

III. EXEMPLES DE CALCULS SPECIFIQUEMENT CHIMIQUES.

1° - Application simple en chimie analytique : calculs sans approximations correspondant à un dosage acido basique.	48
Formulation du problème :.....	48
Système d'équations à résoudre :	48
Détermination de l'équation : $f([H^+], V_b) = 0$	48
Résolution de l'équation	49
Résolution du problème avec EXCEL	49
Calculs	49
Tracés des graphes.....	50
Exploitation des résultats.....	50
Etudes à réaliser (une étude différente par feuille).....	51
2° - Autres applications en chimie analytique : Dosage conductimétriques et potentiométriques.	54
Un premier exemple illustre les dosages pHmétriques d'une façon générale :.....	54
exemple 2 : les dosages conductimétriques :	55
Exemple 3 : dosage potentiométrique.....	56
3° - Application complexe en chimie analytique : Dosage d'un mélange d'acide sulfurique et de sulfate d'aluminium par la soude.	57
Aspect chimique du dosage :	57
Mise en équations du problème :	57
Simulation :	58
Calculs en absence de précipité (système 1) :	58
Calculs en présence de précipité (système 2) :	58
Test sur l'existence d'un précipité :	58
4° - Application à la Cinétique Chimique : Méthodes de résolution de systèmes d'équations différentielles	60
La méthode d'Euler	60
Méthode de Runge Kutta.	61
Comparaison de méthodes d'intégration et détermination du pas optimal.	62
Etude d'un mécanisme réactionnel.....	65
les réactions explosives.....	67
5° Quelques exemples en Thermodynamique.....	68
Etude d'un équilibre chimique quelconque :	68
Distillation et rectification d'un mélange idéal	69

III. EXEMPLES DE CALCULS SPECIFIQUEMENT CHIMIQUES.

1° - Application simple en chimie analytique : calculs sans approximations correspondant à un dosage acido basique.

Le tableur Excel est un outil particulièrement adapté au calcul de courbes de dosages en solution aqueuse, par exemple au calcul de courbes de pH.

Ces calculs posent de nombreux problèmes lorsqu'on aborde la résolution de systèmes d'équations non linéaires, problèmes d'autant plus difficiles à résoudre que l'ordre de grandeur des inconnues peut être extrêmement différent

(par exemple, si $\text{pH} = 1$ $[\text{H}^+] = 0,1$ et $[\text{OH}^-] = 10^{-13} \text{ mol/L}$).

On est alors contraint de faire des approximations dont la légitimité varie avec l'avancement du dosage et surtout avec ses caractéristiques.

Formulation du problème :

Le problème à résoudre est relatif au dosage d'un mélange de monoacides par la base forte NaOH avec l'objectif de donner initialement à la résolution de ce problème un caractère de généralité.

Les acides seront désignés par AiH où i est un indice désignant chacun des acides et leurs propriétés associées. Les concentrations C_i , les volumes V_i et les constantes d'acidité K_i (ou $\text{p}K_i$) sont des données initiales ainsi que C_b , la concentration de NaOH. Le but est d'obtenir l'évolution du pH et d'autres grandeurs de la solution en fonction du volume V_b de NaOH ajouté pendant le dosage, de faire varier divers paramètres et d'en déduire des conséquences concernant la validité ou la possibilité de tels dosages.

Système d'équations à résoudre :

Electro-neutralité : $\Sigma[\text{A}_i^-] + [\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+]$

Bilans matière :

pour chaque acide $[\text{A}_i^-] + [\text{AiH}] = C_i \cdot V_i / V$ où V est le volume total de solution
et pour NaOH $[\text{Na}^+] = C_b \cdot V_b / V$

Constantes d'équilibre :

pour chaque acide $K_i = [\text{A}_i^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{AiH}]$
et pour l'eau $K_e = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$

et pour compléter le système $V = \Sigma V_i + V_b$

Soit $4 + 2.i$ équations pour $5 + 2.i$ inconnues : $[\text{A}_i^-]$, $[\text{AiH}]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{Na}^+]$, $[\text{H}^+]$, V et V_b .

On doit donc pouvoir ramener ce système à une équation entre 2 des inconnues, soit
 $f([\text{H}^+], V_b) = 0$

Détermination de l'équation : $f([\text{H}^+], V_b) = 0$

Le principe est de remplacer dans l'équation d'électroneutralité chacune des concentrations des ions par leur expression en fonction de $[\text{H}^+]$ et de V_b .

Montrez que les concentrations de A_i^- peuvent se mettre sous la forme :

$$[A_i^-] = \frac{C_i \cdot V_i}{V} \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_i}}$$

soit $t_i = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_i}}$. t_i est le degré d'avancement associé à la réaction i (ou le coefficient

de dissociation de A_iH .)

Ce qui donne :

$$[A_i^-] = \frac{C_i \cdot V_i \cdot t_i}{V}$$

Les solutions pour OH^- et Na^+ sont évidentes.

En remplaçant ces expressions dans l'équation d'électroneutralité, on aboutit à une équation entre $[H^+]$ et V_b de la forme :

$$\frac{\sum C_i V_i t_i}{V} + \frac{K_e}{[H^+]} = \frac{C_b V_b}{V} + [H^+]$$

La résolution de cette équation pourrait conduire à la détermination de $[H^+]$ et donc du pH en fonction du volume V_b de NaOH ajouté. Cependant il faudrait alors résoudre une équation du 3^{ème} degré. Comme l'objectif est d'obtenir l'évolution de pH en fonction de V_b , on peut tout aussi bien déterminer les valeurs de V_b pour différentes valeurs de pH et dans ce cas, nous allons montrer que l'équation à résoudre est d'ordre 1.

Résolution de l'équation

En multipliant l'équation précédente par V et en remplaçant V par $(\sum V_i + V_b)$, on obtient :

$$V_b (C_b + [H^+] - K_e / [H^+]) = \sum C_i V_i t_i - ([H^+] - K_e / [H^+]) \cdot \sum V_i$$

Soit avec $z = [H^+] - K_e / [H^+]$ (c'est à dire $[H^+] - [OH^-]$) :

$$V_b = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \cdot V_i \cdot t_i - z \cdot \sum_{i=1}^n V_i}{C_b + z} \quad \text{où } n \text{ est le nombre de monoacides.}$$

Résolution du problème avec EXCEL

Calculs

Toutes les grandeurs ne dépendant pas de V_b seront regroupées dans un tableau d'autant de lignes et 2 colonnes à gauche de la feuille.

A droite de ce tableau, on construit un tableau de calculs avec autant de lignes que de valeurs de pH. Sur la première ligne, on indique les noms (courts) des variables.

On fait varier le pH de 0 à 14 par pas de 0,1.

Dans un premier temps on ne calcule dans ce tableau que les valeurs de V_b et les grandeurs qui servent à déterminer V_b , soit les colonnes pH, $[H^+]$, z , les valeurs de t_i et V_b .

Tracés des graphes

Le calcul, même s'il est mathématiquement exact, fait apparaître des valeurs de V_b négatives pour des valeurs de pH faibles et élevées. Ces valeurs, dénuées de sens physique, correspondent aux situations ne possédant pas de solution (par exemple quel volume de solution basique doit-on verser dans une solution d'acide faible pour obtenir un pH nul ?). Si l'on trace le graphique $pH = f(V_b)$ avec ces valeurs négatives, on observe un trait horizontal pour les pH élevés. Cela provient de ce qu'à pH très élevé, la valeur calculée de V_b redevient négative et n'a plus de signification physique. Une solution simple pour faire disparaître ce trait horizontal consiste à forcer la valeur de V_b à rester très fortement positive, par exemple 200 mL, (et donc à être en dehors du graphique) en fin de dosage, donc pour des pH élevés, supérieurs à 7. On recopie donc la valeur de V_b dans la colonne juste à gauche de la colonne pH, avec la condition suivante :

$$=si(et(V_b < 0 ; pH > 7); 200 ; v_b)$$

On nommera V_{bc} cette nouvelle colonne et on tracera le graphe $pH = f(v_{bc})$

Si d'autres grandeurs doivent apparaître dans un graphique, des colonnes seront ajoutées au tableau graphique et dans ce cas elle seront calculées directement à partir des grandeurs du tableau graphique sans avoir à effectuer de test.

Il est impératif de construire le tableau graphique à la gauche du tableau de calcul en commençant par la colonne des V_{bc} (abscisses).

Exploitation des résultats

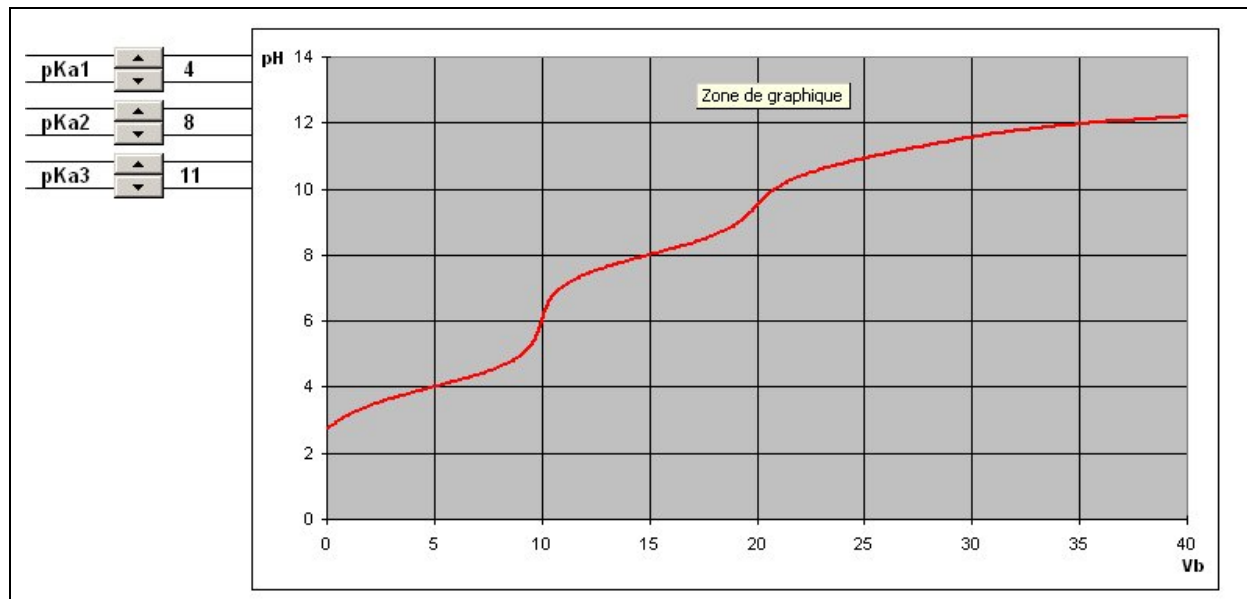
Vous poserez le problème pour la neutralisation de 3 monoacides. Comme grandeurs de départ, on prendra C_b et $C_i = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $V_i = 10 \text{ mL}$ et des valeurs de pK_i comprises entre -1 et +15, par exemple 4, 8 et 11. Toutes ces valeurs pourront être modifiées en cours d'étude et plus particulièrement les valeurs de pK_i pour lesquelles on créera des compteurs .

Pour afficher les valeurs de pK_i sur les graphes à côté des compteurs, on définit une "zone de texte" à partir de la barre d'outil "dessin". Le contenu de cette zone de texte est défini dans la "barre de formule" ¹ en tapant $=<\text{le nom de la variable de la feuille de calculs à afficher}>$, par exemple $=pK1$ (une autre zone de texte peut contenir le nom du compteur, le texte pK1 par exemple). Les compteurs et les zones de texte peuvent être copiés d'une feuille graphique à une autre.

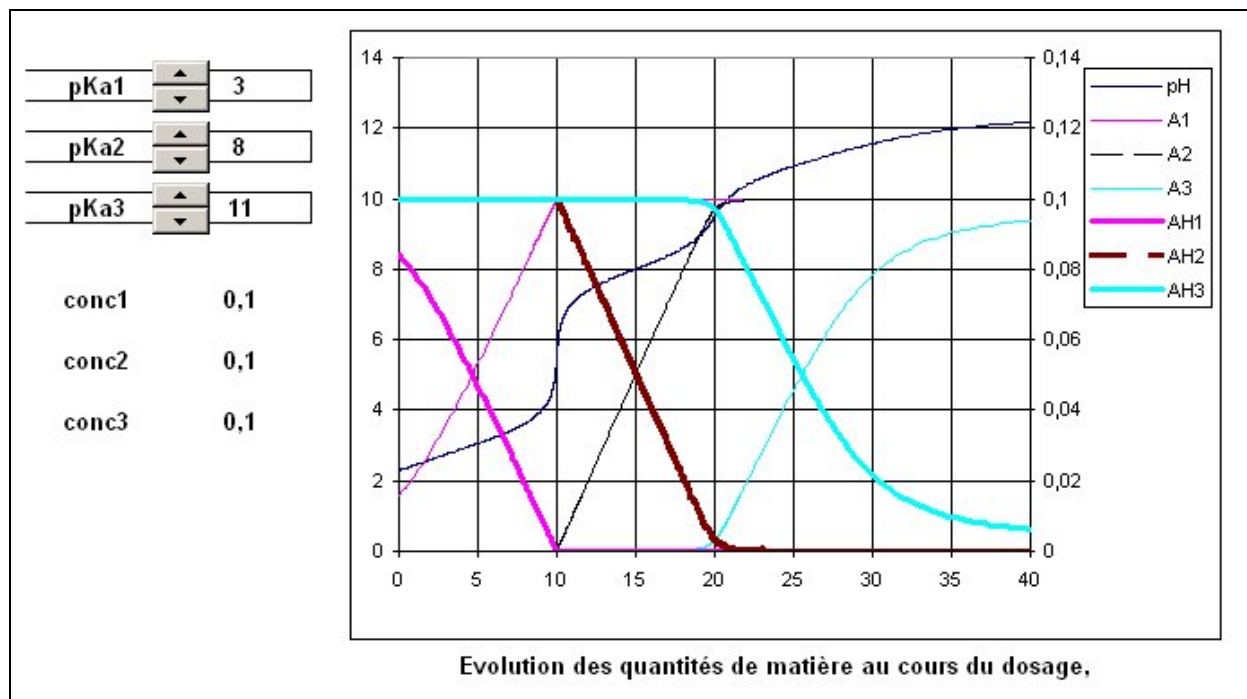
¹ Située juste sous les barres d'outils.

Etudes réalisées (une étude différente par feuille)

- graphe pH, en fonction de Vbc

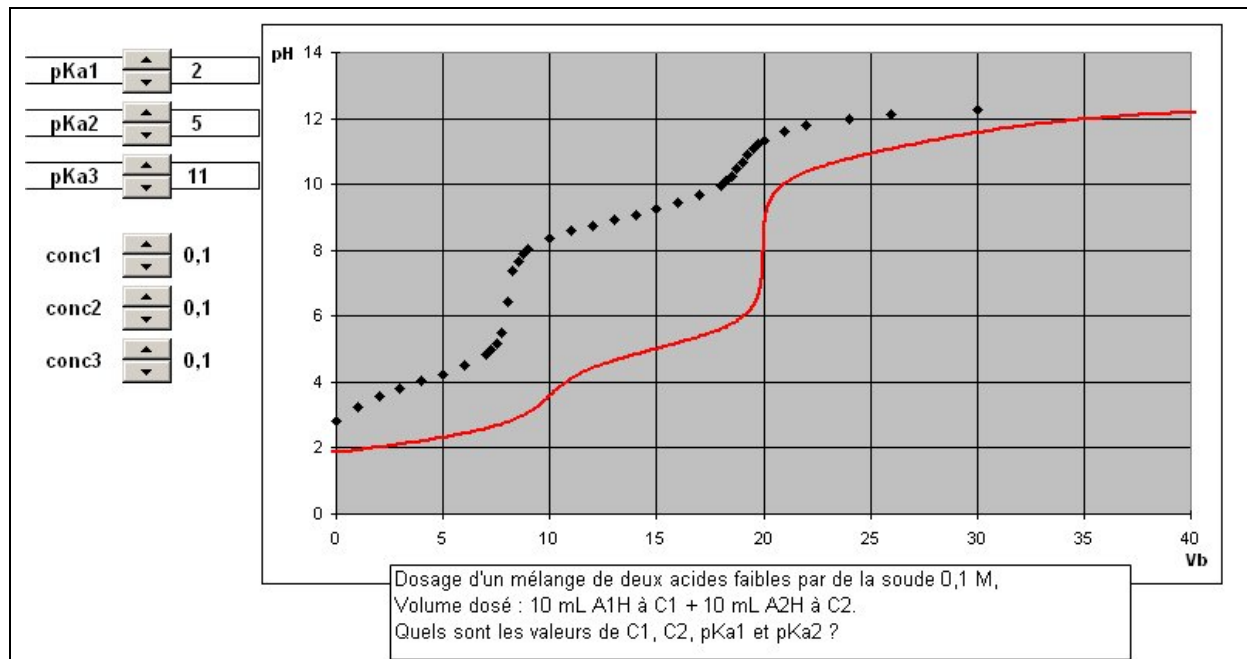


- ajoutons sur le même graphe les quantités de matière des différentes espèces présentes en fonction de Vbc

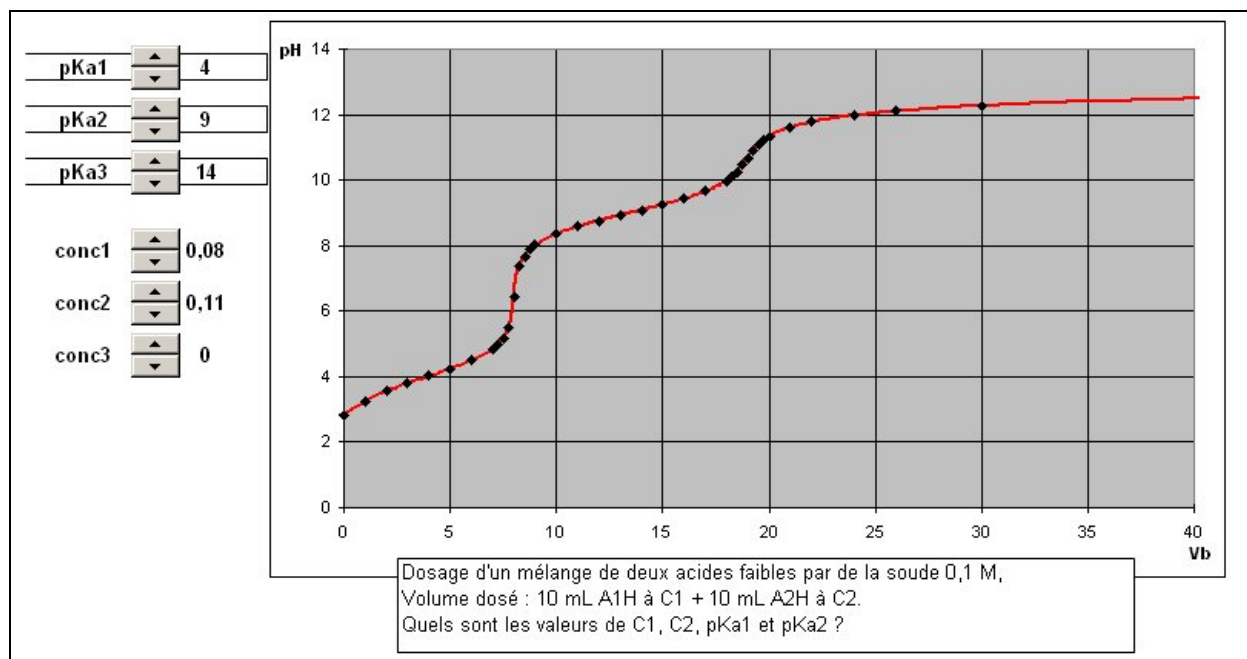


- ajustement d'une courbe théorique à une courbe 'expérimentale' obtenue à partir d'un tableau de mesures. Les données 'expérimentales' sont stockées dans le fichier 'dosage' ; elles correspondent aux points du graphique ci-dessous et aux conditions décrites dans l'encadré.

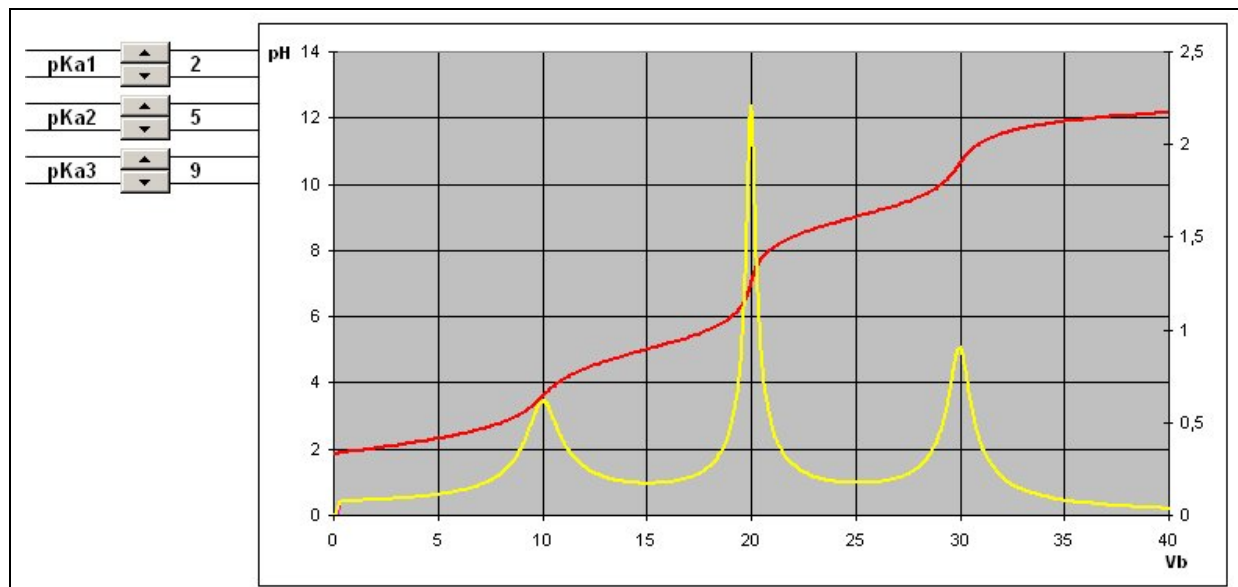
Avant l'ajustement :



Après l'ajustement :



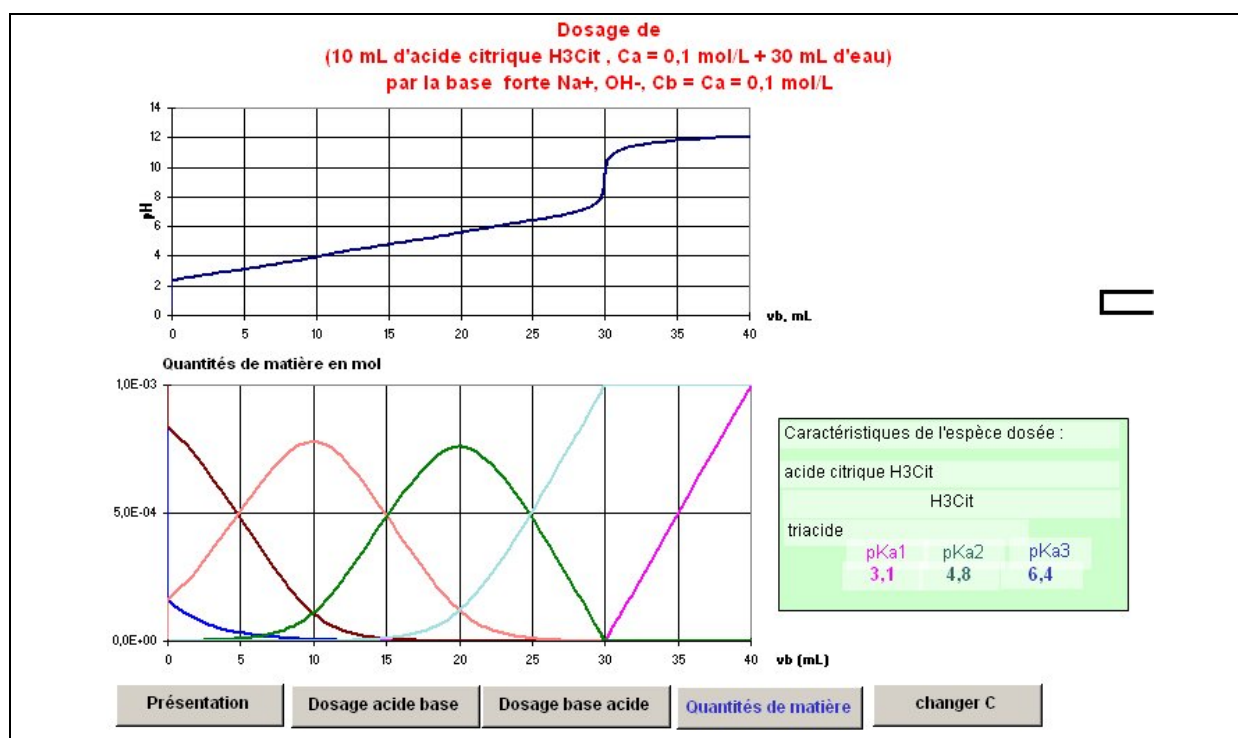
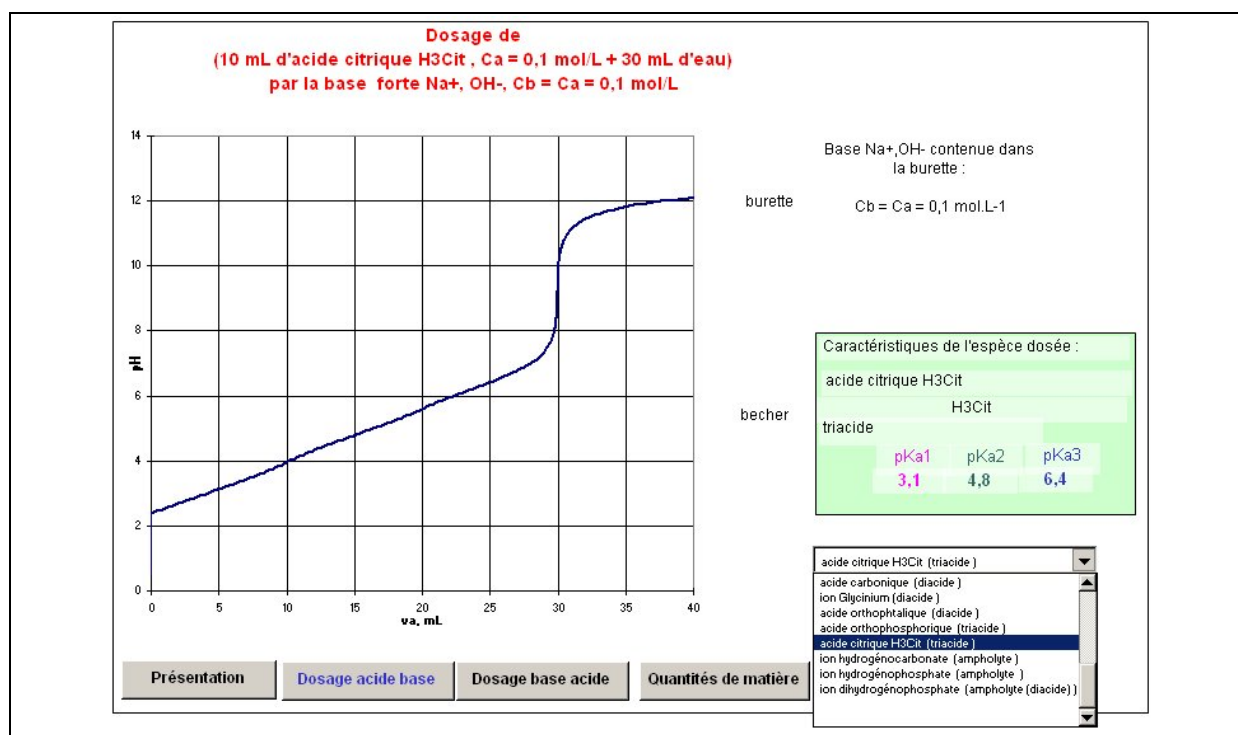
- graphe dpH/dV_{bc} en fonction de V_{bc} . La dérivée de y par rapport à x à la ligne n est obtenue par le calcul de $(y_{n-1}-y_{n+1}) / (x_{n-1}-x_{n+1})$. Pour éviter l'erreur "division par 0", on pourra ajouter une constante "infinitement petite" au dénominateur



2° - Autres applications en chimie analytique : Dosage conductimétriques et potentiométriques.

L'utilisation de toutes les possibilités ergonomiques offertes couplées aux calculs sans approximations permet de réaliser des simulateurs de qualité :

Un premier exemple illustre les dosages pHmétriques d'une façon générale :

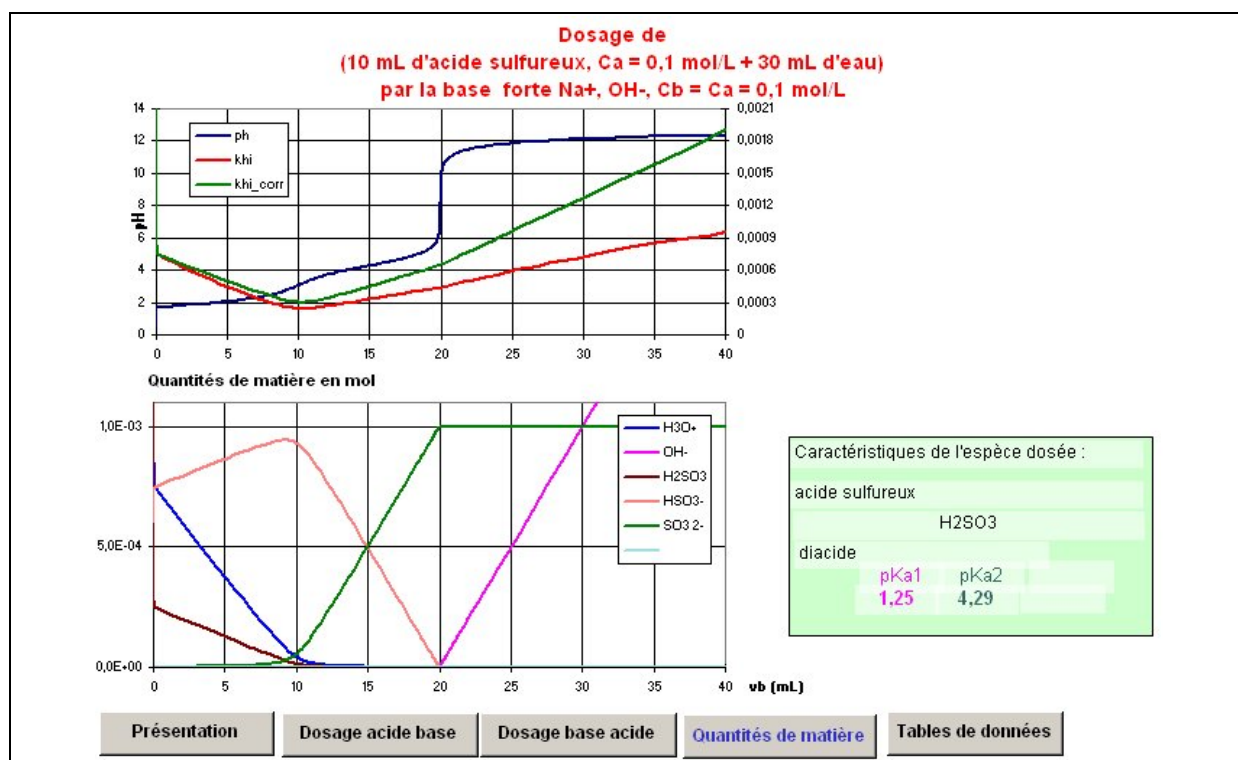
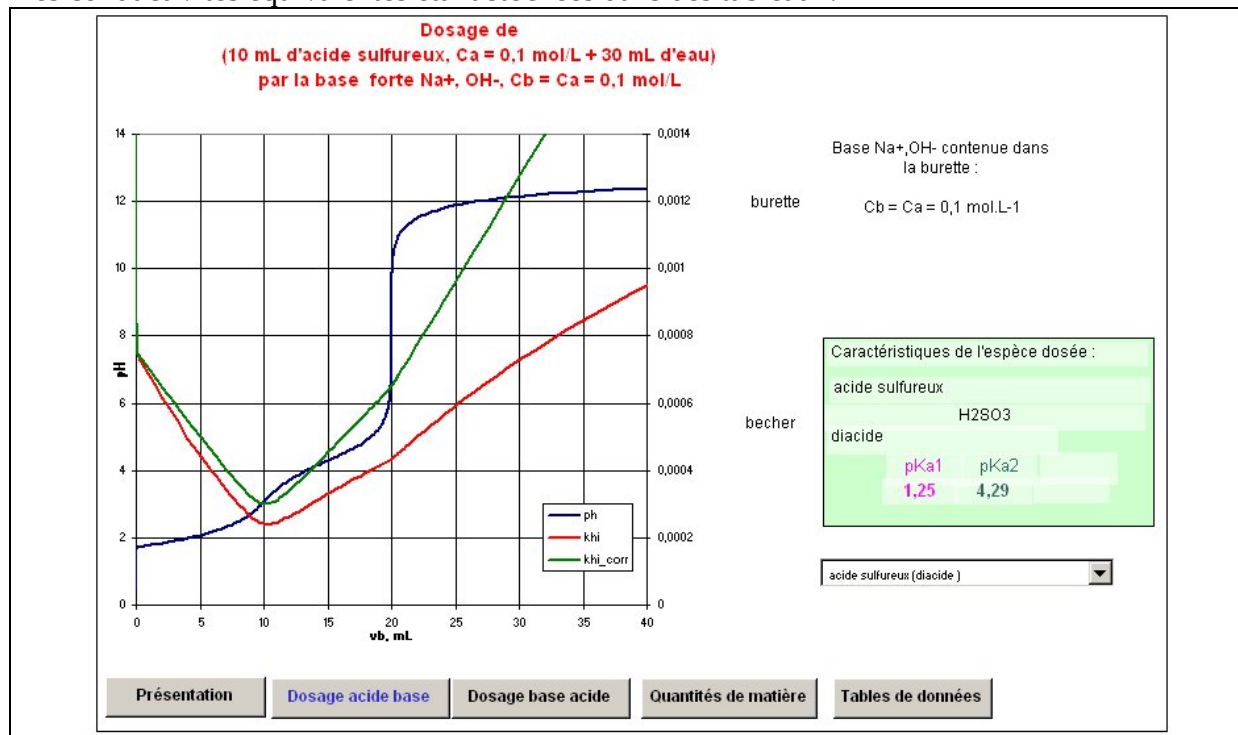


exemple 2 : les dosages conductimétriques :

les calculs de départ sont les mêmes que les calculs de pH puis on calcule les concentrations des espèces chimiques ionisées présentes et enfin on détermine la conductivité de la solution à partir de la relation :

$$\chi = \sum (\Lambda_i \cdot C_i)$$

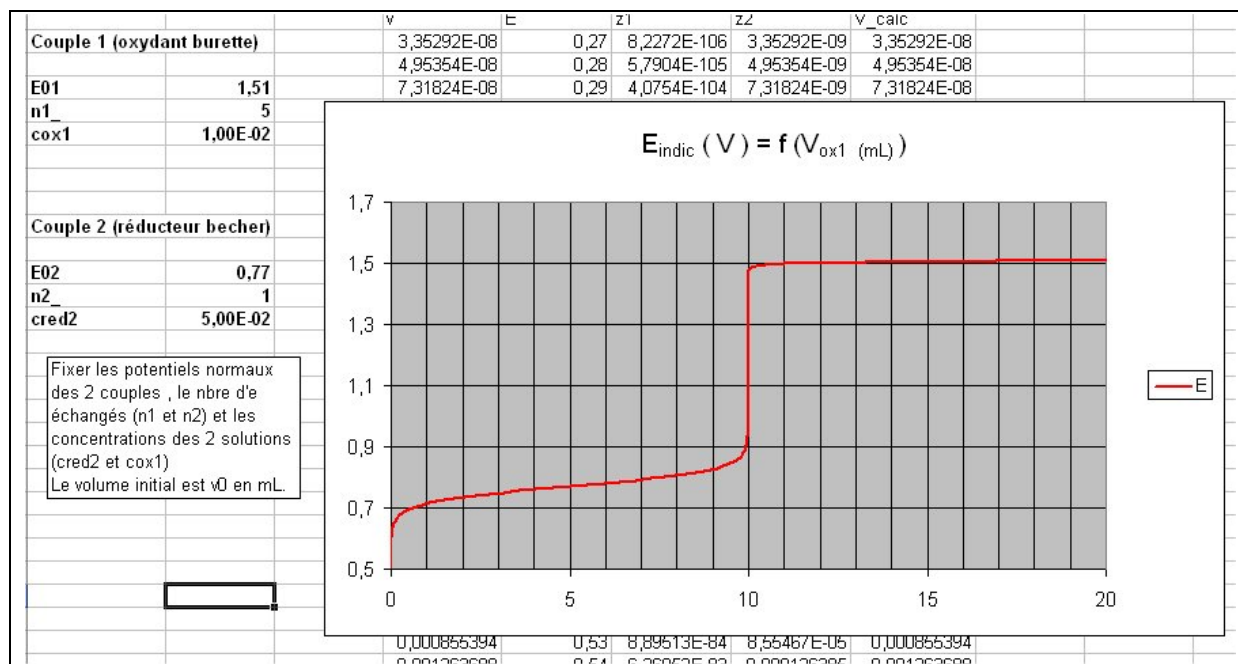
les conductivités équivalentes étant stockées dans des tableaux.



Exemple 3 : dosage potentiométrique.

Pour calculer la d.d.p. entre deux électrodes au cours d'un dosage potentiométrique, en supposant le pH constant tout au long du dosage, on remplace la variation du pH par la variation de la d.d.p. E et on calcule le volume de solution titrante qu'il a fallu verser pour atteindre cette valeur.

Les calculs ci-dessous correspondent au dosage de $V_0 = 10$ mL d'une solution de réducteur 2 (E°_2) par une solution d'oxydant 1 (E°_1). Les concentrations respectives sont respectivement Cred2 et Cox1 (en mol/L).



Les relations utilisées pour le calcul du volume calculé sont :

z1	z2	V_calc
$=10^{(n1 \cdot (E - E01) / 0,059)}$	$=10^{(n2 \cdot (E - E02) / 0,059)}$	$=V_0 \cdot \text{cred2} \cdot (n2 / (1 + 1/z2)) / (\text{cox1} \cdot (n1 / (1 + z1)))$

3° - Application complexe en chimie analytique : Dosage d'un mélange d'acide sulfurique et de sulfate d'aluminium par la soude.

Le but poursuivi est de modéliser, sans aucune approximation, le dosage des ions Al^{3+} en milieu acide par une base forte.

Dans un premier temps, on tâchera d'obtenir la courbe donnant l'évolution du pH en fonction du volume de soude versé ; ultérieurement, on obtiendra les variations de quantités de matière des espèces présentes.

Aspect chimique du dosage :

On impose le dispositif expérimental suivant :

Dans le bécher : 100 mL d'une solution de concentration $C_a = 0,01$ M d'acide sulfurique (considéré comme un diacide fort) et $C_{al} = 0,008$ M de sulfate d'Aluminium.

Dans la burette : une solution concentrée de concentration $C_b = 0,5$ M de soude .

Quand on verse une base forte (ici l'ion hydroxyde) dans un mélange d'acides, c'est l'acide le plus fort qui réagit préférentiellement, donc ici les ions hydronium réagiront « en premier ».

Lorsque le pH du milieu aura un peu augmenté, la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium va être observée et en fin de dosage, la redissolution de $\text{Al}(\text{OH})_3$ va se produire.

A 25°C, les données thermodynamiques trouvées dans les tables donnent les constantes de réaction suivantes :

	Réaction	K à 25°C
1)	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$K_e = 10^{-14}$
2)	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^-$	$K_s = 2,5 \cdot 10^{-33}$
3)	$\text{Al}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 4 \text{OH}^-$	$K_x = 10^{-35}$

Mise en équations du problème :

Comme pour tous les problèmes correspondant à la description d'une solution aqueuse ionique, la mise en équation est systématique et elle comprend les relations :

- D'électroneutralité de la solution
- De bilan (conservation de l'élément Aluminium et des ions sulfate et sodium)
- De l'ensemble des relations relatives aux réactions :

Pour les réactions homogènes 1) et 3), les quotients réactionnels associés Q_1 et Q_3 seront toujours égaux aux constantes d'équilibre, respectivement K_e et K_x .
En revanche, pour la réaction 2), le solide $\text{Al}(\text{OH})_3$ n'apparaît pas tant que $Q_2 < K_s$; dès que l'hydroxyde d'aluminium s'est formé on a alors $Q_2 = K_s$.

Ainsi, l'on obtiendra **deux systèmes d'équations différents** : l'un correspondant au système quand le précipité d'hydroxyde d'aluminium est absent, l'autre en présence de ce précipité.

NOTA :

- 1) pour l'établissement des équations, on considère que l'acide sulfurique est un diacide fort, ce qui implique la non existence des espèces H_2SO_4 et HSO_4^- .
- 2) Utilisons la notation suivante pour simplifier l'écriture du système : $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$, $oh = [\text{OH}^-]$, $al = [\text{Al}^{3+}]$ (notez *al1* pour l'hypothèse 1 quand il n'y a pas de précipité et *al2* quand il y a un précipité), $so4 = [\text{SO}_4^{2-}]$, $na = [\text{Na}^+]$, $compl = [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$

Quant au volume v_b , on le notera v_1 lorsqu'il n'y a pas de précipité et v_2 quand on observe un précipité.

Simulation :

Définissons les constantes suivantes :

K_e , K_s et K_x , ca (concentration de l'acide sulfurique, ici 0,01), cal (concentration du sulfate d'aluminium, ici 0,008), cb (concentration de la soude 0,5 mol.L⁻¹) et v_0 (100 mL) .

Calculs en absence de précipité (système 1) :

Ces calculs vont s'effectuer de façon similaire à ceux déjà réalisés lors du dosage d'un mélange d'acides : le principe consiste à calculer le volume de soude versé, v_1 , correspondant à un pH donné ; ces calculs se feront ligne par ligne pour toutes les valeurs du pH (entre 1 et 13,5) d'un grand tableau comportant les colonnes pH , $h = [H_3O^+]$, $oh = [OH^-]$, etc... jusqu'à obtenir la valeur de v_1 .

Pour cela, il faut **résoudre le système d'équation 1** , c'est à dire exprimer v_1 en fonction des variables connues. Au cours de cette résolution on sera amené à utiliser des variables intermédiaires pour éviter de manipuler des expressions trop longues ; pour faciliter l'aide à apporter lors de cette résolution, on créera les variables intermédiaires $z = h - oh$ et $y = K_x / (oh)^4$. La résolution doit s'effectuer dans l'ordre suivant :

On part de pH puis on calcule h , oh , z , y . On exprime alors les variables al_1 , $compl$, so_4 et na en fonction de la variable inconnue v_1 , des constantes (concentrations et v_0) et de y . En remplaçant les expressions obtenues dans l'équation d'électroneutralité, du système, on aboutit à une équation dans laquelle la seule inconnue est v_1 . On exprime alors v_1 en fonction de z , y , ca , cal , cb et v_0 .

L'expression de v_1 est : **$v_1 = (2.ca + 8.cal / (1+y) - z) . v_0 / (z + cb)$**

On complète la première ligne du tableau qui comprend les colonnes suivantes :

pH (valeur initiale = 1), h , oh , z , y et enfin v_1 . Il sera utile de disposer d'une colonne al_1 .

Calculs en présence de précipité (système 2) :

Procédez le même pour résoudre le système 2 correspondant à la présence de précipité.

Utilisez les mêmes variables z et y (communes aux deux systèmes) pour exprimer al_2 , $compl$, so_4 et na en fonction de v_2 , ca , cal , cb et v_0 . Comme précédemment, l'équation d'électroneutralité permet alors de retrouver l'expression de v_2 .

L'expression de v_2 est :

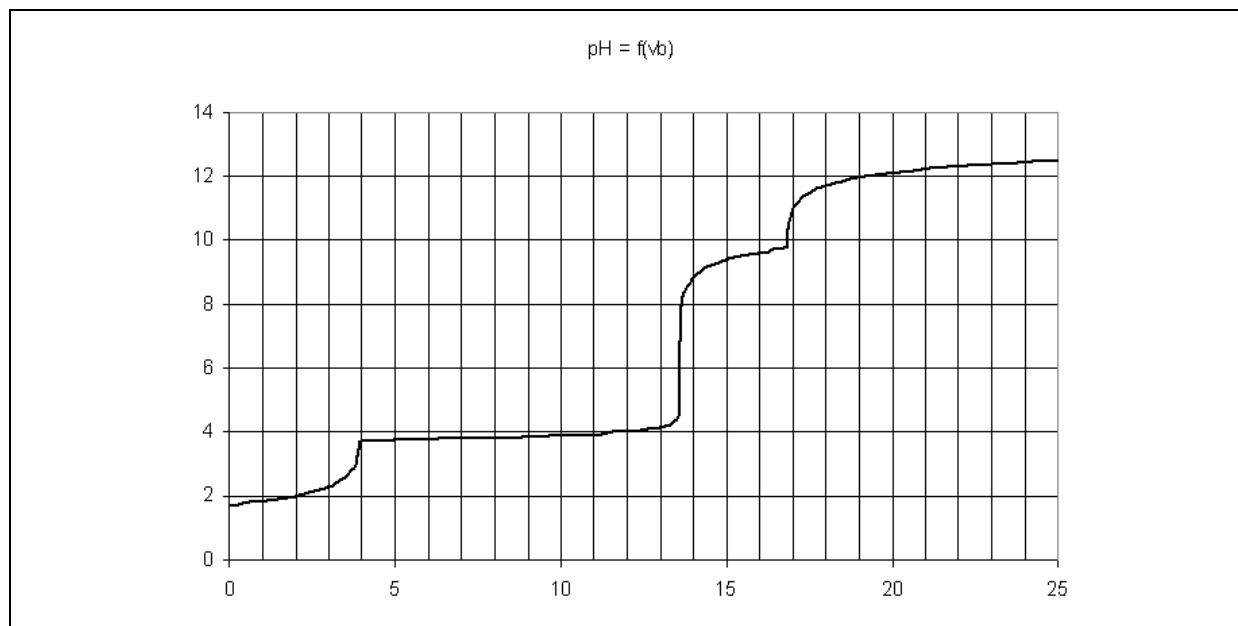
$$v_2 = v_0 \cdot (2.ca + 6.cal - z - 3.al_2 + al_2 / y) / (z + cb + 3.al_2 - al_2 / y)$$

On complète la première ligne du tableau par les colonnes v_2 et al_2 .

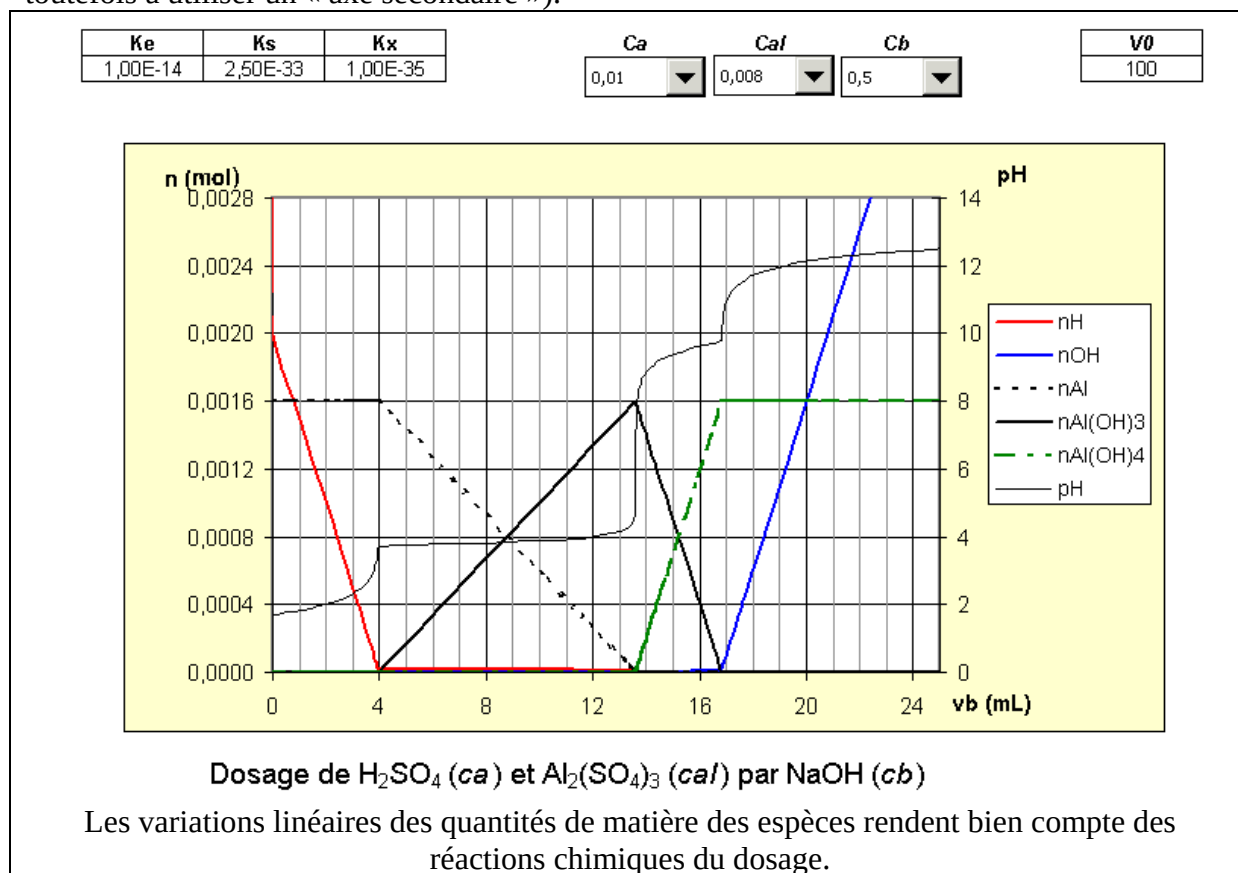
Test sur l'existence d'un précipité :

Il reste alors à tester l'existence d'un précipité et à déterminer v_b en fonction de ce test : on va donc calculer $Q_2 = [Al^{3+}].[OH^-]^3$ expression dans laquelle $[Al^{3+}]$ correspondra à l'absence de précipité : on calculera donc $Q_2 = al_1 . oh^3$: si Q_2 est inférieur à K_s le précipité d'hydroxyde $Al(OH)_3$ ne peut pas se former et $v_b = v_1$; si au contraire $Q_2 > K_s$, l'hypothèse selon laquelle il n'y a pas de précipité d'hydroxyde est fautive et alors $v_b = v_2$. Dans le tableau on ajoute donc deux colonnes : une colonne Q_2 et une colonne v_b .

Il n'y a plus qu'à recopier les valeurs positives de vb dans une colonne à gauche de la colonne pH pour tracer facilement la courbe donnant la variation du pH en fonction de vb . Cette variation présente plusieurs points anguleux :



Le tracé de l'évolution des quantités de matière des trois espèces relatives à l'aluminium, H_3O^+ et OH^- présentes dans le bécher s'effectue alors dans le même tableau ; l'insertion sur le graphique représentant l'évolution du pH ne présente pas de grandes difficultés (il faut penser toutefois à utiliser un « axe secondaire »).



4° - Application à la Cinétique Chimique : Méthodes de résolution de systèmes d'équations différentielles

En Chimie, l'application la plus évidente consiste à résoudre des systèmes cinétiques, c'est à dire des systèmes pour lesquels on cherche à trouver l'évolution des concentrations dans un réacteur en fonction du temps.

Les systèmes d'équations cinétiques :

Pour un réacteur dans lequel se produit un ensemble de réactions chimiques impliquant plusieurs réactifs (A, B, ...) et formant plusieurs produits (P, Q,) on a autant d'équations différentielles que de réactifs et de produits .

Ces équations sont de la forme :

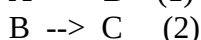
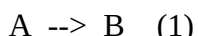
$$d(X)/dt = f(k_i, A, B, \dots)$$

où X représente une des espèces présentes dans le réacteur et k_i la constante de vitesse de l'une des réactions se produisant dans le réacteur.

Ce système se résout en tenant compte de l'état initial dans le réacteur .

Exemple :

Si dans un réacteur peut se produire la séquence des 2 réactions :



On aura un système à résoudre :

$$d(A)/dt = -k_1(A)$$

$$d(B)/dt = k_1(A) - k_2(B)$$

$$d(C)/dt = k_2(C)$$

avec pour $t = 0$ l'état initial : $(A)^0 = 1 \text{ mole / L}$, $(B)^0 = (C)^0 = 0$.

La méthode d'Euler

Toutes les méthodes d'intégration numérique consistent à partir des valeurs connues à $t = 0$ et à calculer les concentrations pour des temps positifs et croissants.

Pour cela il faut définir un pas d'intégration , h , qui va correspondre à l'intervalle de temps entre deux calculs (c'est à dire entre deux itérations).

La méthode d'Euler consiste à supposer constantes les dérivées $d(A)/dt$, $d(B)/dt$ etc... pendant le petit intervalle de temps h .

On calcule alors

$$(A)^1 = (A)^0 + (d(A)/dt)^0 \cdot h$$

$$(B)^1 = (B)^0 + (d(B)/dt)^0 \cdot h$$

$$(C)^1 = (C)^0 + (d(C)/dt)^0 \cdot h$$

etc.....

On recommence ensuite la série de calculs pour calculer A^2 à partir de A^1 , etc...

L'algorithme général est donc :

$$(X)^n = (X)^{n-1} + (d(X)/dt)^{n-1} \cdot h$$

Pour effectuer une intégration numérique, on doit encore fixer un nombre maximum d'itérations (correspondant à un temps maximum) et veiller à ce que le pas d'intégration ne soit ni trop grand (dans ce cas les calculs seraient faux) ni trop petit (alors, le nombre d'itérations pour atteindre un taux d'avancement raisonnable serait prohibitif).

Méthode de Runge Kutta.

Un peu plus complexe, cette méthode est également beaucoup plus précise et rapide.

Elle consiste à effectuer 4 calculs intermédiaires là où l'on n'en faisait un seul avec la méthode d'Euler :

On calcule A^{n+1} à partir de la relation :

$$A^{n+1} = A^n + (RA_1 + 2.RA_2 + 2.RA_3 + RA_4) / 6$$

avec si $f(A, B, \dots)$ est l'expression mathématique de $d(A) / dt$:

$$\begin{aligned} RA_1 &= h \cdot f(A^n, B^n, \dots) \\ RA_2 &= h \cdot f(A^n + RA_1/2, B^n + RB_1/2, \dots) \\ RA_3 &= h \cdot f(A^n + RA_2/2, B^n + RB_2/2, \dots) \\ RA_4 &= h \cdot f(A^n + RA_3, B^n + RB_3, \dots) \end{aligned}$$

Les paramètres $RA, RB, \dots$ s'appellent les paramètres de Runge Kutta.

Lorsque l'on a affaire à un système complexe, il faut donc calculer tous les paramètres de R K du premier ordre ($RA_1, RB_1, RC_1, \dots$) avant de passer au calcul des paramètres du second ordre, puis ceux du troisième, etc...

La programmation est donc un peu plus complexe, mais le calcul beaucoup plus rapide (ou plus précis) comme on peut s'en rendre compte en comparant les performances des méthodes d'Euler et de R K avec le même pas d'intégration (ici $h = 0,5$)

Comparaison de méthodes d'intégration et détermination du pas optimal.

Étudions la cinétique de la réaction d'ordre $n = 1$ ou 2 : $A \rightarrow B$ de constante de vitesse k avec une concentration initiale de A égale à A_0 .

Les solutions analytiques rigoureuses sont connues, ce qui doit permettre de vérifier la validité des méthodes numériques utilisées.

Résolution avec Excel

Programmons la résolution avec les méthodes de EULER et de RUNGE-KUTTA décrites ci-dessus.

A gauche de la feuille, on place un tableau de 2 colonnes et d'autant de lignes que de grandeurs ne dépendant pas du temps (A_0 , k , pas de calcul, n ...).

A droite, on crée un tableau des grandeurs qui dépendent du temps en commençant par les noms des variables sur la 1^{ère} ligne de la feuille :

t (temps), A_a (solution analytique de A), A_e (solution de EULER), A_k (solution de Runge Kutta).

La solution pour B étant dans tous les cas triviale n'est pas calculée.

On ajoute :

- 2 colonnes notées "Ee" et "Erk" prévues pour calculer les erreurs des méthodes numériques.
- 4 colonnes $RA1$, $RA2$, $RA3$ et $RA4$ pour le calcul des paramètres de Runge Kutta.

Comme premières valeurs d'étude, on prendra : $A_0 = 1$, $k = 1$, pas = 0,01 et $n = 1$. Le temps est incrémenté du pas en partant de 0.

Pour les colonnes, sur la 1^{ère} (ou la 2^{nde}) ligne de calcul :

1. on entre les 2 solutions analytiques A_a avec une condition sur n .
2. la solution de Euler : $A_{e(i)} = A_{e(i-1)} + \text{pas} \cdot (-k \cdot (A_{e(i-1)})^n)$ où i est l'indice de ligne.
3. la solution de Runge Kutta : $A_{k(i)} = A_{k(i-1)} + (RA1 + 2 \cdot RA2 + 2 \cdot RA3 + RA4) / 6$
4. les formules de calcul des coefficients de Runge Kutta RA pour l'espèce A :

$$RA1_{(i)} = \text{pas} \cdot (-k \cdot A_{(i-1)}^n)$$

$$RA2_{(i)} = \text{pas} \cdot (-k \cdot (A_{(i-1)} + RA1_{(i)}/2)^n)$$

$$RA3_{(i)} = \text{pas} \cdot (-k \cdot (A_{(i-1)} + RA2_{(i)}/2)^n) \text{ et}$$

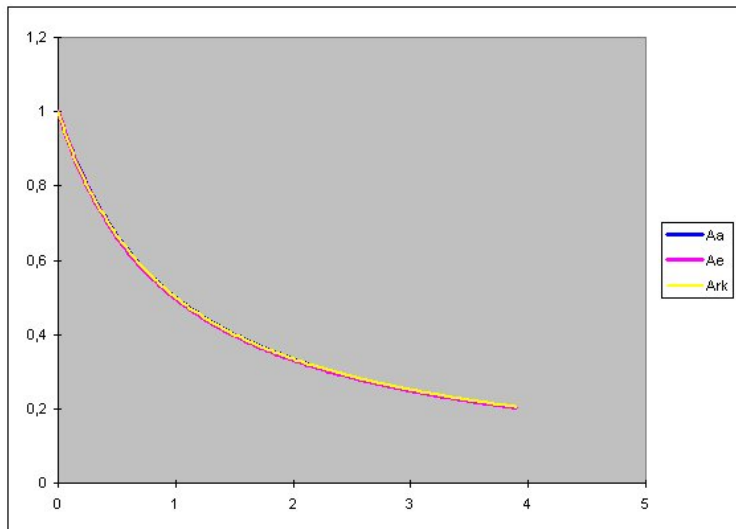
$$RA4_{(i)} = \text{pas} \cdot (-k \cdot (A_{(i-1)} + RA3_{(i)})^n)$$

On recopie l'ensemble des formules vers le bas sur environ 200 lignes, puis on trace le graphe de A_a , A_e et A_k en fonction du temps sur une même feuille graphique.

Choix d'un pas optimal

Pour apprécier l'effet d'une modification du pas de calcul, on crée, sur la feuille graphique, un compteur associé au pas.

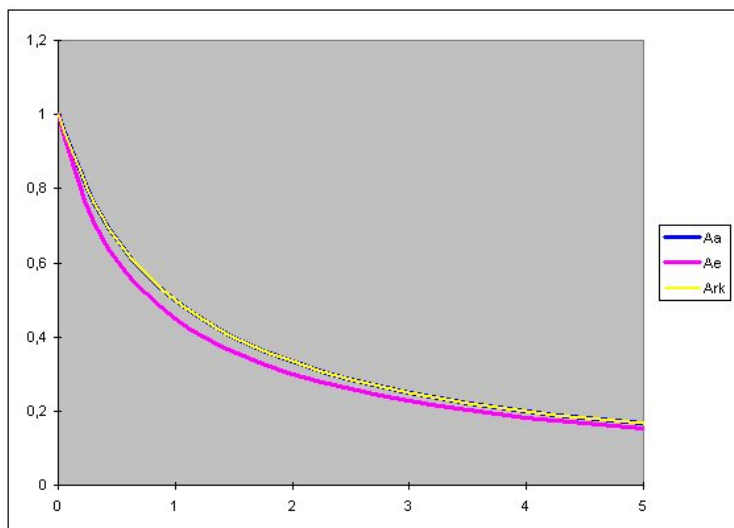
Faisons varier le pas et comparons les 2 méthodes d'intégration pour $n = 1$ et 2.



pas
0,02

Ici, pour $n = 2$, on ne remarque visuellement aucune différence entre les 3 courbes lorsque le pas d'intégration vaut 0,02.

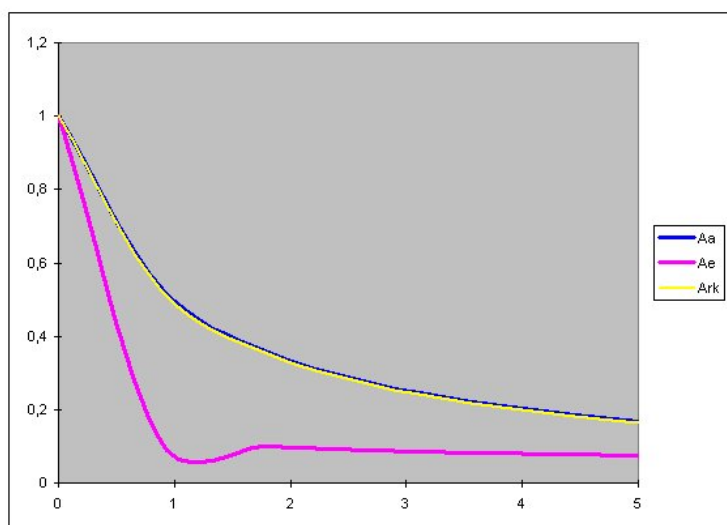
Les calculs semblent donc corrects avec les deux méthodes.



pas
0,25

Lorsque le pas d'intégration passe à 0,25, la courbe calculée par la méthode d'Euler se détache nettement des deux autres.

Ce pas d'intégration est donc trop élevé pour que les calculs soient exacts avec Euler.



pas
0,89

Avec un pas de 0,89, on commence à distinguer une légère différence visuelle entre les calculs effectués par la méthode de Runge Kutta et la courbe analytique exacte.

Les résultats avec Euler sont à présent scandaleusement faux.

Pour mieux apprécier l'influence du pas d'intégration calculons l'ordre de grandeur de l'erreur pour les 2 méthodes d'intégration :

1. dans les colonnes Ee et Erk, on entre les formules : $|(A_e - A_a) / A_0|$ et $|(A_{rk} - A_a) / A_0|$ qui évaluent numériquement ce que l'on a observé en faisant varier le pas d'intégration. (valeur absolue : fonction ABS()). Affichons les résultats en utilisant le format 'pourcentage'.
2. Calculons les erreurs maximales maxEe et maxErk (fonction MAX) de Ee et Erk.
3. A l'aide de l'"outil" "valeur cible", déterminons la valeur de "_100pas" et donc du pas telle que maxEe ou maxErk soient égales à une valeur que l'on se fixera à 0,5% qui donne des courbes analytiques et calculées confondues.
4. Créons 2 macros et les 2 boutons associés qui réalisent les 2 opérations précédentes. (initialisez le pas à 0,01 soit _100pas = 1)

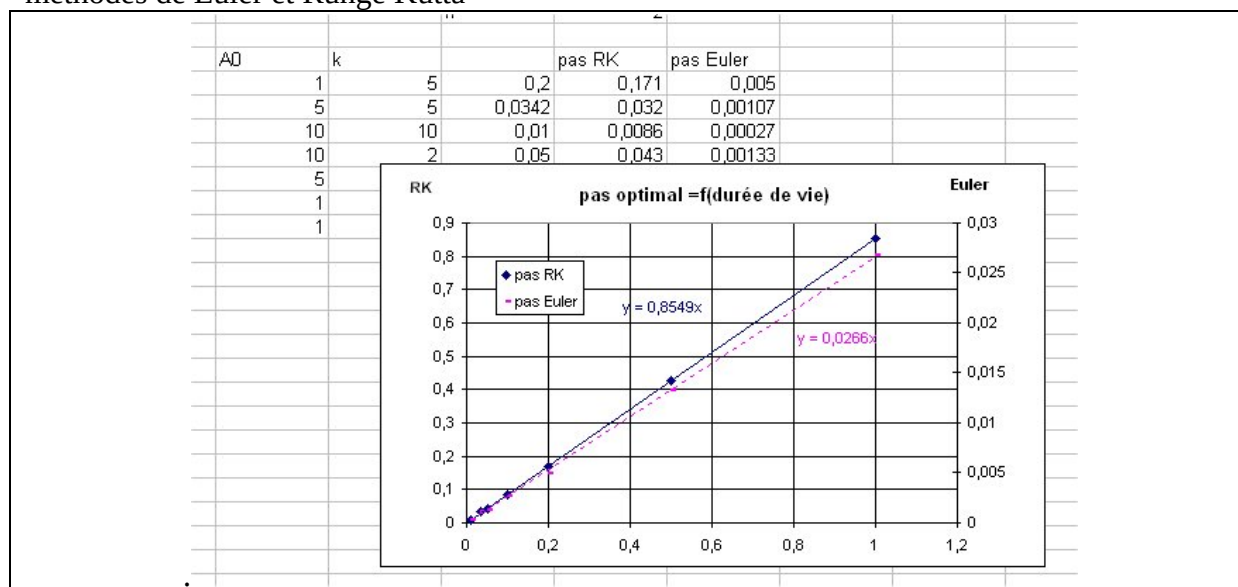
Influence de k et A0 sur le pas optimal suivant l'ordre de réaction

Pour chaque valeur de l'ordre de réaction, faisons varier k (égale à 3, 6 et 9 s⁻¹) et A₀ (égale à 3, 6 et 9 mol.L⁻¹) et notons par écrit les valeurs des pas d'intégration optimaux correspondants. Vérifions que la valeur de A₀ n'influe pas sur le pas de calcul optimal si l'ordre est égal à 1. Sur une nouvelle feuille créons un tableau regroupant toutes les valeurs que vous venez de noter.

Sur un nouveau graphique, on constate que le pas d'intégration optimal varie linéairement (courbe de tendance) en fonction de A₀ / (k.A₀ⁿ) qui est le rapport de la concentration initiale de A sur sa vitesse de destruction.

En cinétique chimique, cette grandeur s'appelle la **durée de vie d'une espèce** et il est logique que plus la durée de vie d'une espèce est courte et plus le pas d'intégration doit être faible. Il est à noter que la durée de vie se comporte de la même manière que le temps de demi réaction par rapport aux conditions initiales suivant l'ordre de réaction.

Inscrivons sur la feuille de calcul les expressions des pas d'intégration optimaux pour les méthodes de Euler et Runge Kutta



On constate la linéarité de la variation du pas optimal en fonction de la durée de vie ; le calcul a priori de cette durée de vie va permettre de choisir un pas d'intégration adapté à la méthode et au système à résoudre.

Etude d'un mécanisme réactionnel

Soit par exemple le mécanisme de réactions élémentaires :

1. $A \rightarrow 2 B$ k_1
2. $A + B \rightarrow C$ k_2
3. $B \rightarrow C$ k_3

Conditions initiales : $A_0 = 1$ et $B_0 = C_0 = 0$
 $k_1 = 5$, $k_2 = 50$ et $k_3 = 5$

Résolution

Dans une nouvelle feuille de calcul, résolvons ce système par la méthode d'EULER².

Dans la mise en équation du problème et donc dans le tableau que nous allons créer, on séparera :

1. au temps considéré, le calcul des vitesses des 3 réactions v_1 , v_2 et v_3
2. sur la même ligne, le calcul des vitesses des 3 espèces v_A , v_B et v_C fonctions des vitesses de réaction
3. le calcul des concentrations des espèces fonctions de leur vitesse comme indiqué dans l'équation d'Euler. : $A_{(i)} = A_{(i-1)} + \text{pas} \cdot v_{A,i-1}$

Choix d'un pas d'intégration variable

Si l'on considère les résultats obtenus dans la première partie, il apparaît que toute espèce ayant une vitesse de disparition non nulle possède sa propre durée de vie et que le pas d'intégration optimal doit être choisi par rapport à l'espèce la plus labile.

D'autre part, on peut considérer que chaque calcul à un temps donné est réalisé par rapport à un nouvel état initial correspondant au pas de temps précédent. Il peut donc paraître judicieux d'adapter le pas d'intégration à chaque ligne de calcul.

En conséquence, on crée une colonne supplémentaire "pas" à gauche de la colonne des temps. Compte tenu de ce qui précède le calcul de chaque pas de temps se fera par la formule :

$$= \lambda \times \text{MIN (durées de vie des espèces réactives A et B)}.$$

λ est le coefficient de proportionnalité (ou une valeur légèrement inférieure), entre le pas optimal et la durée de vie, trouvé en première partie pour la méthode de EULER. Les durées de vie des espèces doivent être calculées avec les concentrations des espèces au temps précédent. La vitesse de destruction d'une espèce est égale à la somme de toutes les vitesses des réactions où l'espèce est réactive, affectées du coefficient stoechiométrique de l'espèce.

On montre que : $\tau_A = 1 / (k_1 + k_2 [B])$ pour l'espèce A et $\tau_B = 1 / (k_2 [A] + k_3)$ pour l'espèce B.

² L'utilisation de la méthode de Runge Kutta serait préférable mais elle conduit à définir des expressions beaucoup trop complexes par rapport à la durée du TP.

Ex. : $RB2_{(i)} = \text{pas} (2k_1 ([A]_{(i-1)} + RA1_{(i)} / 2) - k_2 ([A]_{(i-1)} + RA1_{(i)} / 2) \cdot ([B]_{(i-1)} + RB1_{(i)} / 2) - k_3 ([B]_{(i-1)} + RB1_{(i)} / 2))$

Présentation de la feuille de calcul

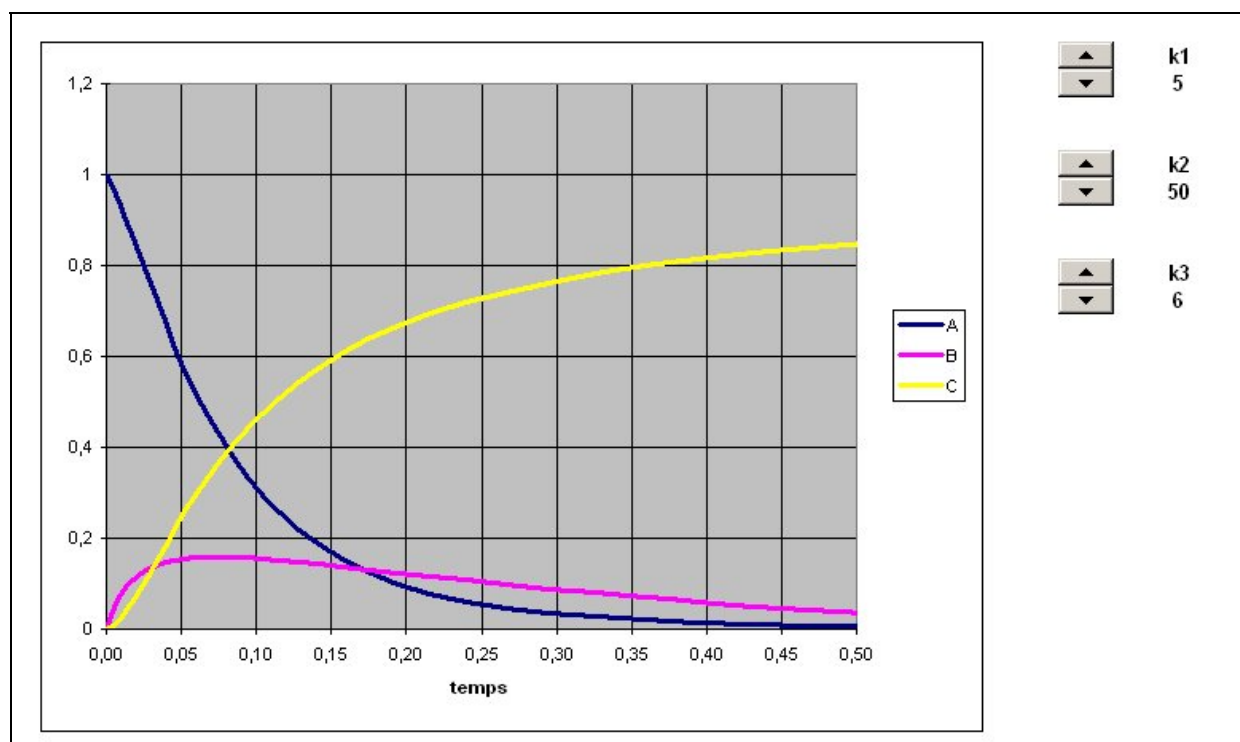
Les paramètres (k_i) et les concentrations initiales sont placés à gauche de la feuille de calcul. Toutes les grandeurs variant avec le temps sont placées dans un tableau commençant à la première ligne de la feuille de calcul.

Ce tableau comporte les données suivantes :

- le temps
- le pas de temps (variable)
- les pas de temps relatifs à chacune des espèces réactives (A et B)
- Les concentrations de A, B et C
- Les vitesses de A, B et C
- Les vitesses des réactions 1, 2 et 3

Présentation des résultats sous forme de graphiques (feuilles graphiques)

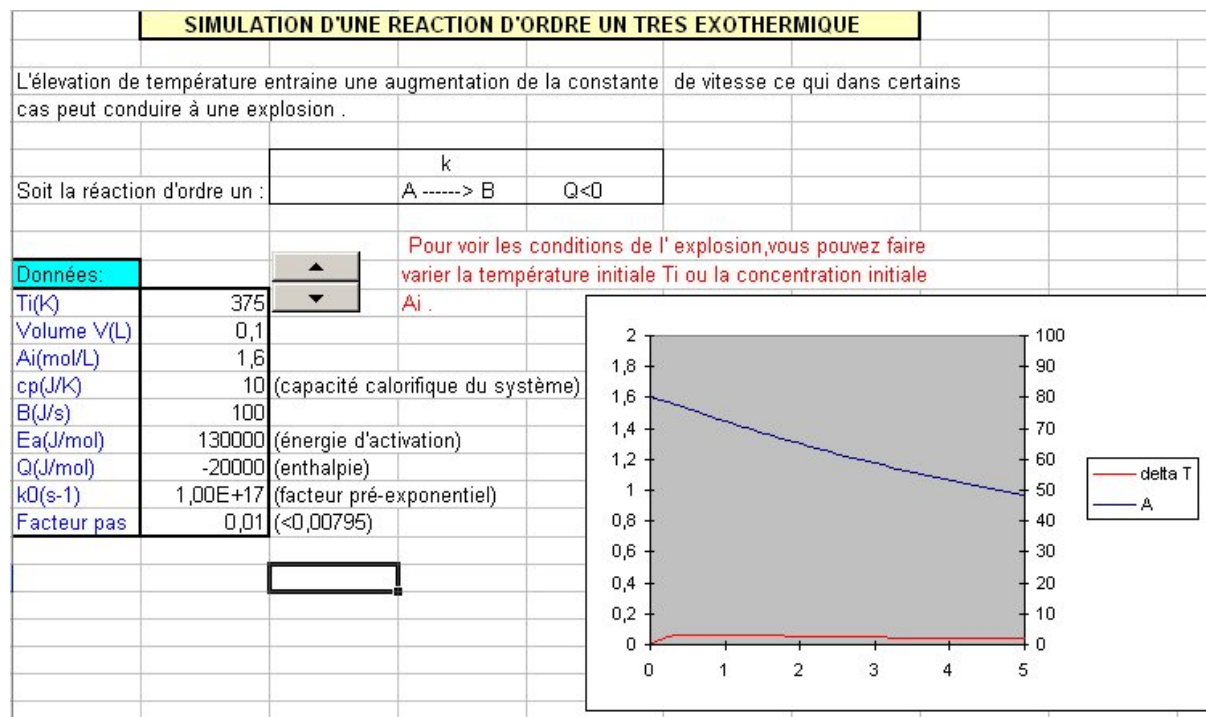
On présente ci-dessous un graphe de l'évolution des concentrations de A, B et C en fonction du temps. On y fait varier les constantes de vitesse à l'aide de compteurs.



On peut réaliser avec Excel des simulations particulièrement performantes, comme des mécanismes de réactions oscillantes ou des réactions explosives exothermiques. On peut aussi comparer les calculs avec diverses approximations (EQS, étape la plus lente...) et les résultats d'intégration numérique sans approximation.

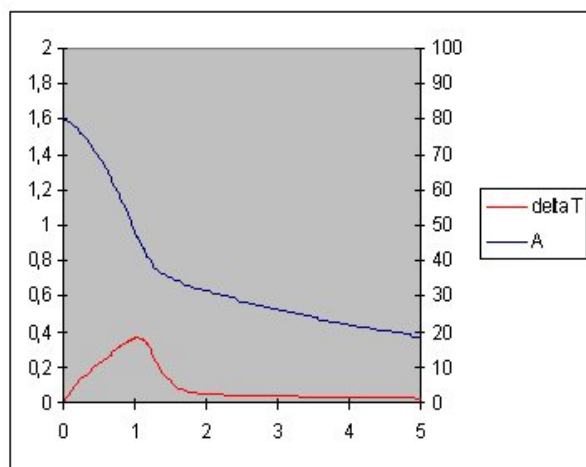
A titre d'exemple un projet d'étudiants de Maîtrise ès Sciences sur

les réactions explosives :

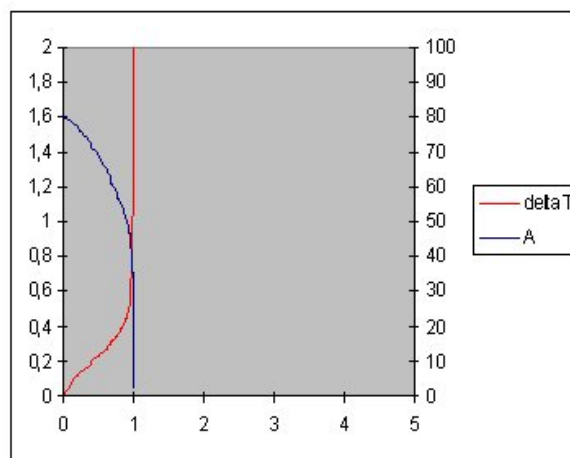


On suit en fonction du temps l'évolution de la concentration du réactif et de la température. Lorsque la température initiale est de 375 K l'élévation de T est inférieure à 2°K (échelle de droite). Par contre, à une température initiale de 380,9 K la forme de la courbe de consommation de A devient sigmoïde et une explosion se produit à 381 K.

A 380,9 K



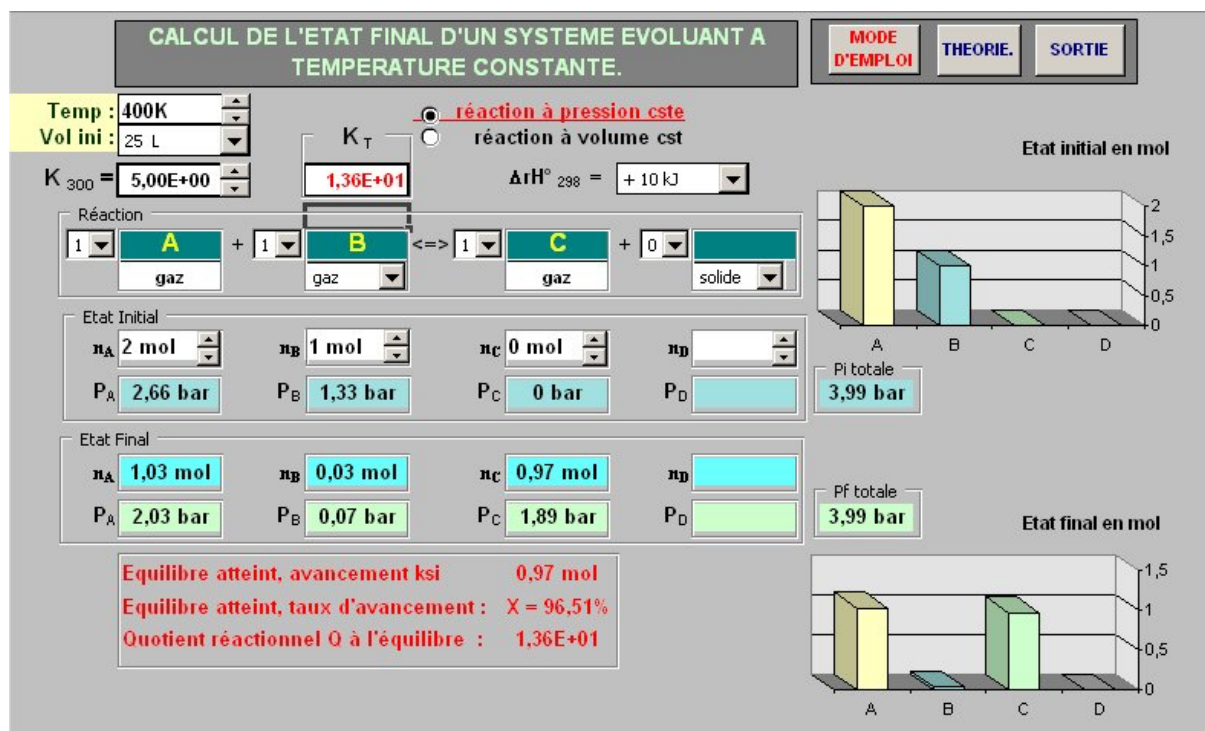
A 381 K



5° Quelques exemples en Thermodynamique.

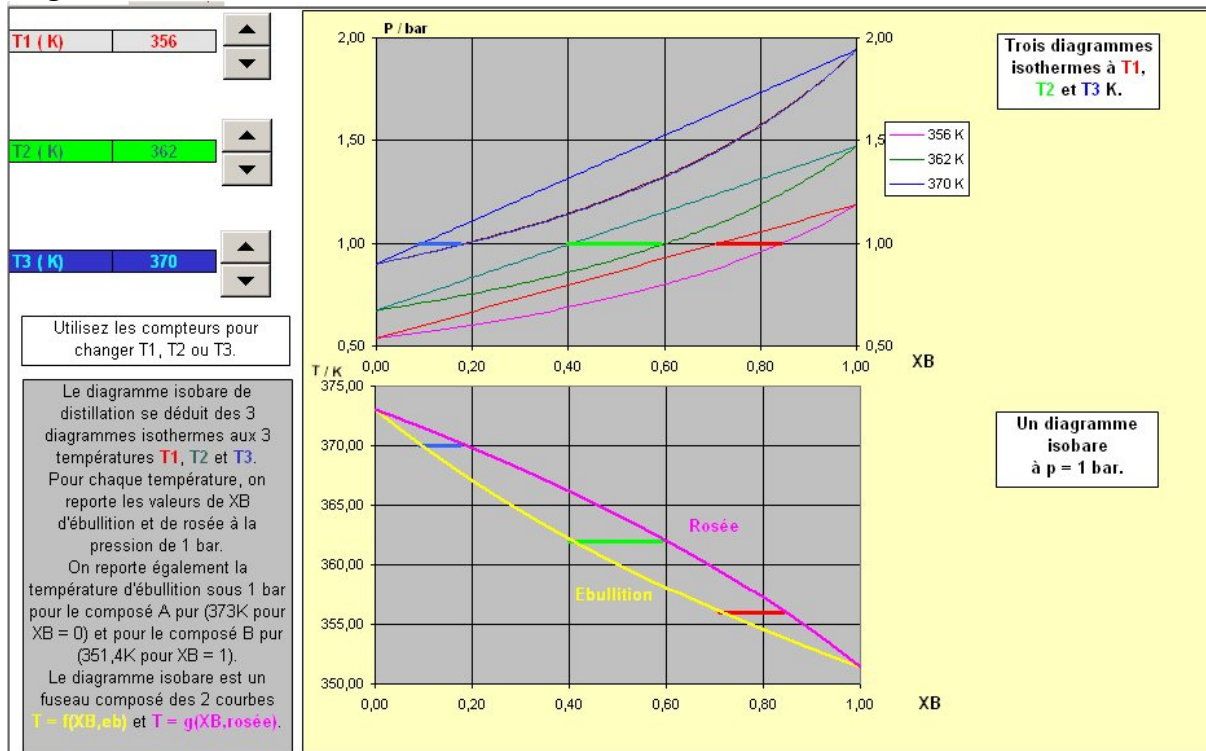
Etude d'un équilibre chimique quelconque :

Ce simulateur permet de calculer l'état final de n'importe quelle réaction chimique connaissant l'état initial. Il peut servir d'outil exploratoire des lois fondamentales relatives aux équilibres...



Distillation et rectification d'un mélange idéal

On peut envisager une présentation "pédagogique" de la distillation partant de la loi de Clapeyron et de la loi de Raoult. On passe ainsi des courbes de tension de vapeur des corps purs en fonction de la température, au diagramme d'ébullition isotherme pour un mélange idéal. La présentation de plusieurs diagrammes isothermes permet ensuite de passer au diagramme isobare,



puis à la détermination de la composition du distillat en fonction du nombre de plateaux théoriques d'une colonne et enfin à la rectification.

