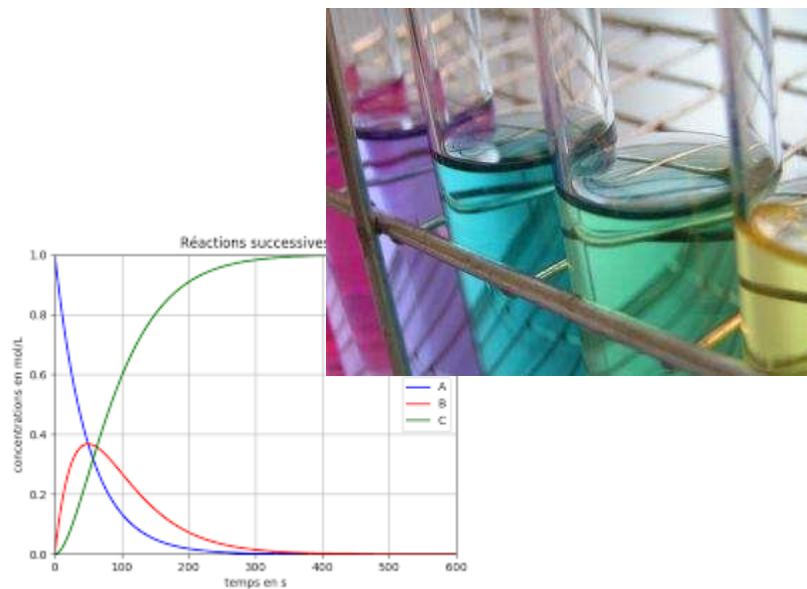


## CINETIQUE CHIMIQUE



**Etudiants :**

Théo DECROMBECQUE   Mohamed GHALEM

Lou-Jade REGNAULT   Guervan VALDIVIA ASTORGA

**Enseignant-responsable du projet :**

Bernard GLEYSE

*Cette page est laissée intentionnellement vierge.*

Date de remise du rapport : **11/06/2022**

Référence du projet : **STPI/P6/2022 – 16**

Intitulé du projet : **Cinétique Chimique**

Type de projet : **Biblio, modélisation**

Objectifs du projet (*10 lignes maxi*) :

**Au cours de ce projet, nous avons étudié le modèle mathématique de réactions monomoléculaires successives. Ce dernier pouvant être modélisé par un système d'équations différentielles. Nous avons pour principal objectif d'observer et d'analyser l'évolution des concentrations au cours de réactions de ce type évoluant dans le temps grâce à diverses méthodes d'approximation et d'analyse numérique. Nous cherchions aussi à comparer les graphiques obtenus à ceux provenant des solutions exactes du problème.**

**Par ailleurs ce projet nous a permis d'atteindre d'autres objectifs plus d'ordre personnel car liés au travail de groupe, tels que la coordination, la répartition des tâches ou encore les ajustements nécessaires et indispensables pour le mener à bien.**

Mots-clefs du projet (*4 maxi*) : **réactions unimoléculaires ; modélisation mathématique ; analyse numérique**

## TABLE DES MATIERES

1. Introduction.....	6
2. Méthodologie / Organisation du travail.....	7
3. Travail réalisé et résultats .....	8
3.1. Modèle de réactions monomoléculaires successives.....	8
3.1.1. Problème cinétique et modélisation mathématique.....	8
3.1.2. Méthodes de résolution par approximation.....	11
3.1.2.1. Méthode d'Euler (explicite).....	11
3.1.2.2. Méthode de Runge-Kutta 4.....	12
3.1.2.3. Méthode de Crank Nicholson.....	14
3.1.2.4. Méthode de Runge Kutta 4-5.....	15
3.2. Interprétation numérique .....	16
3.2.1. Explications de code.....	16
3.2.1.1. Méthode de Runge Kutta 4.....	16
3.2.1.2. Méthode de Crank Nicholson.....	16
3.2.1.3. Méthode de Runge Kutta 4-5.....	17
3.2.2. Analyses graphiques.....	18
3.2.2.1. Méthode de Runge Kutta 4.....	18
3.2.2.2. Méthode de Crank Nicholson.....	19
3.2.2.3. Méthode de Runge Kutta 4-5.....	20
3.2.3. Application à un cas concret : l'hydrolyse d'un diester.....	20
4. Conclusions et perspectives .....	22
5. Bibliographie .....	23
6. Annexes .....	25
6.1. Programmes informatiques réalisés.....	25
6.2. Graphiques complémentaires .....	28
6.3. Propositions de sujets de projets.....	30

## NOTATIONS, ACRONYMES

[A] / a : Concentration de l'espèce A

k : constante de vitesse

EDO : Equations Différentielles Ordinaires

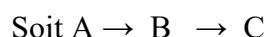
RK4 : Runge Kutta 4

## 1. INTRODUCTION

Dans le cadre du projet physique dispensé au cours du second semestre de STPI2 à l'INSA, nous avons choisi de réaliser le projet « Cinétique Chimique ».

La cinétique chimique est un domaine de la chimie essentiel notamment dans divers secteurs industriels car il permet de déterminer les facteurs favorisant une réaction ou une autre mais aussi d'augmenter le rendement du produit recherché. Il s'agit de l'étude de l'évolution dans le temps des systèmes chimiques, soit des vitesses de réaction. Le domaine de la cinétique chimique regroupe ainsi l'ensemble des travaux ayant pour finalité de décrire qualitativement ou quantitativement l'évolution de systèmes chimiques. On peut définir la durée de la réaction soit à l'œil nu si la réaction se réalise suffisamment rapidement, ou sinon utiliser diverses méthodes telles que la spectrophotométrie, conductimétrie, etc... Ou bien encore comme dans notre cas, l'étude peut être numérique, grâce à l'utilisation de programmes informatiques.

L'objet de notre projet est donc l'étude mathématique d'un mécanisme typique de la cinétique chimique constitué de deux réactions élémentaires monomoléculaires successives. Celui-ci peut être écrit sous la forme :



Nous cherchons donc ici à étudier l'évolution des concentrations des espèces A, B et C en fonction du temps en considérant certaines conditions initiales.

Pour cela, nous avons organisé notre réflexion comme suit. Dans un premier temps nous étudierons le modèle mathématique des réactions monomoléculaires successives sous forme d'un système d'équations différentielles. Dans une seconde partie, nous utiliserons diverses méthodes d'analyse numérique dans l'objectif de trouver un moyen fiable d'approximer le comportement du modèle en fonction du temps. Enfin, nous analyserons les graphiques obtenus et nous les comparerons avec ceux correspondant au modèle de la solution exacte.

## 2. METHODOLOGIE / ORGANISATION DU TRAVAIL

Le domaine de la chimie intéressant tout particulièrement l'ensemble des membres du groupe, il nous a donc semblé évident de placer ce sujet de projet parmi nos choix. En effet, le point commun majeur que nous possédons est la filière Chimie. De plus, le sujet qui nous a été proposé par Monsieur Gleyse nous était déjà familier car les réactions monomoléculaires successives sont étudiées lors du cours de C3 en début de 2<sup>ème</sup> année du cycle préparatoire.

Pour mener à bien notre projet, nous avons effectué au cours du semestre de nombreuses recherches bibliographiques afin d'appréhender au mieux le sujet et d'être en capacité de répondre à notre problématique.

Nous avons donc choisi dans un premier temps d'effectuer quelques recherches de rappel sur la cinétique de ce type de réaction. Puis, au cours des 3 semaines de cours qui ont suivi, nous nous sommes concentrés sur les modèles mathématiques qui nous étaient bien moins familiers. Nous avons donc rapidement compris que ce problème nécessitait l'étude et la compréhension de nombreuses notions mathématiques, mais aussi numériques afin de mettre en application un programme permettant de simuler l'évolution de la réaction au cours du temps.

Le plus grand point de différence entre les membres du groupe étant nos connaissances en programmation, Lou-Jade et Mohamed n'ayant jamais codé en dehors des cours d'informatique et du projet mathématiques, nous avons donc décidé de nous séparer le travail de la manière suivante :

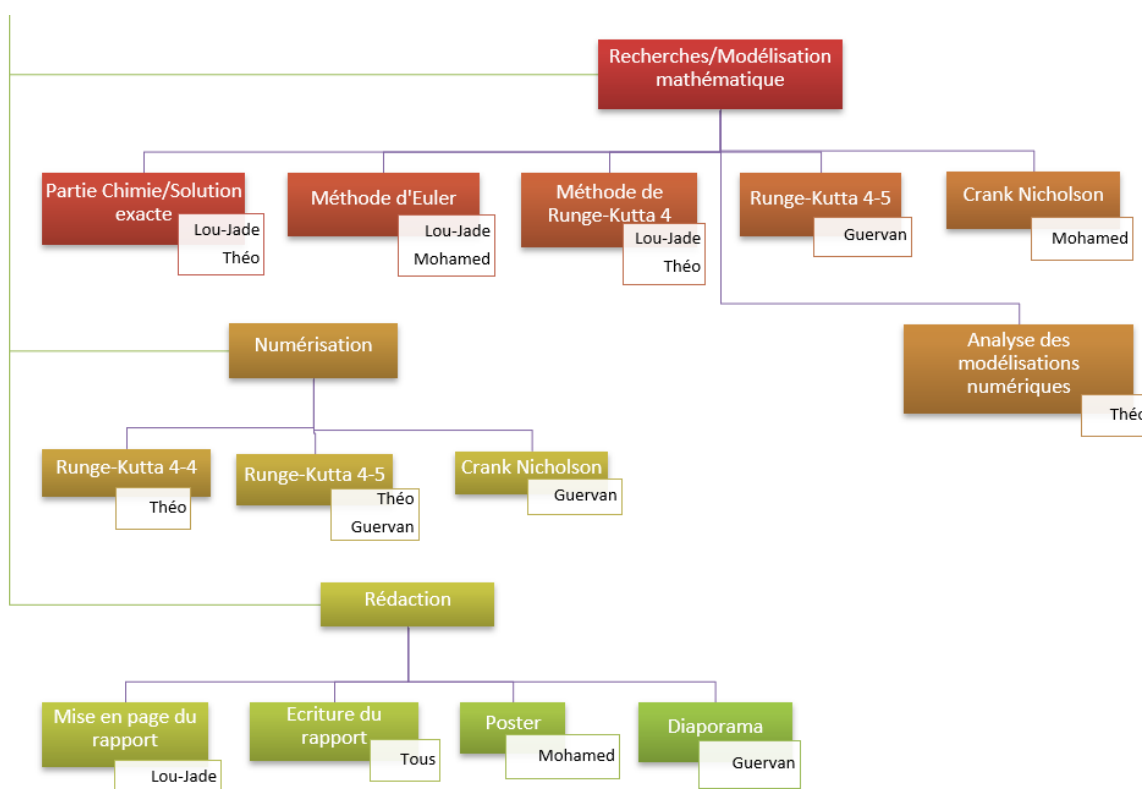


Figure 1 : Organigramme de l'organisation du travail

### 3. TRAVAIL REALISE ET RESULTATS

#### 3.1. Modèle de réactions monomoléculaires successives

##### 3.1.1. Problème cinétique et modélisation mathématique

Tout d'abord, dans le cas considéré on étudie deux réactions chimiques possédant les constantes de vitesses respectives  $k_1$  et  $k_2$  telles que :  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

Il s'agit donc comme expliqué précédemment de réactions monomoléculaires successives.

Afin d'étudier ce modèle et pour faciliter les calculs, les hypothèses suivantes ont été posées :

- L'ordre de ces réactions est égal à 1
- Les concentrations initiales des constituants A, B et C sont connues, soit :  $[A]_0 = a_0$ ,  $[B]_0 = 0$  mol/L et  $[C]_0 = 0$  mol/L.
- Cependant les concentrations des constituants au cours du temps sont inconnues. On pose donc  $a=[A]$ ,  $b=[B]$  et  $c=[C]$

Ainsi, selon la loi de Van't Hoff on peut écrire la loi de vitesse pour des réactions d'ordre 1 :

$$v_1 = k_1 \cdot a$$

$$v_2 = k_2 \cdot b$$

On définit la vitesse de réaction comme étant la dérivée de l'avancement volumique  $x$  par rapport au temps, ainsi

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{d[X_i]}{dt}$$

On peut alors construire un système différentiel du premier ordre en utilisant les constantes de vitesses ainsi que les concentrations.

$$\begin{cases} \frac{da}{dt} = -k_1 a \\ \frac{db}{dt} = -k_2 b + k_1 a \\ \frac{dc}{dt} = k_2 b \end{cases}$$

Nous allons ensuite montrer l'existence d'une solution exacte à ce problème particulier à partir des conditions initiales.

Tout d'abord, on pose la relation de conservation de la matière :  $a+b+c = a_0$  et on considère que  $k_1 \neq k_2$

Ainsi à partir de la première relation du système différentiel on a :

$$\int_{a_0}^{a(t)} \frac{da}{a} = \int_0^t -k_1 dt \Leftrightarrow \ln(a(t)) - \ln(a_0) = -k_1 t + c_1 \quad \text{avec } c_1 \text{ une constante réelle}$$

$$\Leftrightarrow a(t) = a_0 e^{-k_1 t + c_1}$$

$$\Leftrightarrow a(t) = c_2 a_0 e^{-k_1 t} \quad \text{où } c_2 = e^{c_1} \in \mathbb{R}$$

Or à  $t=0$  on a  $a(t) = a_0$  d'où  $c_2=1$



Et ainsi :  $a(t) = a_0 e^{-k_1 t}$  (eq. 1)

On obtient donc ensuite pour le second membre du système :

$$\begin{aligned} \frac{db}{dt} = -k_2 b + k_1 a_0 e^{-k_1 t} &\Leftrightarrow \frac{db}{dt} + k_2 b = k_1 a_0 e^{-k_1 t} \\ &\Leftrightarrow \frac{db}{dt} e^{k_2 t} + k_2 b e^{k_2 t} = k_1 a_0 e^{(k_2 - k_1)t} \\ &\Leftrightarrow \frac{d(b e^{k_2 t})}{dt} = k_1 a_0 e^{(k_2 - k_1)t} \\ &\Leftrightarrow \int_0^t d(b e^{k_2 t}) = \int_0^t k_1 a_0 e^{(k_2 - k_1)t} dt \\ &\Leftrightarrow b(t) e^{k_2 t} = \frac{1}{k_2 - k_1} k_1 a_0 e^{(k_2 - k_1)t} + c_3 \quad \text{avec } c_3 \text{ une constante réelle} \\ &\Leftrightarrow b(t) = \frac{1}{k_2 - k_1} k_1 a_0 \frac{e^{(k_2 - k_1)t}}{e^{k_2 t}} + c_3 e^{-k_2 t} \end{aligned}$$

Or grâce à la condition initiale  $b(t=0) = b_0 = 0$  on en déduit  $c_3 = \frac{-k_1 a_0}{k_2 - k_1}$

Soit finalement :  $b(t) = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$  (eq. 2)

On cherche enfin le troisième membre du système grâce à l'équation de conservation :

$$\begin{aligned} c = a_0 - a - b &\Leftrightarrow c(t) = a_0 - a_0 e^{-k_1 t} - \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\ &\Leftrightarrow c(t) = a_0 \left( 1 - \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) - e^{-k_1 t} \right) \end{aligned}$$

D'où :  $c(t) = a_0 \left( 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$  (eq. 3)

Les équations 1, 2 et 3 sont les solutions que nous recherchions. Si nous avons les valeurs de  $k_1$  et  $k_2$ , nous pourrions tracer les graphiques de  $a(t)/a_0$ ,  $b(t)/a_0$  et  $c(t)/a_0$  et voir comment les trois espèces évoluent en fonction du temps.

En effet, nous pouvons prévoir que la valeur de  $a(t)$  va constamment diminuer puisqu'elle n'est influencée que par la réaction  $A \rightarrow B$ , où la molécule A est consommée.

La valeur de  $b(t)$  elle, va dans un premier temps augmenter, car lors de la première réaction une certaine quantité de la molécule B va être créée. On nomme la durée au cours de laquelle  $b(t)$  s'accroît « période d'induction ». Puis  $b(t)$  va atteindre un extremum à  $t = t_m$  (temps d'inflexion) avant de diminuer car la molécule B est consommée au cours de la seconde réaction ( $B \rightarrow C$ ).

Ainsi on a :

$$\begin{aligned} \frac{db(t_m)}{dt} = 0 &\text{ soit } \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t_m} + k_2 e^{-k_2 t_m}) = 0 \\ &\Leftrightarrow -k_1 e^{-k_1 t_m} + k_2 e^{-k_2 t_m} = 0 \\ &\Leftrightarrow t_m = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{k_1 - k_2} \end{aligned}$$

Pour ce qui est de la valeur de  $c(t)$ , elle va constamment croître, cependant la pente de sa courbe va dans un premier temps augmenter, avant de diminuer. Elle sera ainsi maximale lorsque  $b(t)$  atteindra son extremum, soit au temps d'inflexion  $t_m$ . Ce dernier porte ce nom car il s'agit du moment pour lequel la courbe plane représentant  $c(t)$  va changer de concavité, il s'agit donc d'un point d'inflexion. En effet, on sait que  $\frac{dc(t)}{dt} = k_2 b(t)$  soit  $\frac{dc^2(t)}{dt^2} = k_2 \frac{db(t)}{dt}$

Ainsi puisque à  $t=t_m$  on a  $\frac{db(tm)}{dt} = 0$ , la dérivée seconde de  $c(t)$  s'annule aussi, ce qui démontre bien de la présence d'un point d'inflexion, qui dépend uniquement des constantes de vitesses.

Dans le cadre de nos recherches, nous avons ensuite étudié certains cas extrêmes, afin de voir si certaines approximations pouvaient être faites permettant de faciliter les calculs.

Cas 1 :  $k_1 \ll k_2$

$$k_1 \ll k_2: a(t) = a_0 e^{-k_1 t}$$

$$c(t) = a_0 \left( 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

$$c(t) \approx a_0 \left( 1 + \frac{k_1}{k_2} e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_2} e^{-k_1 t} \right)$$

$$c(t) \approx a_0 (1 - e^{-k_1 t}) = a_0 - a(t)$$

$$b(t) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} a_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \approx \frac{k_1}{k_2} a_0 (e^{-k_1 t}) \approx 0$$

Ici, on se permet de faire quelques approximations. Pour ce qui est de la concentration de C, on peut considérer que :  $k_2 - k_1 \approx k_2$ . Le résultat obtenu est logique, puisque la réaction 1 se fait lentement par rapport à la deuxième. Ainsi, dès que B est formé, il est consommé (d'où le fait qu'elle soit nulle), et donc seule la concentration de A est mesurable. De plus, pour une mole de A consommée, une mole de C se forme, d'où la relation entre  $a(t)$  et  $c(t)$ . Enfin,  $a(t)$  et  $c(t)$  convergent vers les valeurs que l'on a au préalable calculées. Dans ce cas bien précis, par approximation, B joue le rôle d'intermédiaire réactionnel de la réaction  $A \rightarrow C$ . Cela signifie que sa concentration n'apparaît pas dans l'équation de conservation de la matière, qui devient alors  $a+c \approx a_0$

Cela correspond bien à la valeur de  $c(t)$  trouvée par approximation.

En effet, plus  $\frac{k_2}{k_1}$  augmente, plus la période d'induction est courte et l'extremum de  $b(t)$  diminue. Si  $k_2 \gg k_1$ , après une très faible période d'induction,  $b(t)$  sera donc bien constante et quasiment égale à 0.

On peut ainsi écrire que  $\frac{db(t)}{dt} = 0$ , ce qui revient à appliquer le principe de Bodenstein. Ce principe aussi appelé Approximation des États Quasi Stationnaires (AEQS) énonce que lors d'une réaction où la constante de vitesse à laquelle un intermédiaire chimique apparaît est bien inférieure à sa constante de vitesse de disparition, la concentration de l'intermédiaire reste rapidement très faible et quasiment constante. Donc, on en conclue que la dérivée de la concentration par rapport au temps est presque nulle.

Cas 2 :  $k_2 \ll k_1$

$$k_2 \ll k_1: a(t) = a_0 e^{-k_1 t} \approx 0$$

$$c(t) = a_0 \left( 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

$$c(t) \approx a_0 \left( 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{-k_1} \right)$$

$$c(t) \approx a_0 \left( 1 - e^{-k_2 t} + \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_1} \right) \approx a_0 (1 - e^{-k_2 t})$$

$$b(t) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} a_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$b(t) \approx -a_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \approx -a(t) + a_0 e^{-k_2 t} \approx a_0 e^{-k_2 t}$$

Ici, puisque  $k_1 \gg k_2$ , la première réaction est donc la plus rapide, et la deuxième est ainsi cinétiquement déterminante. Dans ce cas-là, les molécules A sont instantanément consommées dès le début. On peut donc considérer que la concentration de A passe de  $a_0$  à 0 au moment même où la réaction commence. On récupère ensuite la formule exacte de  $b(t)$  calculée au préalable, ainsi que celle de  $c(t)$ . On trouve bien dans chaque cas que les concentrations convergent vers les valeurs attendues, soit 0 pour  $b(t)$ , et  $a_0$  pour  $c(t)$ .

### 3.1.2. Méthodes de résolution par approximation

Nous sommes ici face à un problème de Cauchy, par conséquent le résoudre consiste à trouver

$$\text{la fonction } Y \text{ de } [t_0, t_N] \rightarrow \mathbb{R}^N \text{ telle que } \begin{cases} \frac{dY}{dt} = F(Y, t) \text{ où } t \in [t_0, t_{N+1}] \text{ et } Y_0 \in \mathbb{R}^3 \\ Y(t_0) = Y_0 \end{cases}$$

On pose  $t_0 = 0$ ; on définit  $Y : \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}^3$  la fonction cherchée et  $F : (t_0, t_{N+1})^* (\mathbb{R}^3) \rightarrow (\mathbb{R}^3)$

Nous supposons que notre problème admet une solution sur  $[t_0, t_{N+1}]$

Nous allons discrétiser en introduisant une subdivision :



On notera  $h = t_{i+1} - t_i, i \in [0, \dots, N]$

#### 3.1.2.1. Méthode d'Euler (explicite)

La méthode d'Euler est une méthode numérique du premier ordre permettant de résoudre des équations différentielles ordinaires à partir d'une valeur initiale donnée. Il s'agit de la méthode explicite la plus basique pour l'intégration numérique des EDO. Elle se construit de la manière suivante :

$$\begin{aligned} & \begin{cases} dY = F(Y, t) dt \text{ pour } n \in [0, N] \\ Y_0 \end{cases} \\ \Leftrightarrow & \begin{cases} \int_{Y_n}^{Y_{n+1}} dY = \int_{t_n}^{t_{n+1}} F(t, Y(t)) dt \\ Y_0 \end{cases} \\ \Leftrightarrow & \begin{cases} Y_{n+1} - Y_n = \int_{t_n}^{t_{n+1}} F(t, Y(t)) dt \\ Y_0 \end{cases} \end{aligned}$$

Puis on applique la méthode des rectangles à gauche qui approche l'intégrale de  $F$  par  $(t_{i+1} - t_i) F(t_i) = h * F(Y_i, t_i)$ . Soit :

$$\begin{cases} Y_{n+1} = Y_n + h * F(t_n, Y_n) \text{ pour } n \in [0, N] \\ Y_0 \end{cases}$$

Ainsi, on peut en conclure que le schéma d'Euler explicite permet de passer de l'état  $n$  à l'état  $n+1$  grâce à la relation de récurrence  $Y_{n+1} = Y_n + h * f(Y_n, t_n)$  où  $Y_n = Y(t_n)$

Dans le cas présent on peut poser :  $Y(t_n) = \begin{cases} a(t_n) \\ b(t_n) \\ c(t_n) \end{cases}$  et  $Y_0 = Y(t_0)$

Où  $Y(t_0) = \begin{cases} a(t_0) \\ 0 \\ 0 \end{cases}$  et  $F(t, Y) = \begin{cases} \frac{da}{dt} \\ \frac{db}{dt} \\ \frac{dc}{dt} \end{cases} = \begin{cases} -k_1 a(t) \\ -k_2 b(t) + k_1 a(t) \\ k_2 b(t) \end{cases}$

Ce qui donne donc  $\begin{cases} a(t_{i+1}) = a(t_n) + h * (-k_1 a(t_n)) \\ b(t_{i+1}) = b(t_n) + h * (-k_2 b(t_n) + k_1 a(t_n)) \\ c(t_{i+1}) = c(t_n) + h * (k_2 b(t_i)) \end{cases}$   $\begin{cases} a(t_{n+1}) = a(t_n)(1 - k_1 h) \\ b(t_{n+1}) = b(t_n)(1 - k_2 h) + k_1 h a(t_n) \\ c(t_{n+1}) = c(t_n) + k_2 h b(t_n) \end{cases}$

$\begin{cases} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{cases}$

Ainsi, comme nous avons pu le constater, la méthode d'Euler explicite est la méthode la plus simple d'intégration numérique de ce type de système. Cependant elle a pour inconvénient d'être simplement d'ordre 1. Cela implique que si l'on souhaite améliorer la précision du résultat d'un facteur 10, le pas de temps doit lui être divisé par 10. En effet, l'erreur locale (par pas) est proportionnelle au carré de la taille du pas, tandis que l'erreur globale (à un instant donné) est proportionnelle à la taille de ce pas. Il en a donc été conclu que cette méthode bien qu'accessible reste trop approximative pour nous permettre d'obtenir un résultat correct. Nous nous sommes alors tournés vers une seconde méthode : la méthode de Runge-Kutta 4.

### 3.1.2.2. Méthode de Runge-Kutta 4

Les méthodes de Runge-Kutta sont une famille de méthodes itératives implicites et explicites permettant de résoudre des EDO de manière approchée, avec plus ou moins de précision. Ces méthodes ont été développées par les mathématiciens allemands Carl Runge et Wilhelm Kutta.

Plus particulièrement, la méthode RK4, qui est la plus connue, combine efficacité, avec un nombre de calculs moins important que d'autres, et exactitude, grâce à des valeurs approchées précises. Nous nous sommes servis notamment de la source [14] pour détailler cette méthode. Cette méthode découle dans un premier temps de la méthode d'Euler explicite illustrée précédemment. Runge-Kutta 4 permet d'apporter un raffinement de ce calcul initial assez peu précis grâce à la méthode de Simpson, qui consiste à remplacer la fonction par une parabole passant par les extrêmes et le point milieu. On obtient ainsi :

$$\int_a^b f'(x) dx \sim \frac{b-a}{6} \left[ f(a) + 4f\left(\frac{a+b}{2}\right) + f(b) \right]$$

Ce qui nous donne une fois appliqué à notre intégrale initiale :

$$\int_{t_n}^{t_{n+1}} F(t, Y(t)) dt \sim \frac{h}{6} \left[ F(t_n, Y(t_n)) + 4F\left(t_{n+\frac{1}{2}}, Y\left(t_{n+\frac{1}{2}}\right)\right) + F(t_{n+1}, Y(t_{n+1})) \right]$$

D'où la relation  $Y_{n+1} = Y_n + \frac{h}{6} \left[ F(t_n, Y_n) + 4F\left(t_{n+\frac{1}{2}}, Y_{n+\frac{1}{2}}\right) + F(t_{n+1}, Y_{n+1}) \right]$

Désormais, on cherche à approximer le terme  $4F\left(t_{n+\frac{1}{2}}, Y_{n+\frac{1}{2}}\right)$  en le divisant en deux termes identiques. On remplace ensuite  $Y_{n+\frac{1}{2}}$  par la méthode d'Euler implicite tel que :

$$Y_{n+\frac{1}{2}}^a = Y_n + \frac{h}{2} F(t_n, Y_n)$$

Dans l'autre terme, on le remplace par la valeur déduite de la méthode d'Euler explicite, soit :

$$Y_{n+\frac{1}{2}}^b = Y_n + \frac{h}{2} F\left(t_{n+\frac{1}{2}}, Y_{n+\frac{1}{2}}\right), \text{ que l'on approche par } Y_n = \frac{h}{2} F\left(t_{n+1}, Y_{n+\frac{1}{2}}^a\right)$$

Les deux méthodes d'Euler produisant des erreurs quasi opposées, la combinaison des deux permet de les réduire.

Finalement, on a :

$$4F\left(t_{n+\frac{1}{2}}, Y_{n+\frac{1}{2}}\right) \sim 2k_2 + 2k_3 \text{ avec } \begin{cases} k_1 = F(t_n, Y_n) \\ k_2 = F\left(t_n + \frac{1}{2}h, Y_n + \frac{1}{2}hk_1\right) \\ k_3 = F\left(t_n + \frac{1}{2}h, Y_n + \frac{1}{2}hk_2\right) \end{cases}$$

On approxime ensuite le terme  $F(t_{n+1}, Y_{n+1})$  par la méthode du point milieu (méthode du rectangle au milieu). Il s'agit d'une amélioration de la méthode d'Euler qui a sur cette dernière l'avantage d'être d'ordre 2 : si le pas de temps est divisé par 10, la précision augmente d'un facteur 100. Elle consiste à tout d'abord estimer  $Y$  à l'instant  $t_n+h/2$  puis à évaluer la dérivée en se servant de cette estimation; cette dérivée est alors utilisée pour calculer  $Y_{n+1}$ . On a donc :

$$Y_{n+1} \sim Y_n + hF\left(t_{n+\frac{1}{2}}, Y_{n+\frac{1}{2}}\right) \sim Y_n + hF\left(t_{n+\frac{1}{2}}, Y_{n+\frac{1}{2}}^b\right)$$

Ce qui donne pour finir le schéma explicite de Runge-Kutta d'ordre 4 :

$$Y_{n+1} = Y_n + h \left[ \frac{1}{6}k_1 + \frac{1}{3}k_2 + \frac{1}{3}k_3 + \frac{1}{6}k_4 \right] \text{ avec } \begin{cases} k_1 = F(t_n, Y_n) \\ k_2 = F\left(t_n + \frac{1}{2}h, Y_n + \frac{1}{2}hk_1\right) \\ k_3 = F\left(t_n + \frac{1}{2}h, Y_n + \frac{1}{2}hk_2\right) \\ k_4 = F(t_n + h, Y_n + hk_3) \end{cases}$$

On a ainsi :  $k_1$  la pente au début de l'intervalle, en utilisant  $y$  (méthode d'Euler) ;  $k_2$  la pente au milieu de l'intervalle, en utilisant  $Y$  et  $k_1$  ;  $k_3$  est à nouveau la pente au milieu, mais en utilisant maintenant  $Y$  et  $k_2$  ;  $k_4$  est la pente à la fin de l'intervalle, en utilisant  $Y$  et  $k_3$ .

Ainsi la méthode RK4 est du quatrième ordre, ce qui signifie que l'erreur de troncature locale est de l'ordre de  $O(h^5)$ , tandis que l'erreur cumulée totale est de l'ordre de  $O(h^4)$ .

### 3.1.2.3. Méthode de Crank Nicholson

Pour ce qui est de la méthode de Crank-Nicholson, il s'agit d'un algorithme simple permettant de résoudre des systèmes d'équations aux dérivées partielles. Il est le résultat des travaux de Phyllis Nicholson et John Crank qui l'utilisèrent dans la résolution de l'équation de chaleur. Pour cela, l'algorithme utilise la méthode des différences finies afin d'approcher une solution du problème. On peut généraliser cette méthode à des problèmes à deux ou trois dimensions.

Ainsi, en partant des deux versions de la méthode d'Euler

$$\text{Implicite} \quad \frac{Y_{n+1}-Y_n}{h} = F_n(Y, x, t, \frac{\partial Y}{\partial x}, \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2})$$

$$\text{Explicite} \quad \frac{Y_{n+1}-Y_n}{h} = F_{n+1}(Y, x, t, \frac{\partial Y}{\partial x}, \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2})$$

La méthode de Crank-Nicholson s'obtient en faisant la moyenne de ces deux égalités, soit :

$$\frac{Y_{n+1}-Y_n}{h} = \frac{1}{2} [ F_{n+1}(Y, x, t, \frac{\partial Y}{\partial x}, \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2}) + F_n(Y, x, t, \frac{\partial Y}{\partial x}, \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2}) ]$$

Cette méthode est considérée comme implicite, car elle nécessite la résolution d'équations algébriques (correspondant au second membre de la méthode d'Euler régressive). Elle est aussi d'ordre 2 et son algorithme est obtenu en utilisant la formule d'intégration des trapèzes :

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_0 \text{ donné} \\ Y_{n+1} = Y_n + \frac{h}{2} [F(t_n, Y_n) + F(t_{n+1}, Y_{n+1})] \end{array} \right.$$

Ainsi, dans le cadre de notre projet, nous avons appliqué la méthode de Crank Nicholson à notre problème de Cauchy.

D'après la formule de la méthode implicite d'ordre 2, on peut passer de l'étape n à l'étape n+1 grâce à la relation de récurrence  $Y_{n+1} = Y_n + \frac{h}{2} [F(t_n, Y_n) + F(t_{n+1}, Y_{n+1})]$

On rappelle que dans notre situation on a :  $Y_n = \begin{vmatrix} a_n \\ b_n \\ c_n \end{vmatrix}$

$$\text{Et } Y(t_0) = \begin{vmatrix} a(t_0) \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} \quad F(t, Y) = \begin{vmatrix} \frac{da}{dt} \\ \frac{db}{dt} \\ \frac{dc}{dt} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -k_1 a(t) \\ -k_2 b(t) + k_1 a(t) \\ k_2 b(t) \end{vmatrix}$$

En reprenant la relation de récurrence on obtient une relation vectorielle:

$$\begin{vmatrix} a(n+1) \\ b(n+1) \\ c(n+1) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_n \\ b_n \\ c_n \end{vmatrix} + \frac{h}{2} \left( \begin{vmatrix} F1(t_n, a, b, c) \\ F2(t_n, a, b, c) \\ F3(t_n, a, b, c) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} F1(t(n+1), a, b, c) \\ F2(t(n+1), a, b, c) \\ F3(t(n+1), a, b, c) \end{vmatrix} \right)$$

En remplaçant les fonctions pour leurs expressions on obtient :

$$\begin{vmatrix} a(n+1) \\ b(n+1) \\ c(n+1) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} an \\ bn \\ cn \end{vmatrix} + \frac{h}{2} \begin{vmatrix} -k_1an \\ -k_2bn + k_1an \\ k_2bn \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} -k_1an + 1 \\ (-k_2bn + k_1an + 1) \\ k_2bn + 1 \end{vmatrix}$$

Grâce aux résultats obtenus, nous pouvons en déduire les équations par composantes :

$$a_{n+1} = a_n - \frac{h}{2}a_n - \frac{h}{2}k_1a_{n+1}$$

$$b_{n+1} = b_n + \frac{h}{2}[-k_2b_n + k_1a_n] + \frac{h}{2}(-k_2b_{n+1} + k_1a_{n+1})$$

$$c_{n+1} = c_n + \frac{h}{2}k_2(b_n + b_{n+1})$$

A partir de ces équations, nous pouvons obtenir des expressions explicites. En effet, après simplification on a :

$$a_{n+1} = a_n \frac{1 - \frac{hk_1}{2}}{1 + \frac{h}{2}k_1}$$

$$b_{n+1} = \frac{bn}{1 + k_2 \frac{h}{2}} \left(1 - \frac{h}{2}k_2\right) + \frac{k_1 \frac{h}{2}}{1 + k_2 \frac{h}{2}} (a_n + a_{n+1})$$

$$c_{n+1} = c_n + \frac{h}{2}k_2(b_n + b_{n+1})$$

Ainsi, cette méthode est inconditionnellement stable, mais nécessite certaines conditions de régularité sur les équations à résoudre pour que le résultat ait une précision satisfaisante.

#### 3.1.2.4. Méthode de Runge Kutta 4-5

Nous allons maintenant développer succinctement la méthode de Fehlberg (Runge Kutta 4-5) qui est un bon compromis entre précision et nombre de calculs. Elle fut créée par le mathématicien allemand Erwin Fehlberg afin de résoudre numériquement des systèmes d'équations différentielles et est basé sur les méthodes Runge-Kutta présentées précédemment. Il s'agit ainsi d'une méthode d'ordre  $O(h^4)$  avec un estimateur d'erreur d'ordre  $O(h^5)$

Dans un premier temps, la méthode consiste à calculer les 6 coefficients suivants :

$$k_1 = h * F(t_n, Y_n)$$

$$k_2 = h * F\left(t_n + \frac{1}{4}h, Y_n + \frac{1}{4}k_1\right)$$

$$k_3 = h * F\left(t_n + \frac{3}{8}h, Y_n + \frac{3}{32}k_1 + \frac{9}{32}k_2\right)$$

$$k_4 = h * F\left(t_n + \frac{12}{13}h, Y_n + \frac{1932}{2197}k_1 - \frac{7200}{2197}k_2 + \frac{7296}{2197}k_3\right)$$

$$k_5 = h * F\left(t_n + h, Y_n + \frac{439}{216}k_1 - 8k_2 + \frac{3680}{513}k_3 - \frac{845}{4104}k_4\right)$$

$$k_6 = h * F\left(t_n + \frac{1}{2}h, Y_n - \frac{8}{27}k_1 + 2k_2 - \frac{3544}{2565}k_3 + \frac{1859}{4104}k_4 - \frac{11}{40}k_5\right)$$

Ensuite, va être utilisée une formule de récurrence afin d'approximer avec la méthode de Runge Kutta d'ordre 4 (arK4) :

$$Y_{n+1} = Y_n + \frac{25}{216} * k_1 + \frac{1408}{2565} * k_3 + \frac{2197}{4101} * k_4 - \frac{1}{5} * k_5$$

Puis une formule d'ordre 5 (arK5, qui est plus précise) :

$$Y'_{n+1} = Y_n + \frac{16}{135} * k_1 + \frac{6656}{12825} * k_3 + \frac{28561}{56430} * k_4 - \frac{9}{50} * k_5 + \frac{2}{55} * k_6$$

Ces formules permettent de définir l'erreur  $e_k$ , une variable importante qui va changer de valeur à chaque itération et va s'adapter à  $e_{ps}$  (l'erreur souhaitée) :

$$e_k = Y_{n+1} - Y(t_{n+1}) - (Y'_{n+1} - Y'(t_{n+1})) = O(h_n^{**5}) - O(h_n^{**6}) \text{ voisin de } O(h_n^{**5})$$

$$e_{k+1} \approx (e_k * h_{n+1} / h_n)^{**5}$$

$$e_{k+1} \leq e_{ps}$$

$$h_{n+1} \leq (h_n * e_{ps} / e_k)^{**1/5}$$

Si  $e_k < e_{ps}$ , toutes les valeurs seront modifiées (et ajoutées aux listes des concentrations a, b et c en plus de la liste des temps). La valeur de  $Y'_{n+1}$  sera attribuée. On augmente aussi le pas de h selon 3 méthodes :

1) Soit on le multiplie par  $(e_{ps}/e_k)^{1/5}$

2) Soit on le multiplie par 1,5

3) Soit on prend la valeur de  $h_{max}$

Dans notre cas, on choisit la méthode permettant d'obtenir la plus petite valeur.

Sinon, si  $e_k > e_{ps}$ , pas de changement. On diminue alors h selon 3 méthodes :

1) Soit on le multiplie par  $(e_{ps}/e_k)^{1/5}$

2) Soit on le multiplie par 0,5

3) Soit on prend la valeur de  $h_{min}$

On choisit ainsi celle permettant d'obtenir la plus grande valeur.

## 3.2. Interprétation numérique

### 3.2.1. Explications de code

#### 3.2.1.1. Méthode de Runge Kutta 4

Maintenant que nous avons expliqué le principe de la méthode RK4, nous allons vous présenter la partie numérique de cette méthode. Nous avons choisi de coder en langage Python. Seuls 2 membres du groupe étaient familiers avec ce langage, ce sont donc principalement eux qui se sont occupés de cet aspect. De plus, Monsieur Gleyse nous a fourni le code utilisé. Après quelques retouches, nous avons pu le compiler sur le compilateur Pyzo, compilateur ergonomique et exclusif à Python.

Nous avons fait beaucoup de simulations, principalement sur l'ordinateur fixe de Théo. Ce dernier ayant une configuration bien meilleure que les ordinateurs portables des membres du groupe. Ceci nous a permis d'effectuer l'ensemble des tests de manière beaucoup plus rapide, mais également d'en faire des plus poussés (paramètres plus extrêmes, pas plus petits, etc...).

Le code nous renvoie à la fin un graphique montrant l'évolution des concentrations des 3 éléments au cours du temps, en utilisant les formules suivantes :

$$k_1 = \text{dot}(k, C) ; k_2 = \text{dot}(k, (C + .5 * h * k_1)) ; k_3 = \text{dot}(k, (C + .5 * h * k_2)) ; k_4 = \text{dot}(k, (C + h * k_3))$$

Avec k, un vecteur contenant les constantes de vitesse liées à chaque élément, et C les concentrations de chaque élément à un instant t. Les k eux représentent les approximations faites dans le cadre de la méthode RK4 étudiée précédemment.

#### 3.2.1.2. Méthode de Crank Nicholson

Il faut tout d'abord, comme dans la méthode de Runge-Kutta 4 calculer le nombre d'intervalles N (avec la formule  $\text{int}(T/h)$  avec  $\text{int}()$  pour pouvoir arrondir à l'entier inférieur), Ensuite, il n'y



avait plus qu'à utiliser les formules du schéma de Crank-Nicholson. On les répète pendant N intervalles (avec une boucle for). Il faudra également rajouter toutes les valeurs du temps pour pouvoir tracer le graphique des concentrations en fonction du temps. La méthode sera codée de la manière suivante :

définition des variables :

$N = \text{int}(T/h)$

$t = [0]$

$a = [C[0,0]]$

$b = [C[1,0]]$

$c = [C[2,0]]$

méthode de Crank-Nicholson :

for i in xrange(N):

    a.append( $a[i] * (1.0 - 0.5 * k_1 * h) / (1.0 + 0.5 * k_1 * h)$ )

    b.append( $(b[i] * (1.0 - 0.5 * k_2 * h) + 0.5 * k_1 * h * (a[i] + a[i+1])) / (1.0 + 0.5 * h * k_2)$ )

    c.append( $c[i] + 0.5 * k_2 * h * (b[i] + b[i+1])$ )

    t.append( $t[i] + h$ )

return t,a,b,c

avec xrange(N) défini comme suit :

def xrange(x):

    return iter(range(x))

### 3.2.1.3. Méthode de Runge Kutta 4-5

Le code de RK4-5 étant très proche de celui de RK4, nous avons réalisé les quelques tests dans les mêmes conditions que celui de RK4, à la différence que dans cette méthode, nous utilisons des coefficients supplémentaires, induisant des calculs supplémentaires, pour une plus grande précision. On inclut également une variable d'erreur, qui permet de continuer le programme jusqu'à atteindre une précision particulière. Ceci est codé de la manière suivante :

$k_1 = \text{dot}(k, C)$

$k_2 = \text{dot}(k, (C + .25 * h * k_1))$

$k_3 = \text{dot}(k, (C + 3 * h * k_1 / 32 + 9 * h * k_2 / 32))$

$k_4 = \text{dot}(k, (C + 1932 * h * k_1 / 2197 - 7200 * h * k_2 / 2197 + 7296 * h * k_3 / 2197))$

$k_5 = \text{dot}(k, (C + 439 * h * k_1 / 216 - 8 * h * k_2 + 3680 * h * k_3 / 513 - 845 * h * k_4 / 4104))$

$k_6 = \text{dot}(k, (C - 8 * h * k_1 / 27 + 2 * h * k_2 - 3544 * h * k_3 / 2565 + 1859 * h * k_4 / 4104 - 11 * h * k_5 / 40))$

$aRK_4 = C + h * (25 * k_1 / 216 + 1408 * k_3 / 2565 + 2197 * k_4 / 4104 - k_5 / 5)$

$aRK_5 = C + h * (16 * k_1 / 135 + 6656 * k_3 / 12825 + 28561 * k_4 / 56430 - 9 * k_5 / 50 + 2 * k_6 / 55)$

$err = \text{abs}(\max(aRK_4 - aRK_5))$

### 3.2.2. Analyses graphiques

#### 3.2.2.1. Méthode de Runge Kutta 4

Afin d'assurer la cohérence de cette méthode, le code nous donnait également une version exacte, qu'il comparait ensuite aux approximations faites, afin de voir si ces dernières étaient justes ou non. Nous allons montrer 3 cas : un classique, et deux extrêmes (l'un avec  $k_1$  très grand, et l'autre avec  $k_2$  très grand) :

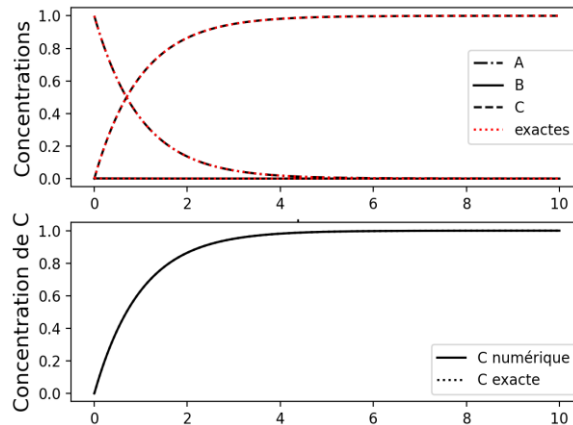


Figure 2 : Graphiques obtenus pour la méthode RK4 avec  $k_1=1$ ,  $k_2=1000$ ,  $T=10$ ,  $h=10^{-5}$

Tout d'abord, ici on remarque que la concentration de B reste faible pendant un long moment. Cela vient du fait que la deuxième réaction est extrêmement rapide par rapport à la première. La concentration de A diminue de manière continue. On remarque aussi que les solutions exactes sont très proches des solutions numériques, prouvant leur exactitude pour ce cas.

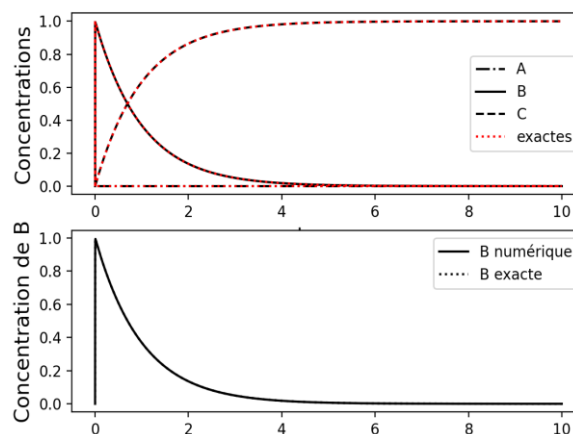


Figure 3 : Graphiques obtenus pour la méthode RK4 avec  $k_1=1000$ ,  $k_2=1$ ,  $T=10$ ,  $h=10^{-5}$

Ensuite, pour ce cas on voit que la concentration de A diminue extrêmement vite, tandis que celle de B augmente brutalement au tout début, avant de diminuer lentement. Ceci est logique en raison de la vitesse de la deuxième réaction étant bien inférieure à celle de la première. Une fois encore, on remarque que les solutions exactes sont proches des solutions numériques.

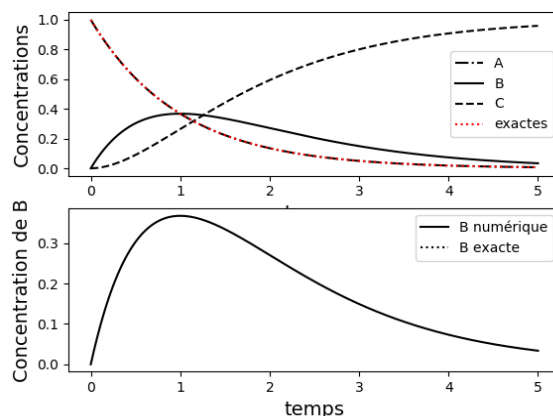


Figure 4 : Graphiques obtenus pour la méthode RK4 avec  $k_1=1$ ,  $k_2=1$ ,  $T=5$  et  $h=10^{-5}$ .

Pour finir, nous avons pris les valeurs des constantes de vitesses égales. Ainsi nous pouvons observer que la concentration de A diminue au cours du temps alors que celle de B augmente jusqu'à un maximum, avant de décroître. La concentration de C elle ne fait qu'augmenter, dans un temps en forme de parabole, puis de façon linéaire, puis augmente de manière moins significative sur la fin (comparable à un régime stationnaire).

Le fait que les constantes de vitesses soient égales permet de voir les concentrations se croiser sur le graphique. Celles-ci sont presque équivalentes à  $T=1$ min, et tournent autour de la valeur de  $0,33\text{mol/L}$ .

On remarque aussi que les valeurs numériques restent proches des concentrations réelles, confirmant l'exactitude de ces approximations.

### 3.2.2.2. Méthode de Crank Nicholson

Bien que la méthode de RK4 fonctionne, nous avons aussi appliqué numériquement les autres méthodes afin de vérifier si ces dernières sont viables ou même plus performantes. Commençons par la méthode de Crank Nicholson.

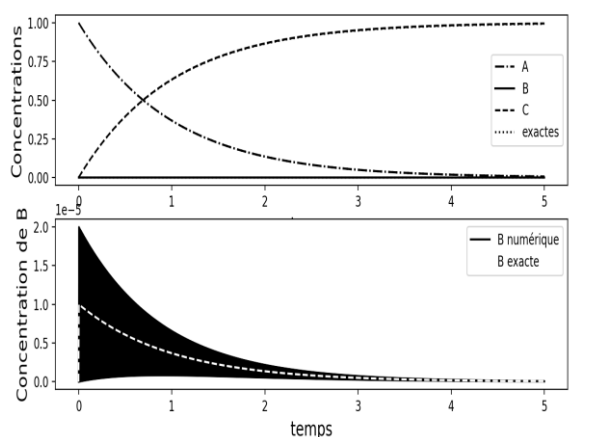


Figure 5 : Graphiques obtenus pour la méthode de Crank-Nicholson avec  $k_1=1$ ,  $k_2=10\ 000$ ,  $T=5$ ,  $h=10^{-5}$

Ici, on remarque que la solution numérique pour la concentration de B oscille énormément pour des valeurs de temps faible, soit au début de la réaction. La zone noire représente l'intervalle dans lequel peut se trouver la concentration. La zone d'erreur est beaucoup trop grande. On peut donc considérer la méthode de Crank Nicholson comme inutilisable pour des faibles

périodes. En revanche, la valeur se stabilise autour de la valeur réelle quand le temps augmente. On peut la considérer comme fiable à partir de  $T=2$ .

### 3.2.2.3. Méthode de Runge Kutta 4-5

Ici, on teste la méthode RK4-5, afin de comparer son exactitude et son efficacité à celle de la méthode RK4 classique :

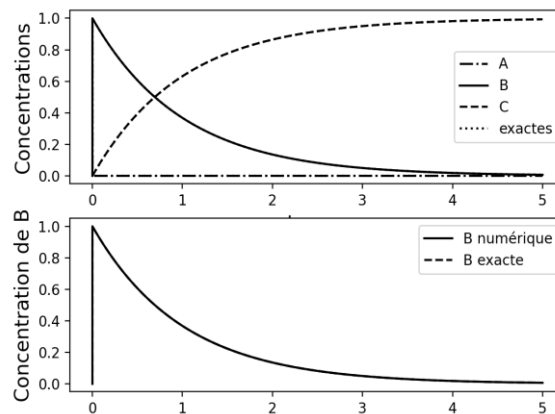
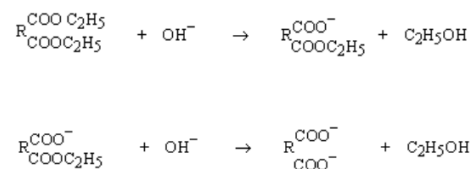


Figure 6 : Graphique obtenus avec la méthode RK4-5 avec  $k_1=10\ 000$ ,  $k_2=1$ ,  $T=5$ ,  $h=10^{-5}$

Ici, on essaye la méthode de RK4-5 qui est une amélioration de RK4. On remarque que celle-ci est en effet très précise. De ce fait, elle est beaucoup plus gourmande en calculs. Par conséquent, les ordinateurs prennent plus de temps à effectuer l'ensemble des calculs. Nous avons pu le voir lorsque nous avons fait tourner le code, qui a mis près de deux fois plus de temps que nos tentatives précédentes. Comme la méthode de RK4 reste précise dans notre cas, nous continuerons avec cette dernière pour des raisons d'efficacité.

### 3.2.3. Application à un cas concret : l'hydrolyse d'un diester

L'hydrolyse d'un diester, dont nous avons obtenu la description grâce à la source [22], est une réaction visant à séparer les chaînes carbonées des esters. Celle-ci se fait en 2 étapes et suit le modèle de réactions que nous étudions dans ce projet. La réaction totale nous donne :



Les constantes de vitesses nous ont été données par un professeur de chimie, et ont pour valeur :  $k_1 = 2,1 \text{ min}^{-1}$  et  $k_2 = 0,9 \text{ min}^{-1}$ . Nous avons donc utilisé ces valeurs de vitesse dans notre propre simulation et observé si nous obtenions un graphique avec une évolution similaire, ce qui permet de vérifier si notre programme est bien exact. Pour ce faire, nous avons choisi une période de temps  $T=15\text{min}$ , et des intervalles de taille  $h=10^{-5}\text{min}$ .

On a bel et bien un cas tel que :  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , avec A :  $R \begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , d'une concentration initiale de  $1\text{mol/L}$  ; B :  $R \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , de concentration initiale nulle ; C :  $R \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \text{COO}^- \end{array}$ , de concentration initiale nulle.

On obtient finalement le graphique suivant :

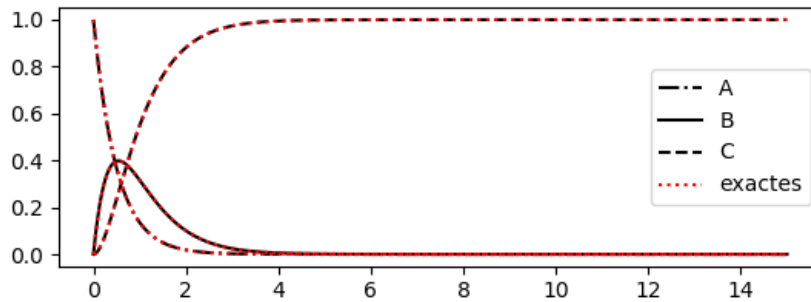


Figure 6 : Evolution des concentrations avec notre simulation

Cette simulation a été obtenue grâce à notre code python basé sur la méthode RK4. On observe que l'évolution des concentrations reste cohérente avec le premier graphique que nous avons d'abord réalisé avec des constantes de vitesses égales. De même, l'évolution est cohérente avec les résultats théoriques. On en déduit donc que comme pour nos tests, la simulation RK4 reste correcte fiable pour des cas concrets.

Il est à noter que cette simulation a été réalisée dans un premier temps sur un pc portable, et nous a donné le graphique au bout de 46s, puis sur le pc fixe de Théo, où il a été obtenu au bout de 17s environ. Ce gain de temps nous a été précieux au vu du nombre de tests effectués.

#### 4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Pour conclure, nous avons eu l'occasion au cours de ce semestre d'étudier l'évolution des concentrations des espèces intervenant au cours de deux réactions élémentaires monomoléculaires successives. Notre travail a donc été réparti en plusieurs étapes. Tout d'abord, nous avons modélisé mathématiquement notre système et avons étudié les diverses méthodes de résolution de notre problème. Puis, nous avons mis en application les méthodes numériques correspondantes afin d'analyser ce système. Nous avons conclu de notre étude ainsi que de nos tests que la méthode de Runge-Kutta 4 était la plus adaptée pour étudier graphiquement l'évolution des concentrations. Cependant la méthode de RK4-5 peut s'avérer utile dans certains cas extrêmes où RK4 manque de précision. Grâce à cette méthode nous avons pu observer une grande variété de possibilités selon les paramètres pris en compte, soit les valeurs des constantes d'équilibre, le pas de temps ou la période d'analyse. Tout cela nous a permis de réaliser que les valeurs des constantes de vitesses influent grandement sur l'évolution du système, tandis que le pas et la période d'analyse, eux, permettent de modifier la précision de la méthode utilisée.

Ce projet a ainsi été l'occasion pour l'ensemble du groupe de découvrir une nouvelle facette de la cinétique chimique, et de créer un pont entre diverses matières étudiées (mathématiques, chimie et informatique), qui pouvaient parfois nous sembler éloignées. Nous avons ainsi pu combiner nos connaissances dans ces domaines et les mettre en application dans une situation concrète. De plus, pour une partie du groupe cela a été l'occasion de découvrir la modélisation et l'analyse numérique, tandis que d'autres ont pu approfondir leurs connaissances à ce sujet. Dans l'ensemble, chacun d'entre nous a pu découvrir de nouvelles notions mathématiques, en partant de ce que nous avons étudié en projet Mathématiques lors du premier semestre, qu'il s'agisse des méthodes de Runge-Kutta mais aussi de leur mécanisme et des notions qu'elles utilisent. Au cours de ce projet nous avons aussi pu prendre conscience de l'importance de l'organisation et de la répartition du travail au sein d'un groupe afin de mener à terme nos objectifs.

Quand à la poursuite du projet sur les prochaines années, nous pensons qu'il pourrait être intéressant pour les étudiants de pousser plus loin l'utilisation des méthodes numériques, en utilisant de nouvelles qui n'ont pas été évoquées dans notre rapport. Mais aussi certains aspects mathématiques comme les points d'équilibre. D'autres mécanismes de cinétique peuvent aussi être étudiés de la même manière, car de nombreuses possibilités existent en chimie. Il pourrait être possible de comparer par exemple des réactions successives bimoléculaires, ou bien l'introduction d'une réaction réversible, ce qui permettrait de comparer les résultats obtenus à ceux de notre projet. Quoi qu'il en soit, les étudiants qui reprendront ce projet auront à disposition notre étude et pourront utiliser notre raisonnement pour le développer et le faire évoluer vers de nouvelles conclusions.

## 5. BIBLIOGRAPHIE

### 3.1.1. Problème cinétique et modélisation mathématique

- [1] I. Delaroche, G. Morandi, N. Kebir, Support de cours de C3, Chapitre 1 – Cinétique Chimique.
- [2] A. Durupthy, “Chimie 2 1re année PCSI” (collection H Prépa Chimie), *Hachette*, 2003.
- [3] lien internet : <http://mawy33.free.fr/cours%20sup/40-103%20vitesse%20r%C3%A9action.pdf> (valide à la date du 22/02/2022).
- [4] lien internet: <http://cinet.chim.pagesperso-orange.fr/cours/chap5.html#fig1> (valide à la date du 22/02/2022).
- [6] lien internet: [https://www.fresnel.fr/perso/stout/Anal\\_numer/Cours4.pdf](https://www.fresnel.fr/perso/stout/Anal_numer/Cours4.pdf) (valide à la date du 01/03/2022).
- [7] M. Levitus, “Mathematical methods in chemistry”, *LibreTexts*, p.50-56, 2022.
- [8] lien internet: <http://mawy33.free.fr/cours%20sup/40-104%20cin%C3%A9tique%20formelle%20r%C3%A9action%20compos%C3%A9es.pdf> (valide à la date du 01/03/2022).

### 3.1.2. Méthodes de résolution par approximation

#### 3.1.2.1. Méthode d’Euler (explicite)

- [9] lien internet : <https://femto-physique.fr/analyse-numerique/euler.php> (valide à la date du 22/02/2022).
- [10] lien internet: <https://lgcorneille-lyc.spip.ac-rouen.fr/IMG/pdf/02euler.pdf> (valide à la date du 01/03/2022).
- [11] lien internet: [https://www.fresnel.fr/perso/stout/Anal\\_numer/Cours4.pdf](https://www.fresnel.fr/perso/stout/Anal_numer/Cours4.pdf) (valide à la date du 01/03/2022).
- [12] lien internet: [http://cinet.chim.pagesperso-orange.fr/pdf/int\\_num.pdf](http://cinet.chim.pagesperso-orange.fr/pdf/int_num.pdf) (valide à la date du 08/03/2022).

#### 3.1.2.2. Méthode de Runge-Kutta 4

- [13] lien internet: [http://cinet.chim.pagesperso-orange.fr/pdf/int\\_num.pdf](http://cinet.chim.pagesperso-orange.fr/pdf/int_num.pdf) (valide à la date du 08/03/2022).
- [14] lien internet: <https://femto-physique.fr/analyse-numerique/runge-kutta.php> valide à la date du 05/04/2022).
- [15] lien internet: <https://www.f-legrand.fr/scidoc/docmml/numerique/rungekutta/pointmilieu/pointmilieu.html> (valide à la date du 15/03/2022).
- [16] lien internet: <https://www-fourier.ujf-grenoble.fr/~parisse/mat249/polyAnaNum.pdf> valide à la date du 01/03/2022).
- [17] lien internet: [http://ijs.academicdirect.org/A32/010\\_037.html](http://ijs.academicdirect.org/A32/010_037.html) (valide à la date du 05/04/2022).

### 3.1.2.3. Méthode de Crank Nicholson

[18] lien internet : <https://www.imo.universite-paris-saclay.fr/mobile/~fdubois/cours/idef/idef-ch2.pdf> (valide à la date du 15/03/2022).

### 3.1.2.4. Méthode de Runge Kutta 4.5

[19] lien internet :

[https://math.okstate.edu/people/yqwang/teaching/math4513\\_fall11/Notes/rungekutta.pdf](https://math.okstate.edu/people/yqwang/teaching/math4513_fall11/Notes/rungekutta.pdf)  
(valide à la date du 05/04/2022).

[20] lien internet : [http://www.msc.univ-paris-diderot.fr/~daerr/teaching/phynumM1/notes2cours/methodes\\_numeriques\\_ODE\\_1.pdf](http://www.msc.univ-paris-diderot.fr/~daerr/teaching/phynumM1/notes2cours/methodes_numeriques_ODE_1.pdf) (valide à la date du 15/03/2022).

[21] lien internet : <https://maths.cnam.fr/IMG/pdf/RungeKuttaFehlbergProof.pdf> (valide à la date du 05/04/2022).

### 3.2.3. Application à un cas concret : l'hydrolyse d'un diester

[22] lien internet: [http://www.uqac.ca/chimie\\_ens/Cinetique\\_chimique/CHAP\\_4.html](http://www.uqac.ca/chimie_ens/Cinetique_chimique/CHAP_4.html) (valide à la date du 01/03/2022).



## 6. ANNEXES

### 6.1. Programmes informatiques réalisés

#### 1) Runge-Kutta 4

```

from numpy import array
import matplotlib.pyplot as plt
from numpy import dot, exp

def RK4 (h,T,C,k):

    N=int(T/h)
    t=[0]
    a=[C[0,0]]
    b=[C[1,0]]
    c=[C[2,0]]

    for i in range (0,N):

        K1=dot(k,C)
        K2=dot(k,(C+.5*h*K1))
        K3=dot(k,(C+.5*h*K2))
        K4=dot(k,(C+h*K3))

        C+=h*(K1+2.*K2+2.*K3+K4)/6.

        a.append(C[0,0])
        b.append(C[1,0])
        c.append(C[2,0])
        t.append(t[i]+h)

    return t,a,b,c

def solexacte (t,k1,k2):

    ae= [exp(-k1*tps) for tps in t]
    be= [k1*(exp(-k1*tps)-exp(-k2*tps))/(k2-k1) for tps in t]
    ce= [1-ae_val-be_val for ae_val,be_val in zip(ae,be)]

    return ae,be,ce

k1=1.; k2=1.
k=array([[ -k1,0.,0.],[k1,-k2,0.],[0.,k2,0.]])
a=1.;b=0.;c=0.
C=array([[a],[b],[c]])
h=1.e-5;T=5;
t,a,b,c=RK4(h,T,C,k)

plt.subplot(2,1,1)
plt.plot(t,a,'k-.',t,b,'k',t,c,'k--',t,solexacte(t,k1,k2)[0], 'r:',t,solexacte(t,k1,k2)[1], 'r:',t,solexacte(t,k1,k2)[2], 'r:')
plt.xlabel('temps',fontsize=14)
plt.ylabel('Concentrations', fontsize=14)
plt.legend(('A','B','C','exactes'))
plt.subplot(2,1,2)
plt.plot(t,b,'k',t,solexacte(t,k1,k2)[1], 'k:')
plt.xlabel('temps',fontsize=14)
plt.ylabel('Concentration de B',fontsize=14)
plt.legend(('u'B numérique','B exacte'))
plt.show()

```

## 2) Runge-Kutta 4-5

```

from numpy import array,diff,mean,log10,dot,exp
import matplotlib.pyplot as plt

def RKfehlberg(h,T,C,k,hmin,hmax,eps):

    t=[0]
    a=[C[0,0]]
    b=[C[1,0]]
    c=[C[2,0]]
    i=0

    while t[i]<=T:

        K1=dot(k,C)
        K2=dot(k,(C+.25hK1))
        K3=dot(k,(C+3.hK1/32.+9.hK2/32.))
        K4=dot(k,(C+1932.hK1/2197.-7200.hK2/2197.+7296.hK3/2197.))
        K5=dot(k,(C+439.hK1/216.-8.hK2+3680.hK3/513.-845.hK4/4104.))
        K6=dot(k,(C-8.hK1/27.+2.hK2-3544.hK3/2565.+1859.hK4/4104.-11.hK5/40.))

        aRK4=C+h(25.K1/216.+1408.K3/2565.+2197.K4/4104.-K5/5.)
        aRK5=C+h(16.K1/135.+6656.K3/12825.+28561.K4/56430.-9.K5/50.+2.K6/55.)
        err=abs(max(aRK4-aRK5))

        if err<eps:

            C=aRK5
            h=min([h(eps/err)**(1./5.),hmax,1.5h])

            t.append(t[i]+h)
            i+=1
            a.append(C[0,0])
            b.append(C[1,0])
            c.append(C[2,0])
        else:
            h=max([h(eps/err)**(1./5.),hmin,.5h]);

    return t,a,b,c

def solexacte(t,k1,k2):

    ae=[exp(-k1tps) for tps in t]
    be=[k1(exp(-k1tps)-exp(-k2tps))/(k2-k1) for tps in t]
    ce=[1.-ae_val-be_val for ae_val,be_val in zip(ae,be)]
    return ae,be,ce

k1=1.
k2=1.e5
k=array([[ -k1,0.,0.],[k1,-k2,0.],[0.,k2,0.]])
a=1.
b=0.
c=0.
C=array([[a],[b],[c]])
h=1e-5
T=5
hmin=1e-7
hmax=0.1
eps=1e-12

t,a,b,c=RKfehlberg(h,T,C,k,hmin,hmax,eps)

ae=solexacte(t,k1,k2)[0]
be=solexacte(t,k1,k2)[1]
ce=solexacte(t,k1,k2)[2]

```

### 3) Crank-Nicholson

```
def crank(h, T, C, k1, k2):
    N=int(T/h)
    t=[0]
    a=[C[0,0]]
    b=[C[1,0]]
    c=[C[2,0]]
    def xrange(x):
        return iter(range(x))

    for i in xrange(N):
        a.append(a[i]*(1.0-0.5*k1*h)/(1.0+0.5*k1*h))
        b.append((b[i]*(1.0-0.5*k2*h)+0.5*k1*h*(a[i]+a[i+1]))/(1.0+0.5*h*k2))
        c.append(c[i]+0.5*k2*h*(b[i]+b[i+1]))

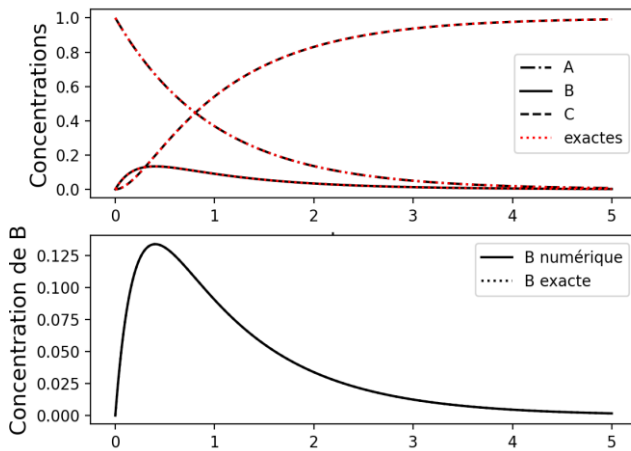
    t.append(t[i]+h)
    return t,a,b,c

from numpy import array
from cranknicholson import crank
from sol import solexacte
import matplotlib.pyplot as plt
k1=1.0
k2=1.e5
a=1.0
b=0
c=0
C=array([[a],[b],[c]])
h=4e-3
T=5
t,a,b,c=crank(h,T,C,k1,k2)
ae=solexacte(t,k1,k2)[0]
be=solexacte(t,k1,k2)[1]
ce=solexacte(t,k1,k2)[2]

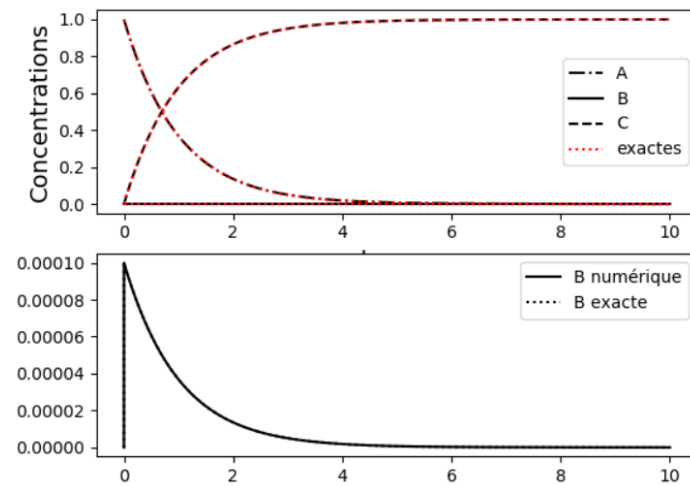
plt.subplot(2,1,1)
plt.plot(t,a,'k-.',t,b,'k',t,c,'k--',t,ae,'k:',t,be,'k:',t,ce,'k:')
plt.xlabel('temps', fontsize=14)
plt.ylabel('Concentrations', fontsize=14)
plt.legend(('A', 'B', 'C', 'exactes'), loc=0)
plt.subplot(2,1,2)
plt.plot(t,b,'k',t,be,'w--')
plt.xlabel('temps', fontsize=14)
plt.ylabel('Concentration de B', fontsize=14)
plt.legend(('B numérique ', 'B exacte'), loc=0)
plt.show()
```

## 6.2. Graphiques complémentaires

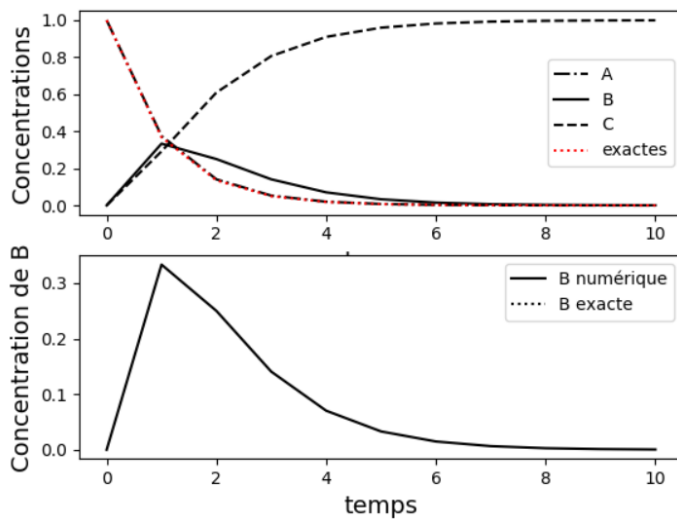
Graphiques obtenus avec la méthode de Runge Kutta 4 :



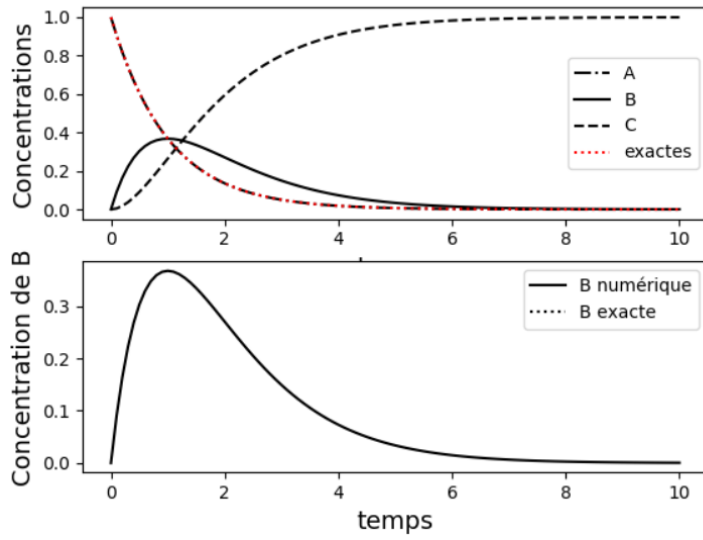
$k_1=1, k_2=5, T=5, h=10^{-5}$



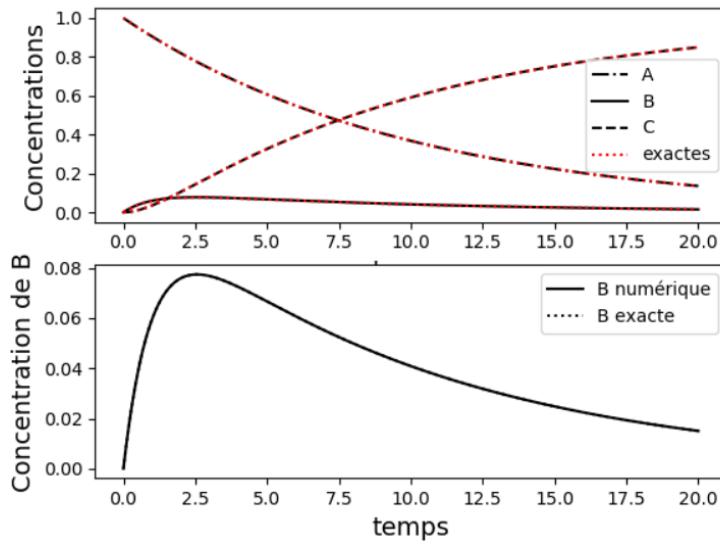
$k_1=1, k_2=10^4, T=10, h=10^{-5}$



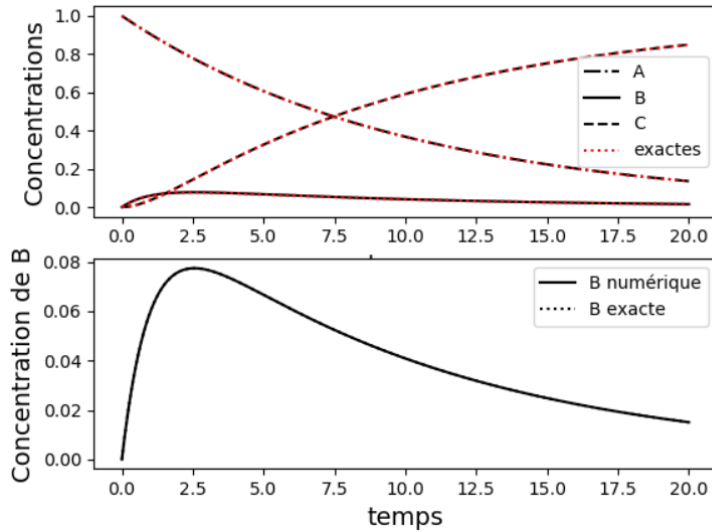
$k_1=k_2=1, T=10, h=1$



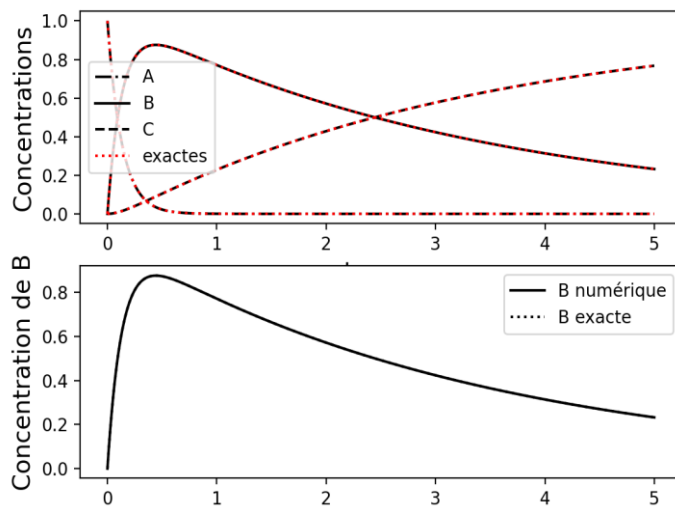
$k_1=k_2=1, T=10, h=10^{-1}$



$k_1=10^{-1}, k_2=1, T=20, h=10^{-4}$



$$k_1=1, k_2=10^{-2}, T=20, h=10^{-4}$$



$$k_1=7.6, k_2=0.4, T=5, h=10^{-5}$$

### 6.3. Propositions de sujets de projets

Il pourrait être intéressant de proposer aux étudiants un sujet portant sur la chimie nucléaire, en particulier la radioactivité, puisque des équations différentielles se retrouvent dans la loi de décroissance radioactive