

VI.5 Réaction de Bazsa et Lengyel



SA - EXERCICE 21

REACTION DE BAZSA ET LENGYEL

Programme : [Télécharger BLcube.cpp](#) (aucune difficulté)

Fichier expérimental mode *multi* : [Télécharger BLcube.exp](#)

Fichier des concentrations initiales (8 expériences) et des paramètres de Bazsa et Lengyel :

[Télécharger BLcube_departBL.sac](#)

Fichier des concentrations initiales et des paramètres réajustés sur les 8 expériences :

[Télécharger BLcube.sac](#)

Les fichiers .sac vous sont toujours donnés dans les exercices, afin que vous ayez tout ce qu'il faut pour que cela fonctionne. Mais il va de soi que ce sera à vous de les construire dans vos problèmes. La méthode pour cela vous a été indiquée dans l'[exercice 1](#).

Dans le cas de fichiers .sac multi-expériences, lorsqu'il y a beaucoup de variables comme ici (64), il est plus facile d'utiliser un éditeur et de faire des copier-coller à partir d'un bloc correspondant à une expérience. Ne pas oublier de rectifier le nouveau nombre de variables. ATTENTION : la structure et le format de ce fichier doivent être respectés à la lettre. Il ne reste plus ensuite qu'à donner les bonnes concentrations initiales pour chaque expérience, ce qui peut se faire plus facilement par la méthode habituelle depuis Sa, onglet *Variables*. Exemple :

```
Nom_syst: BLcube
paramètres_du_système: 7
k1_____ 1.3500e-02 f 0.0e+00 0.0e+00
k2_____ 7.7000e+07 f 0.0e+00 0.0e+00
k3_____ 3.9700e+04 f 0.0e+00 0.0e+00
k4_____ 2.7500e+01 f 0.0e+00 0.0e+00
l_traj_opt 1.0000e+00 f 0.0e+00 0.0e+00
eps_FeII__ 1.2000e+04 f 0.0e+00 0.0e+00
eps_FeIII_ 1.0000e+02 f 0.0e+00 0.0e+00
Précision: 1.00e-02
Min_f(): 1.00e-06
Nombre_de_variables: 64 (rectifier)
intégrer_à_partir_de: 0
post_à_partir_de: 0
Valeurs_initiales:
H+_____ 1.9000e+00 f 0.0e+00 0.0e+00
```

```

NO3-_____ 1.9000e+00 f 0.0e+00 0.0e+00
HNO2_____ 3.6000e-06 f 0.0e+00 0.0e+00
NO2_____ 0.0000e+00 f 0.0e+00 0.0e+00 (copier ce bloc)
H2O_____ 0.0000e+00 f 0.0e+00 0.0e+00
[Fe]++_____ 1.7000e-04 f 0.0e+00 0.0e+00
[Fe]+++_____ 0.0000e+00 f 0.0e+00 0.0e+00
abs_1_____ 0.0000e+00 f 0.0e+00 0.0e+00
H+_____ 1.9000e+00 f 0.0e+00 0.0e+00
NO3-_____ 1.9000e+00 f 0.0e+00 0.0e+00
HNO2_____ 3.6000e-06 f 0.0e+00 0.0e+00
NO2_____ 0.0000e+00 f 0.0e+00 0.0e+00 (coller 7 fois)
H2O_____ 0.0000e+00 f 0.0e+00 0.0e+00
[Fe]++_____ 1.7000e-04 f 0.0e+00 0.0e+00
[Fe]+++_____ 0.0000e+00 f 0.0e+00 0.0e+00
abs_2_____ 0.0000e-01 f 0.0e+00 0.0e+00 (indiquer ensuite un numéro comme
"abs_2" pour s'y retrouver)
.....
.....
x0: 0.00e+00
xf: 4.00e+02
hout: 5.00e+00
h0: 1.00e-01
tol: 5.00e-03
variables_observées: 8
liste_de_leurs_numéros: 7 15 23 31 39 47 55 63
Contraintes: non
Var_indep: Time_____

```

A - Essayez de trouver manuellement des paramètres de départ. Pour cela, travaillez d'abord avec une seule expérience.

Pour travailler avec une seule expérience (obligatoirement la première), vous pouvez, après avoir chargé le fichier de 8 expériences, *BLcube.exp*, mettre manuellement *n_{exp}* à 1 (onglet *Données exp.*) et ne cocher que la case *obs* de *abs_1* (onglet *Variables*). Vous pourrez ensuite revenir à 8 expériences sans avoir à recharger *BLcube.exp*.

Si vous préférez, vous pouvez aussi constituer à partir de ce fichier un nouveau fichier (*multi* ou *standard*) ne contenant qu'une expérience.

Vous vous rendrez compte que ce n'est pas chose facile avec un tel modèle, si l'on fait totalement abstraction des valeurs connues.

B - Faites l'ajustement sur les 8 expériences en utilisant les paramètres de départ du fichier *BLcube depart2.sac*. Ajustez les 4 constantes de vitesse et $\epsilon^{508}_{[Fe]^{3+}}$.

Il sera sans doute nécessaire, et en tout cas conseillé, de relancer plusieurs fois l'optimisation à partir du minimum obtenu, en modifiant l'ordre initial des paramètres, jusqu'à ce que plus rien ne bouge.

Notez les valeurs obtenues, ainsi que l'erreur résiduelle, qui doit être de l'ordre de 3×10^{-6} .

Observez les tracés des résiduels et les diagrammes de sensibilité.

Utilisez le mode *pas max. d'intégration auto*, cela diminuera sensiblement le temps de calcul.

C - Refaites exactement les mêmes choses en partant cette fois de [BLcube_depart3.sac](#).

Notez de nouveau les valeurs obtenues et l'erreur résiduelle. Tout devrait être en accord avec la [table 1](#) du cours.

D - Mêmes choses en partant de [BLcube_depart4.sac](#).

Vérifiez d'abord par une simple simulation que ce jeu de paramètres constitue visuellement un jeu de départ aussi valable que les précédents.

Ajustez. Relancez plusieurs fois l'optimisation comme précédemment.

Il est probable que vous obteniez un ajustement *visuellement correct*. Cependant, l'erreur résiduelle restera certainement cette fois autour de 3×10^{-5} , soit 10 fois plus qu'avec les jeux précédents. De plus, les tracés des résiduels montrent une répartition nettement non aléatoire. Enfin, les diagrammes de sensibilité, très dissymétriques, révèlent un défaut important d'optimisation. Des valeurs obtenues avec ces paramètres de départ sont reportées dans la [table 1bis](#), en regard des valeurs correctes. Il est assez remarquable d'ailleurs qu'elles n'en sont pas très éloignées.

Tout indique que le système est bloqué dans un **faux minimum**, ou, plus précisément, dans une "vallée". En effet, l'indétermination partielle que nous avons relevé sur les constantes k_2' et k_3 signifient que, dans le plan k_2' - k_3 , la solution n'est pas un point mais un segment de courbe, d'où l'image d'une vallée, dont la pente serait très faible. Noter que les valeurs obtenues pour k_2' et k_3 sont en dehors de la fourchette donnée dans le cours. Quant aux valeurs de k_1 et k_4 , elles sont très voisines de leur vraie valeur, mais toutefois significativement différentes.

Table 1bis				
	$k_1 /$ $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_2' /$ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_3 /$ $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_4 /$ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
faux minimum	1.26×10^{-2}	2.3×10^7	2.26×10^4	28.2
minimum	1.35×10^{-2}	(4.5 à $12.5) \times 10^7$	(3 à 5) $\times 10^4$	27.5
		$k_3^2 / k_2' \approx 20 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3$		

La présence de vallées dans le "paysage" des paramètres est une des difficultés que rencontre l'optimisation. Celle-ci devient d'autant plus difficile que la vallée est, de plus, sinueuse.