \\ v_2 &= k_2[A] \\ v_{-2} &= k_{-2}[C] \end{aligned}$$

Les concentrations initiales nulles sauf pour A ($[A_0] = 1\,mol.L^{-1}$).

1. A l'équilibre les équilibres chimique (1) :

$$v_1 = v_{-1}$$

$$\Leftrightarrow k_1[A]_{eq} = k_{-1}[B]_{eq}[B]$$

$$\Leftrightarrow \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}}$$

Le même raisonnement appliqué à l'équilibre (2) conduit à :

$$\boxed{K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}}$$

2. Exprimons chacune des variations de concentrations $[A](t)$, $[B](t)$ et $[C](t)$ en fonction de v_1, v_{-1}, v_2 et v_{-2}. Pour cela, il faut ajouter les variations de concentration due à chaque équilibre.

$$\frac{d[A](t)}{dt} = -v_1 + v_{-1} - v_2 + v_{-2}$$

$$\frac{d[B](t)}{dt} = v_1 - v_{-1}$$

$$\frac{d[C](t)}{dt} = v_2 - v_{-2}$$

3. En remplacement les vitesses par leurs expressions en fonction des concentrations dans les équations précédentes, on aboutit au système d'équations différentielles linéaires couplées suivant :

$$\begin{cases} \dfrac{d[A](t)}{dt} = -k_1[A](t) + k_{-1}[B](t) - k_2[A](t) + k_{-2}[C](t) \\ \dfrac{d[B](t)}{dt} = k_1[A](t) - k_{-1}[B](t) \\ \dfrac{d[C](t)}{dt} = k_2[A](t) - k_{-2}[C](t) \end{cases}$$

4. Pour résoudre ce système (avec $k_1 = 1$, $k_{-1} = 0.125$, $k_2 = 10$ et $k_{-2} = 2$), on peut interpréter ce système d'équation comme l'équation vectorielle suivante :

$$\frac{d\vec{u}}{dt} = M\vec{u}$$

où $\vec{u} = ([A](t), [B](t), [C](t))$ et M la matrice suivante :

$$M = \begin{pmatrix} -(k_1+k_2) & k_{-1} & k_{-2} \\ k_1 & -k_{-1} & 0 \\ k_2 & 0 & -k_{-2} \end{pmatrix}$$

En python, cette équation vectorielle se résout de la façon suivante :

```python
import numpy as np
import scipy.integrate as integ
import matplotlib.pyplot as plt


#PARAMETRES
k1=1
k_inv1=0.125
k2=10
k_inv2=2
A0=1
B0=0
C0=0

#CSTE D'EQ
K1=k1/k_inv1;print(K1)
K2=k2/k_inv2;print(K2)

#SYSTEME D'EQUATIONS DIFFERENTIELLE
def equation(sol,t):
    A=sol[0]
    B=sol[1]
    C=sol[2]

    dA=-k1*A+k_inv1*B-k2*A+k_inv2*C
    dB=k1*A-k_inv1*B
    dC=k2*A-k_inv2*C

    return(dA,dB,dC)


#CONDITIONS INITIALES
init=[A0,B0,C0]


#TEMPS
t=np.linspace(0,2/k_inv1,10000)

#RESOLUTION DU SYSTEME PAR RAPPORT AU TEMPS
sol=integ.odeint(equation,init,t)

#sol est une matrice solution dont chaque colonne contient une composante du
#vecteur solution. On extrait donc chaque colonne de la matrice (slicing):
A=sol[:,0]
B=sol[:,1]
C=sol[:,2]

#GRPAHE DES SOLUTIONS
plt.plot(t,A,label='[A](t)',linewidth=3)
plt.plot(t,B,label='[B](t)',linewidth=3)
plt.plot(t,C,label='[C](t)',linewidth=3)
plt.xlabel('t')
plt.ylabel('Concentrations')
```

5. Evolution des concentrations au cours du temps : fig.**??**

   La concentration en A diminue très vite au départ car A est initialement uniquement consommé. Puis cette décroissance est ralentie par les réactions inverses des équilibres (1) et (2) qui deviennent notables à mesure de la formation de B et C. Répondons, à présent, à la question de qui de B où C est majoritaire dans la solution. Cela dépend du temps. Pour $t < 5,4\,s$, C est majoritaire dans la solution. Pourquoi ? Car il se forme plus rapidement que B initialement : $k_2 > k_1$. On dit que la réaction est sous *contrôle cinétique*. Au fur et à mesure du temps, les réactions inverses qui consomment B et C font sentir leurs effets. Pour $t > 5,4\,s$, B devient majoritaire et le reste. Cela s'explique à l'aide des constantes d'équilibre : $K_1 > K_2$ donc la réaction (1) domine à temps long (c'est-à-dire) à l'équilibre la réaction (2). A l'équilibre, la réaction est sous *contrôle thermodynamique*.

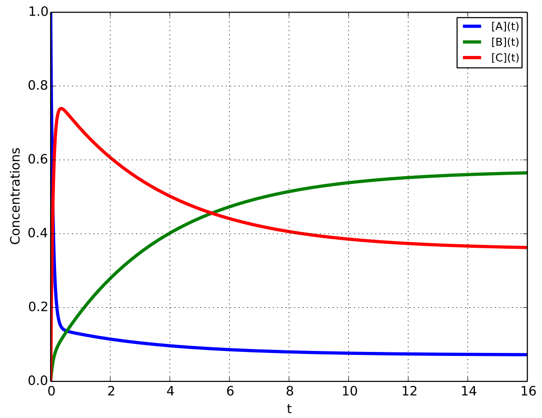

Figure 1 – Concentrations des espèces chimiques A, B et C

I2 – Méthode balistique

Déterminer (avec 5 décimales significatives), une valeur de α telle que la solution de l'équation $y'' = 1 + y^3$ avec $y(0) = 1$ et $y'(0) = \alpha$ vérifie $y(1) = 1$.

Cette exercice mélange résolution d'équation différentielle et résolution d'équation algébrique. Il est vraiment ardu. Cette correction ne s'adresse qu'aux plus avancés/intéressés.

Pour commencer, le code Python (que j'explique par la suite).

```
#Etude empirique initiale de la fonction
def equation(sol,t):
    y=sol[0]
    yp=sol[1]

    dy=yp
    ddy=1+y**3
    return(dy,ddy)

t=np.linspace(0,1,100000)

init=[1,-0.5]

sol=integ.odeint(equation,init,t)

y=sol[:,0]
print(y[len(t)-1])

plt.figure()
plt.grid()
plt.xlabel('t')
plt.ylabel('y(t)')
plt.plot(t,y,linewidth=3)
#plt.savefig('test.pdf',format='pdf')
plt.show()



def calcul_image(rhs,y0,dy0,t,t0):
    '''
    Renvoie l'image de la fonction y(t) solution approchee de l'
        equation
    differentielle y'=equation, en t0.

    rhs : 2d membre de l'equation differentielle type : function
    t : intervalle de resolution de l'equation
    [y0,dy0] : consitions initiales : y(t[0])=y0,y'(t[0])=dy0, type
        : float
    t0 : antecedent pour lequel y(t) est evaluee, type :float
    '''

    init=[y0,dy0]
    sol=integ.odeint(rhs,init,t)
    y=sol[:,0]
    indice=t0*(len(t)-1)/t[len(t)-1]
    ya=y[indice]

    return ya

def rech_balistique(equation,t,y0,dy0,val,t0,a,b,epsilon):

   '''
    Recherche la valeur de dy0 pour laquelle la fonction y(t)
        solution de l'
    equation differentielle y'(t)=equation verifie y(t0)=val a
        epsilon pres.

    equation : 2d membre de l'equation differentielle type :
```

```
        function
    t : intervalle de resolution de l'equation
    [y0,dy0] : conditions initiales : y(t[0])=y0,y'(t[0])=dy0, type : float
    val : y[t0]=val, type : float
    t0 : antecedent pour lequel y[t0]=val, type :float
    a,b (a<b): intervalle de recherche dichotomique de dy0 tq y[t0]=val, type : float
    epsilon: la valeur m renvoyee est tel que y[t0]=val +/- epsilon, type : float
    '''

    y=calcul_image(equation,y0,dy0,t,t0)
    m=(a+b)/2.0

    while fabs(y-val)>epsilon:

        if y-val>0:
            b=m
        else:
            a=m

        m=(a+b)/2.0
        y=calcul_image(equation,y0,m,t,t0)

    return m

alpha=rech_balistique(equation,t,1,-0.8,1,1,-1,0,1e-5)

print("alpha={}".format(alpha))

#On verifie que pour y'(0)=alpha, on a bien y(1)=1
def equation(sol,t):
    y=sol[0]
    dy=sol[1]
    return(dy,1+y**3)

t=np.linspace(0,1,100000)

init=[1,alpha]
```

Expliquons le code. Commençons par faire un essai de résolution (première partie du code). Pour $\alpha = -0.5$ la solution est représentée fig.2.

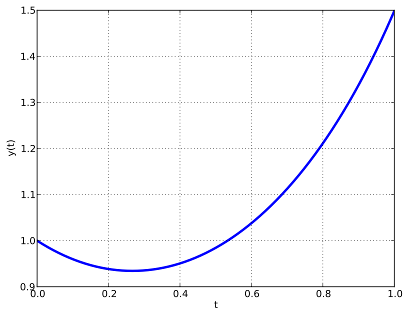

FIGURE 2 – Solution de l'équation différentielle $y'' = 1 + y^3$ pour $y(0) = 1$ et $y'(0) = -0.5$ sur $[0, 1]$

Nous voyons sur cet exemple que, sur $[0, 1]$, $y'' > 0$ ce qui, dans le cas général, est garantit par l'équation différentielle elle-même ($y'' = 1 + y^3 > 0$). y' est donc une fonction strictement croissante de t.

Qualitativement, quelle valeur de α choisir pour vérifier $y'(1) = 1$? Par définition $y'(0) = \alpha$: α est la pente de la tangente à l'origine de $y(t)$. Comme $y(0) = 1$, il faut nécessairement $\alpha < 0$ pour que $y(1) = 1$ puisse être vérifier.

On peut aller plus loin et remarquer $y(1)$ est une fonction croissante de α. L'idée est donc de rechercher sur par dichotomie la valeur de α telle que $y(1) = 1$. C'est la fonction `rech_balistique` qui remplit cette fonction. Si $y(1) > 1$ alors α est trop grand et il faut prendre une valeur inférieure, si $y(1) < 1$ alors α est trop petit et il faut prendre une valeur plus petite. Reste à garantir la convergence de la méthode dichotomique.

Nous avons montré en cours qu'il suffisait de rechercher la valeur sur un intervalle qui la contiennent initialement et sur lequel la fonction est strictement monotone. Le deuxième point est vérifié ($y(1)$ est une fonction strictement croissante de α).

Reste à déterminer un intervalle de recherche initial. D'après le théorème des valeurs intermédiaires, il suffit de trouver a et b tel que $y_a(1) < y_\alpha(1) = 1 < y_b(1)$. a et b sont déterminé empiriquement en résolvant l'équation différentielle pour différentes valeurs de $y'(0)$. Les figures 3 et 4 montre que $y(1) \approx 0.77$ pour $y'(0) = a = -1$ et que $y(1) \approx 2,45$ pour $y'(0) = b = 0$.

On cherchera donc α dans l'intervalle $[-1, 0]$. La fonction `rech_balistique` effectue cette recherche dichotomique. A chaque itération est appelée ma fonction `calcul_image` qui résout l'équation différentielle $y" = 1 + y^3$ pour les conditions

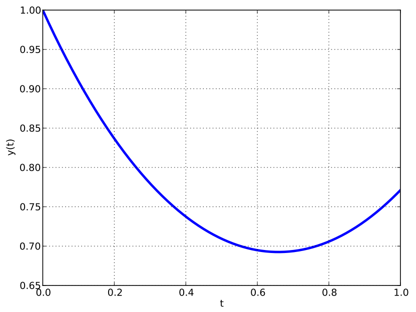

Figure 3 – Solution de l'équation différentielle $y'' = 1 + y^3$ pour $y(0) = 1$ et $y'(0) = -1$ sur $[0, 1]$: $y(1) = 0,77$

initiales $y(0) = 0$ (inchangée) et $y'(0) = m$ (condition changeante à chaque itération). Suivant le résultat de la comparaison de $y(1)$ avec 1, on recalcule m puis $y(1)$. Finalement, on trouve que pour $\boxed{\alpha = -0.830169677734}$, $y(1) = 1 \pm 10^{-5}$. On peut vérifier graphiquement ce résultat en traçant la fonction $y(t)$ solution de $y" = 1 + y^3$ avec les conditions initiales $y(0) = 1$ et $y'(0) = -0.830169677734$: fig.5.

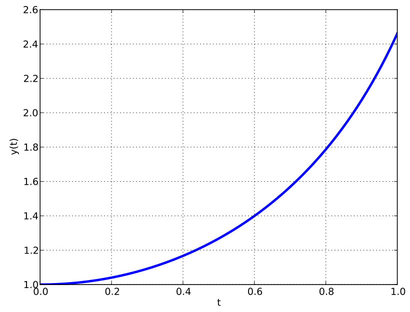

Figure 4 – Solution de l'équation différentielle $y'' = 1 + y^3$ pour $y(0) = 1$ et $y'(0) = 0$ sur $[0, 1]$: $y(1) = 2,45$

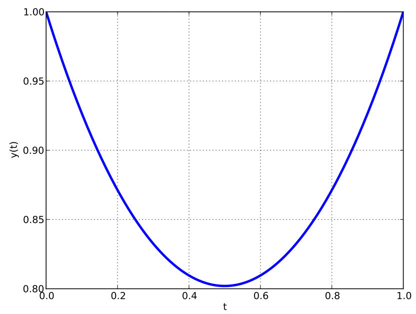

Figure 5 – Solution de l'équation différentielle $y'' = 1 + y^3$ pour $y(0) = 1$ et $y'(0) = -0.830169677734$ sur $[0, 1]$: $y(1) = 2,45$ à 10^-5 près