

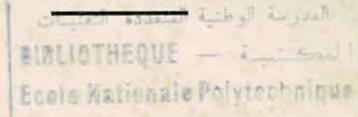
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

12/90

وزارة التعليم و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

Tex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

IDENTIFICATION NUMERIQUE
DES
PARAMETRES CINETIQUES DES MODELES
NON - LINEAIRES

Proposé par :

Mr. A. CIESLAK

Etudié par :

Mr. R. HENDA

Dirigé par :

Mr. A. CIESLAK

PROMOTION

JUIN 1990

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE



PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**IDENTIFICATION NUMERIQUE
DES
PARAMETRES CINETIQUES DES MODELES
NON - LINEAIRES**

Proposé par :
Mr. A. CIESLAK

Etudié par :
Mr. R. HENDA

Dirigé par :
Mr. A. CIESLAK

PROMOTION
JUIN 1990

وزارة التعليم العالي
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ministere de l'enseignement superieur
Ecole nationale polytechnique
Département de génie-chimique
دائرة الهندسة الكيميائية
Promoteur : Andrzej Cieslak
الموجه: اندرجاي سيسلاك
Elève ingénieur: Redhouane Henda
الطالب المهندس ردهوان هندون

المكتبة
BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

الموضوع: تعيين حسابي لمميزات الحركية الكيميائية
للمناذج الغير خطية.

الملخص: يستهدف هذا المشروع الى ايجاد نماذج التري
المماثلة و اعداد برنامج معلوماتي للطريقة
الحسابية المثلث سمبلكس وذلك لحساب
مميزات الحركية الكيميائية للمناذج الغير خطية.

Sujet: Identification numérique des paramètres
cinétiques des modèles non-linéaires.

Resumé: Notre projet a pour objet de trouver des modèles
hydrauliques analogiques et d'élaborer un
logiciel de la méthode numérique d'opti-
misation du simplex permettant le calcul
des paramètres cinétiques des modèles
non-linéaires.

Subject: Numerical identification of kinetic parameters
of non-linear models.

Abstract: The object of this thesis is to find analogical
hydraulic models and to elaborate a programm
of the numerical simplex method of optimization
to allow the calculation of kinetic parameters
of non-linear models.

Remerciements

Il m'est agréable d'exprimer ici ma profonde reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidé à ce que le présent mémoire soit élaboré.

Je tiens particulièrement à remercier

- Monsieur A. CIESLAK qui m'a guidé pendant toute la période qu'a pris ce mémoire pour se réaliser.*
- Le personnel du Centre de Calcul.*
- Tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.*

Enfin tous ceux qui m'ont encouragé de près ou de loin trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance.

Dedicates

C'est :

- *A ma chère mère*
- *A mon Cher père*
- *A toutes mes soeurs*
- *Et à tous ceux qui croient qu'il n'y a
de Dieu que Dieu et que Mohammed
est l'envoyé de Dieu.*

Que je dédie ce travail.

Sommaire

	Page
- INTRODUCTION.....	1
- NOTATION.....	3
CHAPITRE I. : = CINETIQUE CHIMIQUE.	
I.1. Généralités sur l'étude cinétique.....	5
I.2. Objet de la cinétique chimique..	7
I.2.1. Définition de la vitesse d'une réaction homogène dans un réacteur fermé.....	11
I.2.2. Vitesse d'une réaction chimique isolée.....	12
I.2.3. Vitesse d'une réaction chimique non isolée.....	13
I.2.4. Détermination des paramètres cinétiques	
a- Méthode différentielle.....	14
b- Méthode intégrale.....	15
CHAPITRE II. : - SIMULATION HYDRAULIQUE.....	17
CHAPITRE III. : - CHOIX ET CONCEPTION DES MODELES HYDRAULIQUE NON - LINEAIRES	
Introduction.....	18
III.1. Modèle cinétique d'une réaction irréversible d'ordre zéro.....	18
III.2. Modèle cinétique d'une réaction irréversible d'ordre deux.....	21

CHAPITRE IV.	: - METHODE D'OPTIMISATION POUR L'IDENTIFICATION DES PARA- -METRES CINETIQUES	
IV.1.	Principe de la recherche.....	23
IV.2.	Algorithme de la méthode du Simplex à deux dimensions.....	24
IV.3.	Organigramme de la méthode du Simplex.....	29
CHAPITRE V.	: - ETUDE EXPERIMENTALE DES MODELES HYDRAULIQUES ANALOGIQUES	
V.1.a.	Schéma de l'installation simu- -lant la réaction irréversible d'ordre zéro.....	30
V.1.b.	Schéma de l'installation simu- -lant la réaction irréversible d'ordre deux.....	32
V.2.	Mode opératoire.....	34
V.3.	Tableaux des données expéri- -mentales (transformées pour le besoin des modèles) et calculs..	35
CHAPITRE VI.	: - ELABORATION DES RESULTATS	
VI.1.	Analyse préliminaire des mo- -dèles.....	36
VI.2.	Analyse statistique des popu- -lations de données expérien- -tales.	
VI.2.1.	Principe.....	47
VI.2.2.	Application.....	48
VI.3.	Identification des paramètres cinétiques par la méthode d'opti- -misation numérique.....	52
VI.3.1.	Application.....	52
VI.3.2.	Calculs numériques et résultats...	55

	<i>Page</i>
CONCLUSION.....	59
ANNEXE.....	60

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

introduction

La conception d'un réacteur chimique nécessite une description quantitative de son comportement, c'est à dire un modèle mathématique et notamment les lois de vitesse.

L'élaboration des lois de vitesse sert à un ingénieur pour concevoir, transposer, extrapoler, optimiser ou contrôler un réacteur chimique industriel.

L'étude cinétique se fait en deux étapes :

1 ère étape : - Réalisation des essais.

2 ème étape : - Élaboration des résultats.

Le but des essais est d'obtenir des données permettant de mettre au point un tel modèle. Or, il s'avère que cette étape est souvent très difficile et coûteuse, c'est pour cette raison là qu'il est pratique en sens didactique de faire une étude analogique dite : Simulation, afin de parvenir à accéder aux résultats expérimentaux.

Les développements récents de la cinétique ont continué à résulter du progrès des méthodes expérimentales ou des connaissances théoriques, mais également au recours à l'informatique. Comme dans d'autres domaines, l'ordinateur est utilisé en cinétique pour le traitement des données et des modèles, il permet notamment d'effectuer le traitement de modèles cinétiques d'une complexité assez grande. C'est pourquoi lorsqu'on est en présence de tels cas, il est plus commode de recourir aux méthodes numériques pour l'identification des paramètres caractéristiques de ces modèles.

Partant de ces idées, nous nous sommes fixés pour but d'identifier les paramètres caractéristiques de deux exemples de modèles cinétiques par un programme élaboré à cet effet.

Notation

<u>SYMBOL</u>	<u>DESIGNATION</u>	<u>UNIT</u>
A	Facteur de fréquence	(1/s)
a	Longueur du côté du Simplex	
C	Concentration	(mol/m ³)
d	Diamètre du capillaire	(m)
E	Énergie d'activation	(J/mol)
F	Fonction de critère	
g	Constante de la gravitation universelle	(m/s ²)
h	Coordonnée (hauteur)	(m)
K	Constante de vitesse	(1/s)
L	Longueur du capillaire	(m)
N	Nombre d'observations	
n	Nombre de mole, Dimension du Simplex	
R	Constante des gaz parfaits	(J/K. mol)
r	Vitesse d'une réaction	(mol/m ³ .s)
T	Température absolue	(K)
t	Temps	(s)
V	Volume réactionnel	(m ³)
X	Coordonnée	(m)
x	Coordonnée	
y	Valeur de la fonction du critère	
α	Angle (rad), constante	
β	Niveau de probabilité	
δ	Coordonnée	(m)

<u>SYMBOLE</u>	<u>DESIGNATION</u>	<u>UNITE</u>
η	Ordre de réaction	
μ	Coefficient de viscosité dynamique	(Kg/m.s)
ν	Coefficient stoechiométrique	
ξ	Incrément	
ρ	Masse volumique	(Kg/m ³)
σ	Variance	

INDICES :

i	Relatif à une espèce chimique
j	Relatif à une réaction
p	Relatif à une observation.

**Partie
Theorique**

Chapitre
-I-
Cinetique
Chimique

9. 1 GENERALITE SUR L'ETUDE CINETIQUE :

Le Génie-Chimique s'intéresse à l'aspect pratique de la vitesse des processus qui le concernent pour le besoin de la conception technologique en sens détaillé (en particulier le dimensionnement des appareillages). Une grandeur telle que la vitesse d'un processus dépend des conditions opératoires dans un appareil (débit d'écoulement, température, concentration, surface de contact entre phases, etc.). Dans un appareil, on peut imaginer une non uniformité des conditions opératoires, ce qui conduit à des valeurs locales ou instantanées de la vitesse.

La vitesse d'un processus intervient au niveau des bilans de conservation de matière, de chaleur et de quantité de mouvement, sa détermination expérimentale se base sur la conception et la résolution de ces équations de bilan.

Pour que la résolution des équations de bilan soit relativement simple à traiter, on engage des conditions opératoires, qui permettent d'uniformiser la vitesse dans tout l'espace opératoire (les problèmes locaux sont alors éliminés), en même temps, on s'intéresse à la dépendance qualitative et quantitative de la vitesse des conditions opératoires, et ce, pour pouvoir interpoler et extrapoler les résultats expérimentaux. On cherche alors une expression mathématique qui peut être nommée : La loi de vitesse.

Il s'agit par conséquent de proposer la formule générale de l'expression de vitesse et d'identifier ensuite ses paramètres à partir des expériences.

Très souvent, on a à caractériser du point de vue de la vitesse, un processus complexe où il y a plusieurs phénomènes physicochimiques, c'est le cas d'une réaction chimique hétérogène.

Là, on a une vitesse globale déterminée par les processus physiques (diffusion) et les processus proprement dits de la réaction intervenant en même temps. La vitesse globale dépend alors d'une certaine résistance de chacun de ces processus individuels.

L'étude cinétique des processus complexes exige un engagement spécial qui veut qu'on se base sur le rôle limitant d'un seul processus individuel, sinon, l'expression de la vitesse serait peu représentative et pratiquement inutile pour l'interpolation et l'extrapolation. Il faut dans ce cas poser l'hypothèse globale basée sur les liaisons entre les étapes individuelles, mais cette hypothèse n'est effective que pour les processus décrits par la cinétique linéaire.

Le cas de la cinétique des réactions homogènes est moins difficile à étudier, néanmoins, il faut respecter les règles du travail qui peuvent garantir l'uniformité des propriétés physicochimiques et l'élimination de l'aspect diffusionnel qui peut être gênant.

Vu la grande importance de la cinétique chimique, nous nous sommes proposés de lui consacrer une bonne partie de la théorie.

1.2 OBJET DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE :

La cinétique chimique est une discipline physico-chimique qui étudie à la fois le mécanisme et la vitesse par lesquels, une espèce chimique est convertie en une autre.

L'étude cinétique est apparue pour continuer l'étude thermodynamique qui permet de savoir si dans certaines conditions un système initial donné est susceptible d'évoluer vers un état final. C'est à dire si une réaction chimique est thermodynamiquement possible mais la thermodynamique chimique ne peut en aucun cas prédire la vitesse de cette réaction et donc le facteur vitesse lui échappe. C'est à ce moment là que la cinétique chimique apparaît pour combler cette lacune, et s'intéresse pour cela à l'étude de la vitesse des transformations chimiques et ce, après avoir analysé leurs mécanismes car la loi de vitesse en découle, et à l'étude des différents facteurs qui influent sur cette vitesse.

L'équation de vitesse décrit la vitesse de la réaction en fonction des concentrations et de la température, en d'autres termes, la cinétique chimique cherche à trouver cette équation en fonction de ces facteurs :

$$r = f(c_A, c_B, \dots, T)$$

Or, la théorie des mécanismes réactionnels ainsi que l'étude expérimentale de nombreuses réactions montrent que les vitesses des réactions sont des fonctions puissances des concentrations et exponentielles de la température soit :

$$\begin{cases} r_j = K_j \prod_{i=1}^s C_i^{\eta_{ij}} \\ K_j = A_j \exp(-E_j/RT) \end{cases} \quad j = 1, \dots, R$$

L'étude de la cinétique chimique se fait en considérant une certaine homogénéité des propriétés du mélange réactionnel dans le réacteur. Ces propriétés (concentration, température, etc.) sont uniformément répartis dans tout le réacteur. Ceci n'est en fait qu'une supposition, car en général l'uniformité des facteurs n'est pas réalisée dans le réacteur, ainsi que les phénomènes de transfert de matière et les phénomènes thermiques interviennent pour déterminer la vitesse réelle de la transformation chimique dans le réacteur industriel.

Donc pour déterminer la vitesse intrinsèque de la réaction chimique, il faut éliminer toutes les complexités introduites sous l'effet des processus physiques comme le transfert de matière et le transfert thermique, car au cas où ces phénomènes subsistent, la vitesse de la réaction observée peut être différente de la vitesse intrinsèque, et il faut aussi veiller à ce que la température et la concentration soient les mêmes en tout point du réacteur, sinon dans le cas contraire, aucun

échantillon prélevé pour les essais expérimentaux ne serait représentatif du mélange réactionnel vu le manque de l'orientation à propos de la répartition de ces facteurs dans le réacteur.

Tous ces problèmes sont simplifiés en utilisant un réacteur à petite échelle, où l'agitation parfaite est plus facile à réaliser.

L'étude de la cinétique chimique a deux aspects principaux :

- Un aspect théorique
- Un aspect pratique

Sur le plan théorique, elle nous procure tout d'abord une méthodologie de l'expérimentation et de l'interprétation des résultats expérimentaux sur la base de concepts cinétiques. Elle propose aussi des mécanismes réactionnels pour les diverses transformations chimiques. Chaque mécanisme réactionnel fait intervenir un certain nombre d'étapes ou de processus élémentaires ayant des caractéristiques chimiques, thermodynamiques et cinétiques bien définies, et c'est grâce à la supposition du mécanisme d'une réaction et des paramètres cinétiques et thermodynamiques des processus élémentaires qui le composent que nous arrivons à comprendre et à prédire l'aspect qualitatif des lois cinétiques qui décrivent la réaction. Cependant, comme toutes les autres théories, les mécanismes réactionnels sont sujets de changement chaque fois que de nouveaux concepts cinétiques sont développés.

Sur le plan pratique, la cinétique chimique permet de vérifier l'aspect qualitatif de la loi cinétique en déterminant quantitativement tous les facteurs utiles pour la conception industrielle. Toutes ces informations s'avèrent très précieuses pour les procédés industriels fondés sur la transformation chimique de la matière.

Il arrive très souvent de proposer une loi cinétique empirique lorsqu'il n'est pas possible de supposer un mécanisme réactionnel. Ce type d'expression de vitesse s'appelle : Modèle phénoménologique.

On réalise pour cela des expériences afin de déterminer la relation entre la vitesse de réaction et les concentrations et l'on obtient une équation empirique, ce modèle, après avoir fait appel aux statistiques, peut être accepté dans un certain intervalle de température et de concentration établi par les conditions des expériences malgré son caractère peu approfondi.

1.2.1 DÉFINITION DE LA VITESSE D'UNE RÉACTION HOMOGÈNE DANS UN RÉACTEUR FERMÉ ISOTHERME :

La vitesse d'une réaction homogène est définie comme étant le changement en mole (dû à la réaction) du réactif ou du produit par unité de temps et par unité de volume du mélange réactionnel.

L'établissement de la vitesse de production de l'espèce i , peut être déduit à partir de l'expression du bilan de matière suivant :

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Débit} & & \text{Débit} & & \text{Débit} & & \text{Débit} \\ \text{Entrant} & + & \text{de Production} & = & \text{Sortant} & + & \text{d'Accumula-} \\ & & & & & & \text{-tion} \end{array}$$

Les débits entrant et sortant étant nuls, d'où :

$$0 - r_i V = 0 + \frac{dn_i}{dt} \Rightarrow r_i = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (\text{I.2.1.1})$$

Vu que le terme de la dérivée change de signe, la vitesse r_i peut être positive ou négative selon qu'on considère un réactif ou un produit, de ce fait, une convention peut être énoncée à ce propos.

On définit de même une vitesse de référence r par :

$$r = -\frac{r_i}{\nu_i} \quad (\text{I.2.1.2})$$

ν_i = Coefficient stoechiométrique de l'espèce i .

Cette expression est indépendante du choix du réactif ou du produit et elle est par suite la même pour toutes les espèces chimiques impliquées dans la réaction.

1.2.2 VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE ISOLEE :

C'est à dire une réaction décrite analytiquement par une seule équation stoechiométrique qu'on écrit sous la forme :

$$\sum_{i=1}^s \nu_i A_i = 0$$

d'après l'équation (I.2.1.2), on a :

$$r = -\frac{r_1}{\nu_1} = -\frac{r_2}{\nu_2} = \dots = -\frac{r_s}{\nu_s} \quad (\text{I.2.2.1})$$

donc :

$$r_i = -\nu_i r, \quad i = 1, \dots, s. \quad (\text{I.2.2.2})$$

1.2.3 VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE NON ISOLEE :

C'est à dire une réaction qui ne peut être décrite analytiquement que par plusieurs équations stoechiométriques dont l'ensemble peut s'écrire sous la forme :

$$\sum_{i=1}^S \nu_{ij} A_i = 0 \quad j = 1, \dots, R.$$

i : indice du i^e constituant.

j : indice de la j^e réaction.

Dans une réaction non isolée, il convient de définir autant de vitesse r_j qu'il se produit simultanément de réactions R .

La vitesse algébrique r_{ij} de production du constituant i due à la j^e réaction est proportionnelle à la vitesse r_j de cette même réaction.

$$r_{ij} = -\nu_{ij} r_j \quad (\text{I.2.3.1})$$

Par sommation pour les R réactions, on obtient :

$$r_i = \sum_{j=1}^R r_{ij} = \sum_{j=1}^R (-\nu_{ij}) r_j \quad i = 1, \dots, S. \quad (\text{I.2.3.2})$$

9.2.4 DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES :

L'évaluation de l'équation de vitesse, ou en d'autres termes, la détermination des paramètres cinétiques est une tâche primordiale de la cinétique chimique. Pour cette raison, deux méthodes ont été développées, ces deux méthodes sont :

a) Méthode différentielle :

Le principe de cette méthode est de prendre les concentrations des composés i mesurées en fonction du temps et à partir de ces courbes, calculer les différentes tangentes dC_i/dt . La forme générale des expressions de la cinétique pour R réactions peut être décrite comme suit :

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = K_1 r_{11}(C) + \dots + K_j r_{1j}(C) + \dots + K_R r_{1R}(C) \\ \vdots \\ \frac{dC_i}{dt} = K_1 r_{i1}(C) + \dots + K_j r_{ij}(C) + \dots + K_R r_{iR}(C) \\ \vdots \\ \frac{dC_s}{dt} = K_1 r_{s1}(C) + \dots + K_j r_{sj}(C) + \dots + K_R r_{sR}(C) \end{cases}$$

ou S est le nombre d'espèce.

Toutes les constantes de vitesse K_j apparaissent dans des expressions linéaires, on peut donc appliquer la technique de régression linéaire pour déterminer les constantes de vitesse avec des formes arbitraires de r_{ij} . Malheureusement cette méthode ne peut être utilisée qu'avec des données très précises pour un bon calcul des dérivées dC_i/dt .

b) Méthode intégrale :

Dans cette méthode, on procède autrement: on prend les équations de base et on les intègre directement. Les équations de base s'écrivent sous la forme :

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^R k_j r_{ij}(C) \quad i = 1, \dots, S.$$

$$\text{et } r_{ij} = \nu_{ij} \prod_{i=1}^S C_i^{\eta_{ij}}.$$

L'intégration conduit à :

$$\int_{C_i(t_0)}^{C_i(t_p)} dC_i = \int_{t_0}^{t_p} \sum_{j=1}^R k_j \nu_{ij} \prod_{i=1}^S C_i^{\eta_{ij}} dt.$$

$$C_i(t_p) - C_i(t_0) = \sum_{j=1}^R \nu_{ij} k_j \int_{t_0}^{t_p} \prod_{i=1}^S C_i^{\eta_{ij}} dt.$$

Notons le premier membre de la dernière équation par Y_{ip} et le deuxième membre par \hat{Y}_{ip} .

Y_{ip} : Différence de concentration mesurée expérimentalement.

\hat{Y}_{ip} : Valeur calculée à partir de l'équation de vitesse.

Dans la méthode intégrale le critère du choix des paramètres cinétiques est la somme des carrés des différences entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir de l'équation de vitesse:

$$F(k_1, \dots, k_R; \eta_{11}, \dots, \eta_{1R}; \dots; \eta_{S1}, \dots, \eta_{SR}) = \sum_{i=1}^S \sum_{p=1}^N (Y_{ip} - \hat{Y}_{ip})^2$$

F est appelée : Fonction de critère.

N étant le nombre d'observations :

Cas d'une réaction simple du type $A \longrightarrow B$

$$C(t_p) - C(t_0) = \nu_A \cdot k \int_{t_0}^{t_p} C^\eta dt$$

$$\text{et } F(k, \eta) = \sum_{p=1}^N (Y_{ip} - \hat{Y}_{ip})^2$$

La détermination des paramètres cinétiques est telle que la fonction de critère soit minimale. Le minimum de cette fonction indique dans quelle mesure l'équation de vitesse correspond aux valeurs mesurées.

Dans notre étude, nous avons choisi la méthode intégrale et nos résultats expérimentaux ont été obtenus en utilisant une simulation hydraulique. Cette dernière a pour but essentiel de remplacer l'analyse des processus qui sont compliqués et même parfois chers par d'autres plus simples.

Chapitre
-2-
Simulation
Hydraulique

Principe :

Plusieurs phénomènes physiques sont décrits par une même équation mathématique. Cette sorte de phénomène s'appelle : Phénomène analogique. Ce type d'analogie pourra être assimilé à celui entre la conduction électrique et la conduction thermique, nous constatons que ce type d'analogie existe aussi entre le phénomène hydraulique et le phénomène dans un réacteur chimique isotherme parfaitement agité.

Si cette hypothèse est juste, nous pouvons conclure sur certaines grandeurs caractéristiques du réacteur chimique à partir des grandeurs propres à l'écoulement hydraulique. Ce type d'étude s'appelle : SIMULATION.

Chapitre

-3-

Choix

Et

Conception
Des Modeles
Analogiques
Hydrauliques
Non lineaires

INTRODUCTION :

Notre étude est la suite de celle déjà établie auparavant et qui concernait les modèles linéaires

$$(r = kC^1)$$

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à deux modèles analogiques qui décrivent deux modèles cinétiques de deux réactions dans un réacteur fermé et isotherme. Ce choix nous est préconisé par la simplicité relative des installations.

III.1 MODELE CINETIQUE D'UNE REACTION IRRVERSIBLE D'ORDRE ZERO :

Soit l'écoulement non permanent, naturel sous la force de gravité à travers un capillaire, par l'intermédiaire d'un tube de diamètre plus grand (voir FIG.V.1.a dans la partie expérimentale). Nous supposons que la perte de pression dans la partie (a) est négligeable par rapport à celle dans la partie (b).

La perte de charge pendant l'écoulement laminaire est calculée en utilisant l'équation de Poiseuille :

$$\Delta P = \frac{128 \cdot \mu \cdot L}{d^4} \cdot \dot{v}$$

\dot{v} : débit volumique du fluide.

D'autre part : $\Delta P = \rho \cdot g \cdot h$

En égalisant les deux équations, nous aurons :

$$\frac{128 \cdot \mu \cdot L}{d^4} \cdot \dot{v} = \rho \cdot g \cdot h \quad (\text{III.1.1})$$

Pour cela, il nous faut trouver une expression de \dot{v} en fonction de h .

Le débit volumique instantané s'écrit :

$$\dot{v} = - \frac{dV}{dt}$$

L'établissement de l'expression cherchée revient alors à estimer le volume en fonction de h .

Le calcul du volume est donné par l'intégrale triple suivante :

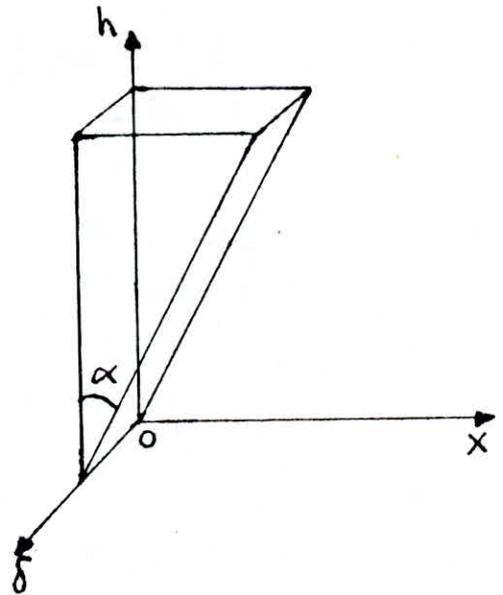
$$V = \int_0^{\delta} \int_0^x \int_0^{h(x)} d\delta \cdot dx \cdot dh$$

$$V = \int_0^{\delta} d\delta \cdot \int_0^{h(x)} dh \cdot \int_0^x dx$$

$$V = \delta \cdot \int_0^{h(x)} x \cdot dh$$

$$\text{or } \operatorname{tg} \alpha = \frac{x}{h} \Rightarrow x = h \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

$$\text{d'où : } V = \delta \cdot \int_0^h h \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot dh$$



par intégration finale, nous avons :

$$V = \frac{\delta}{2} \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot h^2 \quad (\text{III.1.2})$$

L'expression du débit volumique cherchée est :

$$\dot{V} = - \frac{dV}{dt} = -\delta \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot h \cdot \frac{dh}{dt}$$

En substituant \dot{V} par cette expression dans l'équation

$$(III.1.1) \text{ nous aurons : } \frac{128 \cdot \mu \cdot L}{d^4} \cdot \left(-\delta \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot h \cdot \frac{dh}{dt} \right) = \rho \cdot g \cdot h$$

$$\text{d'où : } \frac{128 \cdot \mu \cdot L \cdot \operatorname{tg} \alpha}{d^4} \cdot \left(-h \frac{dh}{dt} \right) = \rho \cdot g \cdot h$$

En éliminant h des deux côtés, nous obtenons :

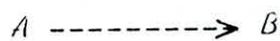
$$\frac{128 \cdot \mu \cdot L \cdot \delta \cdot \operatorname{tg} \alpha}{d^4} \cdot \left(-\frac{dh}{dt} \right) = \rho \cdot g \cdot h^0$$

$$\text{d'où : } -\frac{dh}{dt} = \frac{\rho \cdot g \cdot d^4}{128 \cdot \mu \cdot L \cdot \delta \cdot \operatorname{tg} \alpha} \cdot h^0$$

$$\text{Nous obtenons finalement : } -\frac{dh}{dt} = \alpha_1 \cdot h^0 \quad (III.1.3)$$

$$\text{où } \alpha_1 = \frac{\rho \cdot g \cdot d^4}{128 \cdot \mu \cdot L \cdot \delta \cdot \operatorname{tg} \alpha} \text{ est une constante}$$

Cette équation analogique est utilisée pour la description de la variation de la concentration d'un réactif dans un réacteur fermé et isotherme pour la réaction irréversible d'ordre zéro :



199.2 MODELE CINETIQUE D'UNE REACTION IRREVERSIBLE D'ORDRE DEUX :

Nous procédons de la même manière que précédemment puisque seulement l'expression du volume qui change.

$$V = \int_0^{\delta} \int_a^{h(x)} \int_0^x d\delta \cdot dh \cdot dx$$

$$V = \int_0^{\delta} d\delta \cdot \int_a^{h(x)} dh \cdot \int_0^x dx$$

$$V = \delta \cdot \int_a^{h(x)} x \cdot dh$$

Or $h = \frac{K}{x}$

alors $x = \frac{K}{h}$

d'où : $V = \delta \cdot \int_a^h \frac{K}{h} dh$ (III.2.1)

Par intégration nous avons : $V = \delta \cdot K \cdot \ln \frac{h}{a}$

L'expression du débit volumique cherchée est :

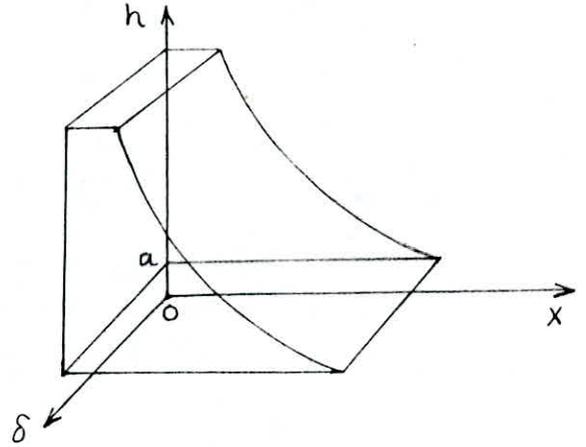
$$\dot{V} = - \frac{dV}{dt} = - K \cdot \delta \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{dh}{dt}$$

En substituant \dot{V} par cette expression dans l'équation

(III.1.1) nous aurons : $\frac{128 \cdot \mu \cdot L}{d^4} \cdot \left(-K \cdot \delta \cdot \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \right) = \rho \cdot g \cdot h$

d'où : $\frac{128 \cdot \mu \cdot L \cdot K \cdot \delta}{d^4} \cdot \left(-\frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \right) = \rho \cdot g \cdot h$

Par suite : $-\frac{dh}{dt} = \frac{\rho \cdot g \cdot d^4}{128 \cdot \mu \cdot L \cdot K \cdot \delta} \cdot h^2$



K : constante

Nous obtenons finalement : $-\frac{dh}{dt} = \alpha_2 \cdot h^2$ (III.2.2)

où $\alpha_2 = \frac{S \cdot g \cdot d^4}{128 \cdot \mu \cdot L \cdot K \cdot \delta}$ est une constante

Cette équation analogique est utilisée pour la description de la variation de la concentration d'un réactif dans un réacteur fermé isotherme pour la réaction irréversible d'ordre deux : $A \text{ -----} \rightarrow B$

Chapitre

-4-

Methode

D'optimisation

Pour

L'identification

Des

Parametres

Cinetiques

IV.1 PRINCIPE DE LA RECHERCHE :

La détermination des valeurs des paramètres cinétiques telles que la somme des carrés des écarts soit minimale est un problème d'optimisation. Nous le résolvons à l'aide des méthodes séquentielles les plus couramment appliquées dans cette discipline. Nous pouvons citer comme exemple la méthode du Simplex de Spendly, Hext et Himsworth (1962). Cette méthode se base sur la construction d'une figure géométrique régulière dans l'espace vectoriel (dite Simplex) dans le cas d'une fonction à deux dimensions, le simplex est un triangle équilatéral. Le principe de la méthode est d'évaluer la fonction objective en chaque sommet du simplex et le moins avantageux d'entre eux est rejeté (par exemple le plus grand dans le cas d'une minimisation). La direction de la recherche doit être prise dans une direction plus éloignée du point rejeté et de telle façon qu'elle passe par le centre de gravité des points restants. Un nouveau point est régénéré le long de cette direction de façon à préserver la forme géométrique de la figure, puis la fonction est évaluée en ce nouveau point. La méthode continue avec ce processus de rejection et régénération jusqu'à ce que la figure encadre l'optimum, après quoi les figures géométriques se répètent.

IV.2 ALGORITHME DE LA METHODE DE SIMPLEX A DEUX DIMENSIONS :

Supposons que nous voulons minimiser une fonction à deux variables x_1 et x_2 ($n=2$).

Trois points 1, 2 et 3 sont choisis initialement pour former le triangle équilatéral montré dans FIG. IV.1. Le point 1 étant le point de base. Les coordonnées des deux autres points sont trouvées en ajoutant des incréments aux coordonnées du point de base :

$$x_j = x_1 + \xi_j \quad j = 1, 2, 3.$$

Ces incréments sont données par la table IV.1

Table IV.1

Point j	ξ_{j1}	ξ_{j2}
2	P	q
3	q	P

où $P = \frac{a}{n\sqrt{2}}(\sqrt{n+1} + n - 1)$, $q = \frac{a}{n\sqrt{2}}(\sqrt{n+1} - 1)$ et a étant la longueur du côté du triangle.

Nous calculons ensuite la valeur de la fonction objective pour x_1 et x_2 correspondant à ces trois points. La technique choisit une direction de mouvement pour obtenir le nouveau point. La procédure nous permet de rejeter le point le moins avantageux (ici point 2 à la FIG IV.1) et son remplacement par le point 4 obtenu par réflexion symétrique du mauvais point par rapport au centre de gravité des deux points restants. Un nouveau triangle est alors formé. La fonction est de nouveau évaluée au point 4 et est comparée aux valeurs correspondantes aux points 1 et 3. Cette procédure se répète ainsi et la séquence des points montrés dans la FIG. IV.2 est obtenue, on l'appelle alors : règle 1.

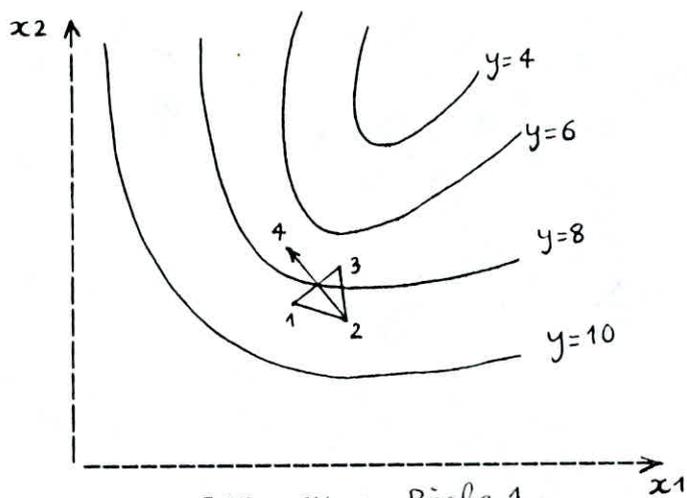


FIG. IV.1 : Règle 1.

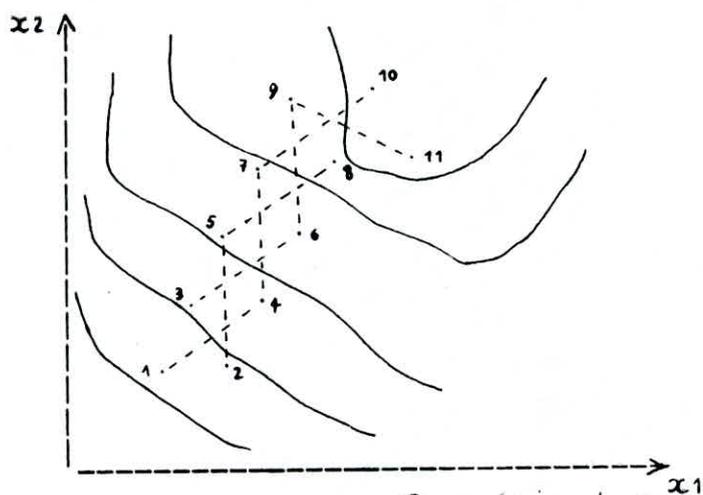


FIG. IV.2 : Progression du Simplex vers l'Optimum.

La règle 1 est insuffisante si le nouveau point construit s'avère le moins avantageux comme il est montré dans FIG. IV.3. Dans ce cas, le point A est rejeté de l'autre côté de BC pour donner le point D. Dans le nouveau triangle BCD la fonction a sa plus grande valeur en D et donc ce point doit être rejeté et remplacé par le point A, les opérations alors s'effectuent en cycle fermé. Pour cette raison là, la règle 2 dit que si le point régénéré est le mauvais, il faut le garder et rejeter à sa place le point qui a la seconde mauvaise valeur (voir FIG. IV.4).

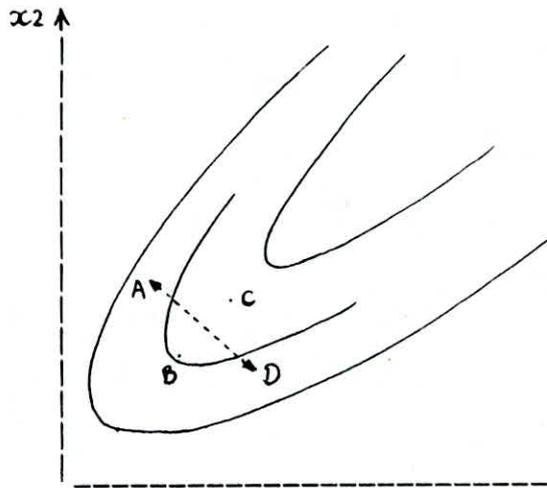


FIG. IV.3 : Échec de la Règle 1

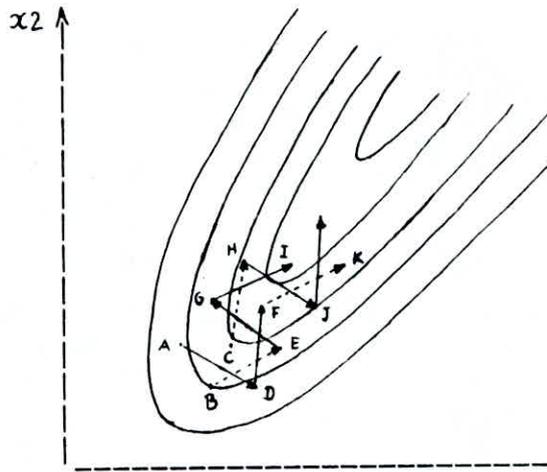


FIG. IV.4 : Progression du Simplex par les deux Règles combinées

— : règle 1
 - - - : règle 2

En utilisant les deux règles ensemble, la recherche peut être conduite jusqu'à la région contenant l'optimum.

Lorsque nous nous approchons de l'optimum, les points du triangle de dimension a ne peuvent pas s'approcher plus de cet optimum et nous assisterons à une répétition d'un cycle d'opérations comme il est montré dans FIG. IV.5.

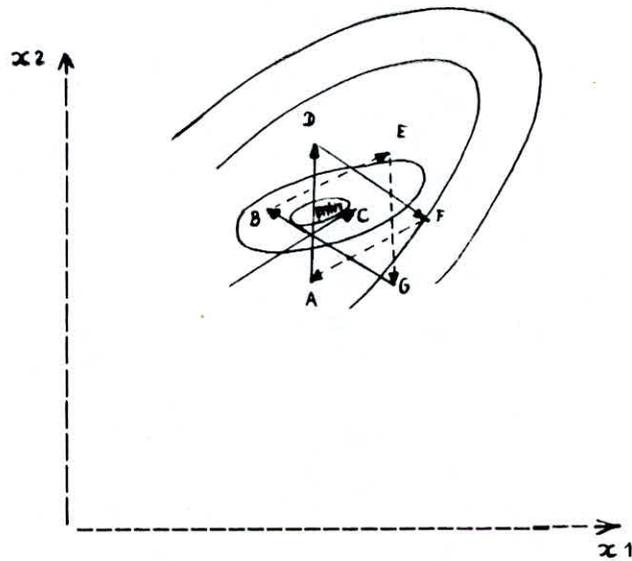


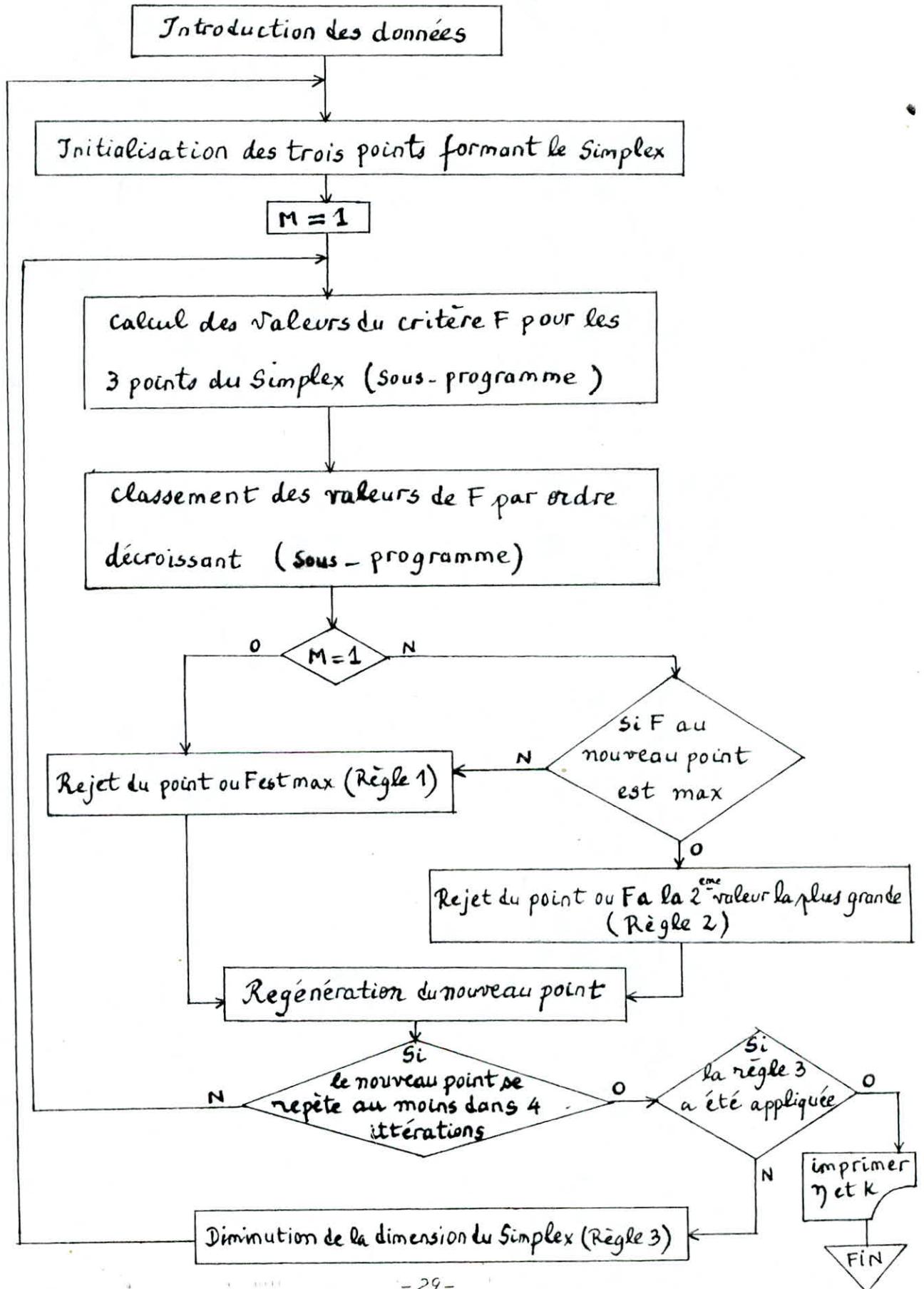
FIG. IV.5 : Approche vers l'Optimum

Pour remédier à ce problème la règle 3 nous préconise de diminuer la dimension du triangle et de recommencer les calculs.

Cette règle s'annonce comme suit : si le plus bon sommet reste inchangé pendant plus de M itérations ($M = 1,65 n + 0,05 n^2$; n , nombre de variables indépendantes); alors la dimension du simplex est diminuée et la procédure est reprise.

Lorsque les données présentent des erreurs (données expérimentales) ou lorsque la fonction de critère possède des minimums locaux, l'évolution de celle-ci peut dévier de son vrai objectif. Pour remédier à ce problème, nous devons avoir une certaine orientation vis à vis de l'initialisation des points qui une fois faite nous permet de mener les calculs jusqu'à la fin.

IV.3 ORGANIGRAMME DE LA MÉTHODE DU SIMPLEX



Partie Experimentale

Chapitre

-5-

Etude

Experimentale

Des

Modeles

Hydrauliques

Analogiques

V.1.a SCHEMA DE L'INSTALLATION SIMULANT LA REACTION IRRE-
-VERSIBLE D'ORDRE ZERO :

L'installation comprend deux parties essentielles (FIG. V.1.a).

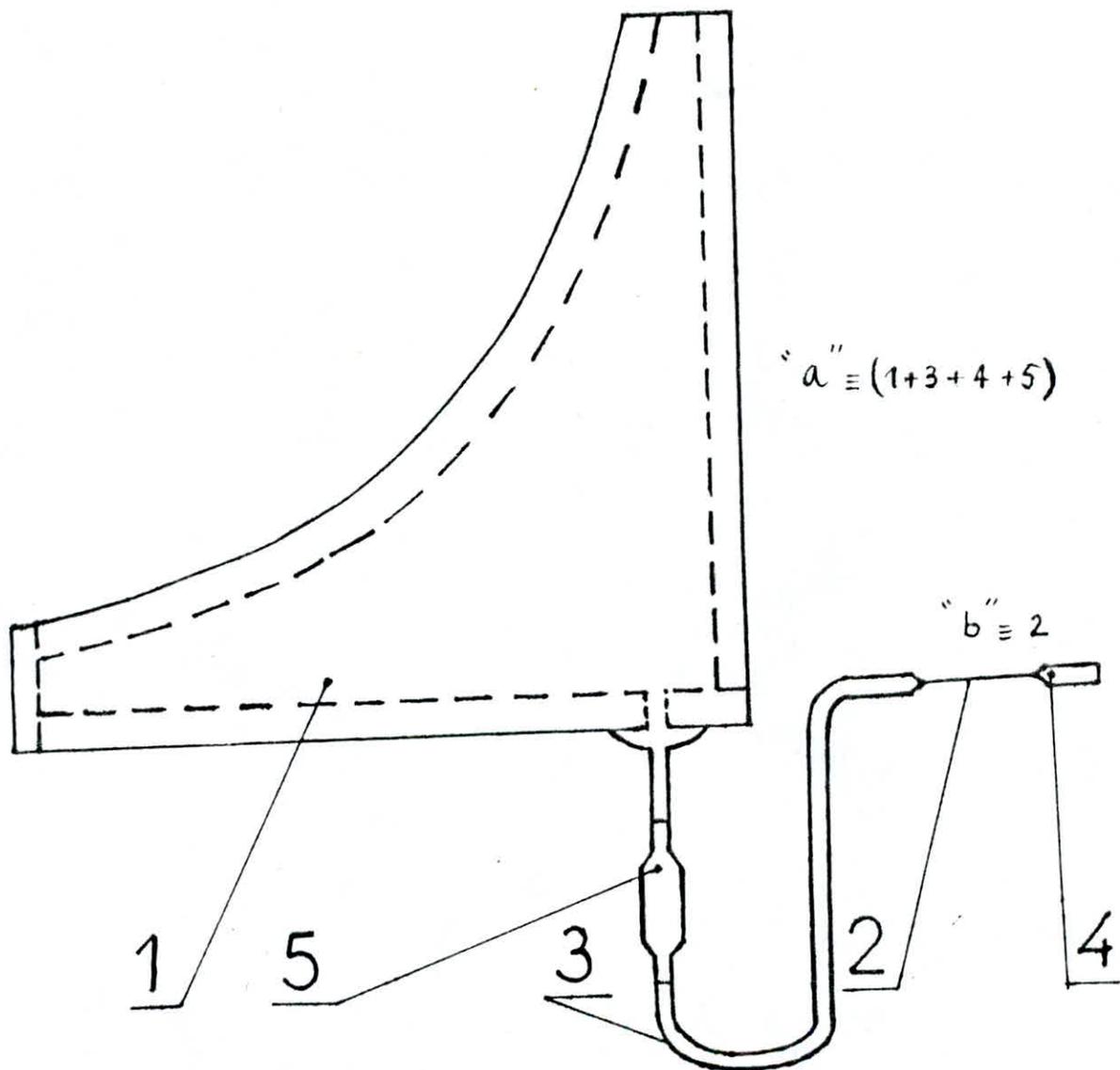
Partie a : Formée d'une cuve demi-parallélépipédique en pléxiglas, d'un tube en plastique (3) pour le cheminement de l'eau entre la cuve et le capillaire, d'un dispositif en caoutchouc (5) servant comme robinet et d'un élément de tube en plastique (4) pour l'ajustement du niveau d'eau.

Partie b : Formée d'un capillaire où la perte de charge est supposée localisée.

V.1.b. SCHEMA DE L'INSTALLATION SIMULANT LA REACTION IRRE-
-VERSIBLE D'ORDRE DEUX :

Cette installation comme la précédente comprend aussi deux parties (FIG V.1b). Nous convenons de décrire la partie a (car la partie b est la même pour les deux installations).

La partie a est formée d'une cuve en plexiglas de forme non régulière dont l'allure courbée est une hyperbole ($h = -\frac{25}{x} - 1$), les éléments (3), (5) et (4) étant les mêmes que ceux cités précédemment.



- | | |
|---|---------------------------------|
| 1: Cuve | 2: Tube capillaire |
| 3: Tube en plastique | 4: Élément de tube en plastique |
| 5: Dispositif en caoutchouc servant comme robinet | |

FIG. V.1.b : Système hydraulique Simulant
la réaction irréversible d'ordre deux

V.2 MODE OPERATOIRE:

- 1- Vérifier si l'installation est conforme à la figure V.1.a pour la réaction d'ordre zéro ou la figure V.1.b pour la réaction d'ordre deux.
- 2- Verser de l'eau dans la cuve et prendre soins d'éliminer toutes les bulles d'air existantes dans le tuyau (laisser ouvert le robinet).
- 3- Laisser écouler l'eau jusqu'à ce que le niveau de sa surface coïncide avec le dernier trait de l'échelle (sinon ajuster la position de l'élément n°4 jusqu'à avoir cette coïncidence).
- 4- Fermer le dispositif servant comme robinet à l'aide d'une pince ou simplement en le serrant avec les doigts.
- 5- Remplir la cuve avec de l'eau jusqu'à un certain niveau (proche du zéro) de l'échelle.
- 6- Ouvrir le robinet et déclencher le chronomètre en même temps.
- 7- A chaque intervalle de temps ($\Delta t = \text{Cste}$) noter la hauteur balayée par le niveau de l'eau en se servant de l'échelle graduée collée à la cuve.
- 8- Transformer ces données expérimentales d'une façon adéquate pour s'en servir dans les calculs par :

$$H = H(\text{graduation cuve vide}) - H(\text{graduation à } t = 0)$$

V.3 TABLEAUX DES DONNÉES EXPERIMENTALES (TRANSFORMÉES POUR LE BESOIN DES MODELES) ET CALCULS :

Les essais sur les deux modèles hydrauliques analogiques (modèle 1 correspond à la réaction irréversible d'ordre zéro et le modèle 2 à la réaction irréversible d'ordre deux) ont abouti aux résultats que nous avons classé dans des tableaux (voir tableau n°1, 2, 3, 4, 5 et 6 en annexe).

Les colonnes contenant les valeurs calculées de $\log H$ et $\log\left(-\frac{\Delta H}{\Delta t}\right)$ seront utilisées plus tard (voir chapitre suivant).

Chapitre
-6-
Elaboration
Des
Resultats

VJ .1 ANALYSE PRELIMINAIRE DES MODELES :

Cette analyse a deux aspects qui se basent sur l'exploitation graphique des données expérimentales. Nous savons que pour les deux modèles nous avons :

$$-\frac{\Delta H}{\Delta t} = K \cdot H^\eta$$

d'où en passant aux coordonnées logarithmiques nous aurons :

$$\text{Log} \left(-\frac{\Delta H}{\Delta t} \right) = \eta \text{ Log } H + \text{Log } K$$

Il convient donc de tracer $\text{Log} \left(-\frac{\Delta H}{\Delta t} \right)$ en fonction de $\text{Log } H$.

Les deux aspects déjà cités sont :

- Un aspect didactique et qualitatif qui nous permet de juger la rigueur des suppositions faites en abordant notre étude (hypothèse de la localisation de la perte de charge totale dans le capillaire) et par suite éliminer les capillaires qui s'avèrent non remplissant cette hypothèse.
- Un aspect quantitatif qui nous permet d'avoir une idée sur les valeurs des paramètres cinétiques.

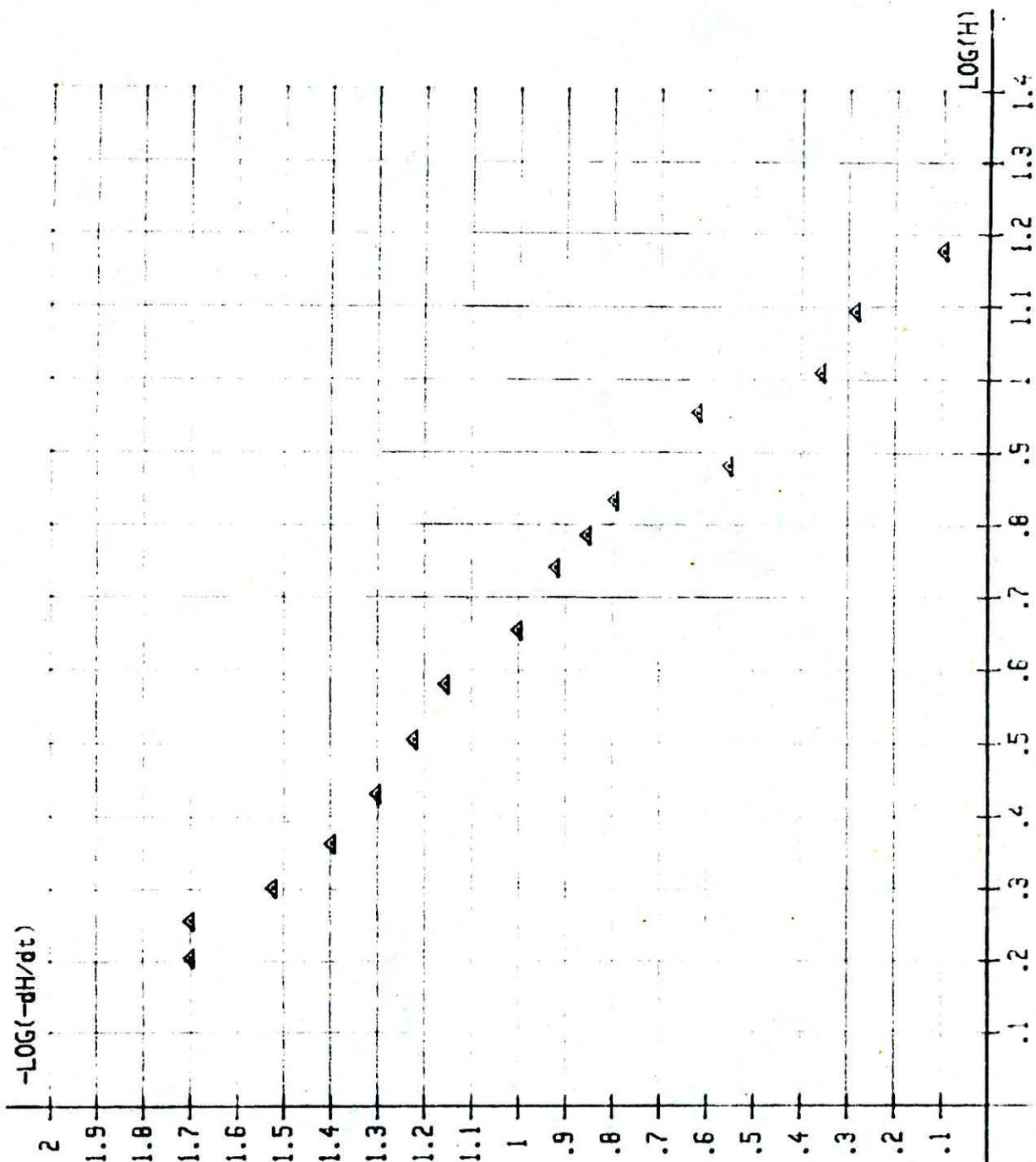


FIG 1

Releve Experimental Relatif au
 Modele 2 - Capillaire 2 - Essai (H 1)

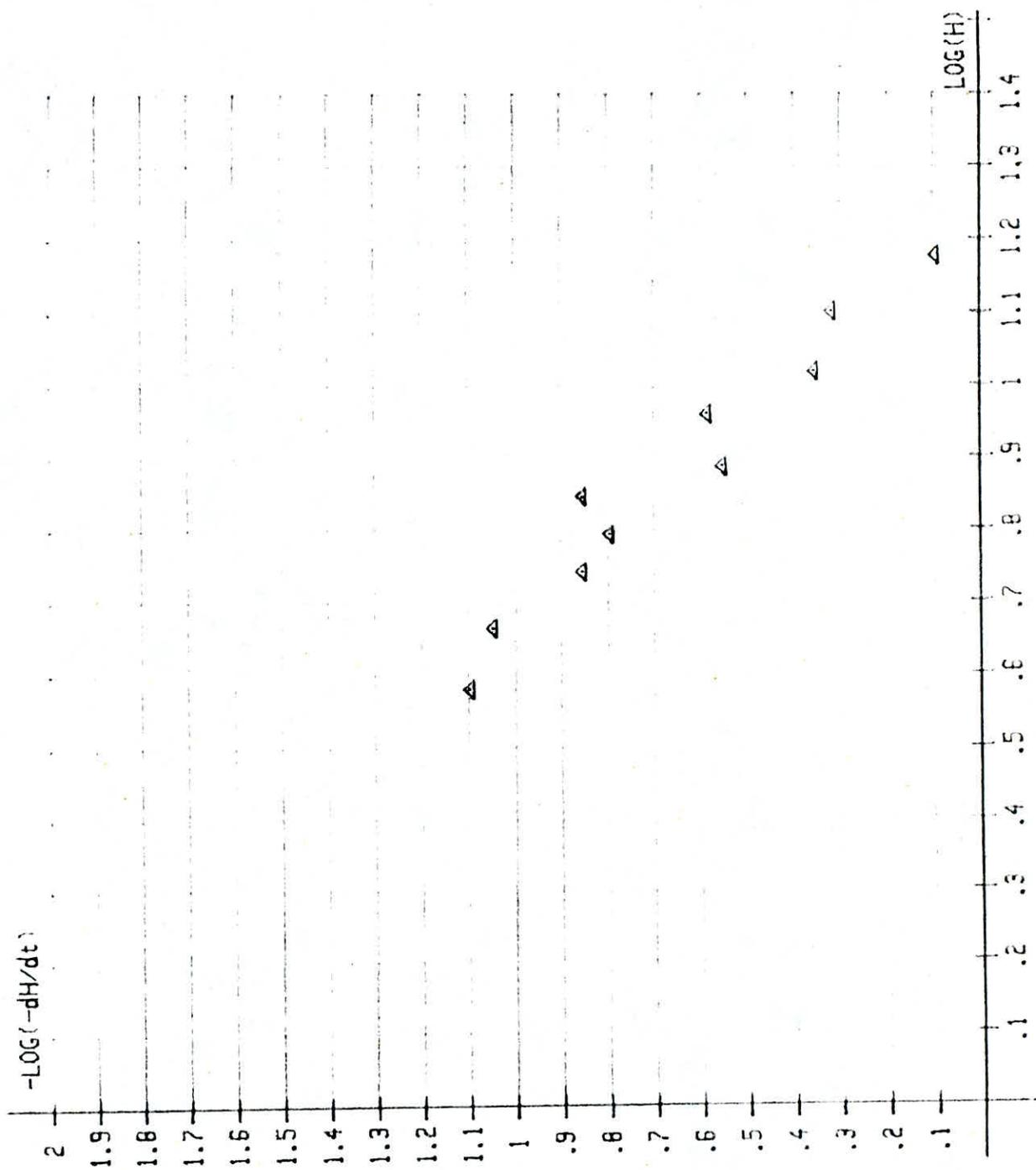


FIG 2
 Releve Experimental Relatif au
 Modele 2 - Capillaire 2 - Essai (H 2)

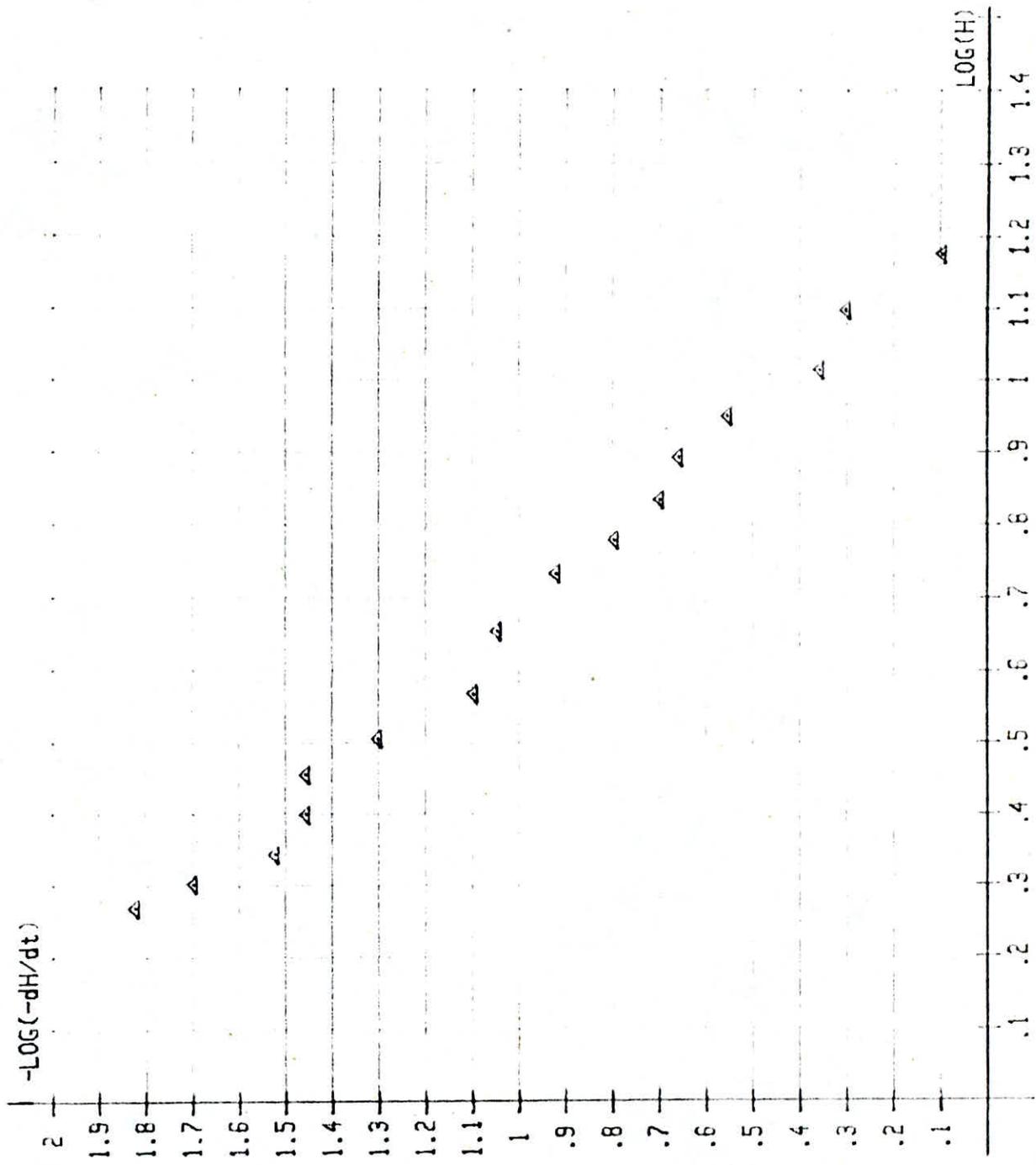


FIG 3

Releve Experimental Relatif au
 Modele 2 = Capillaire 2 = Essai (H 3)

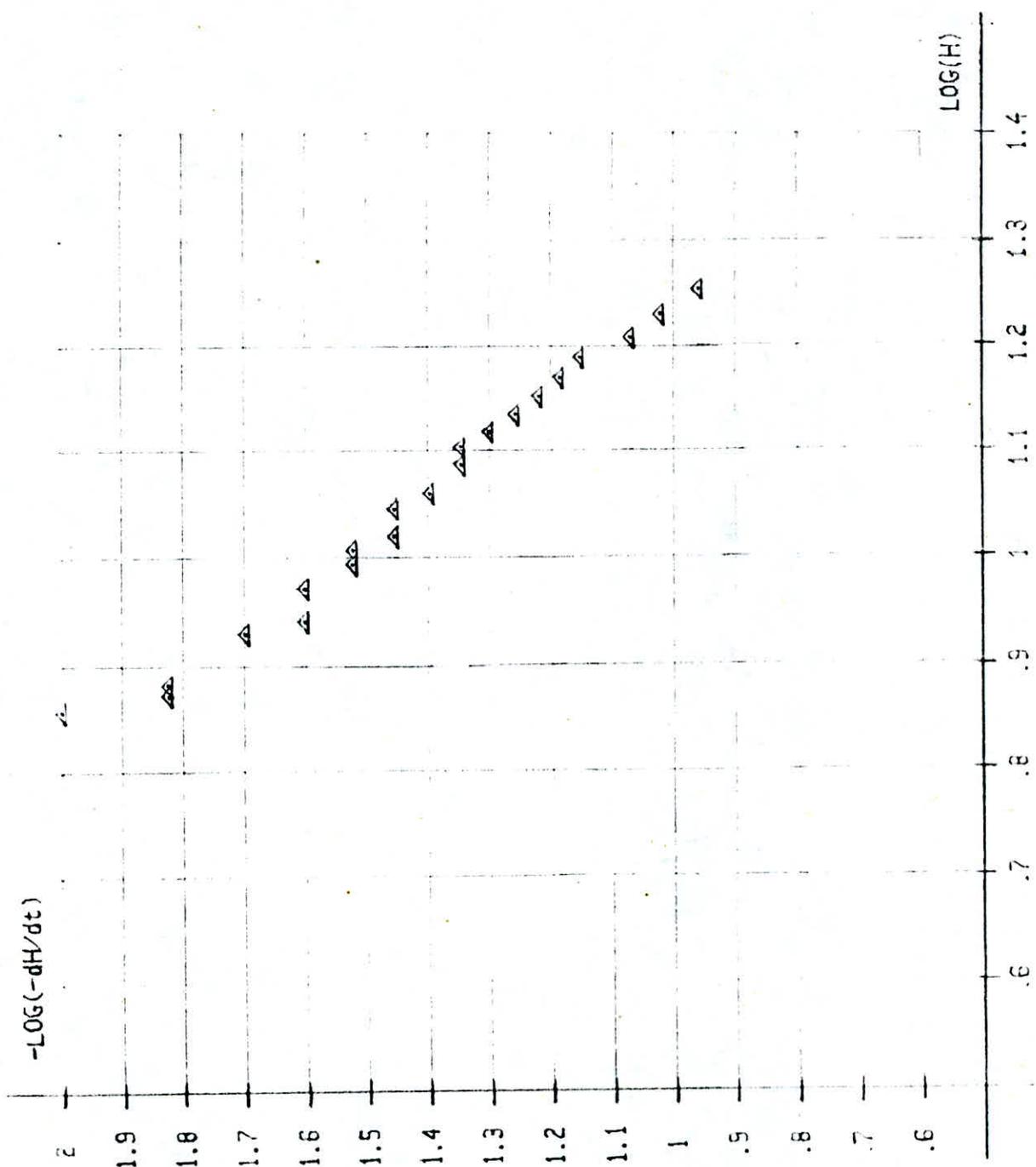


FIG 4

Releve Experimental Relatif au
 Modele 2 - Capillaire 3 - Essai (H 1)

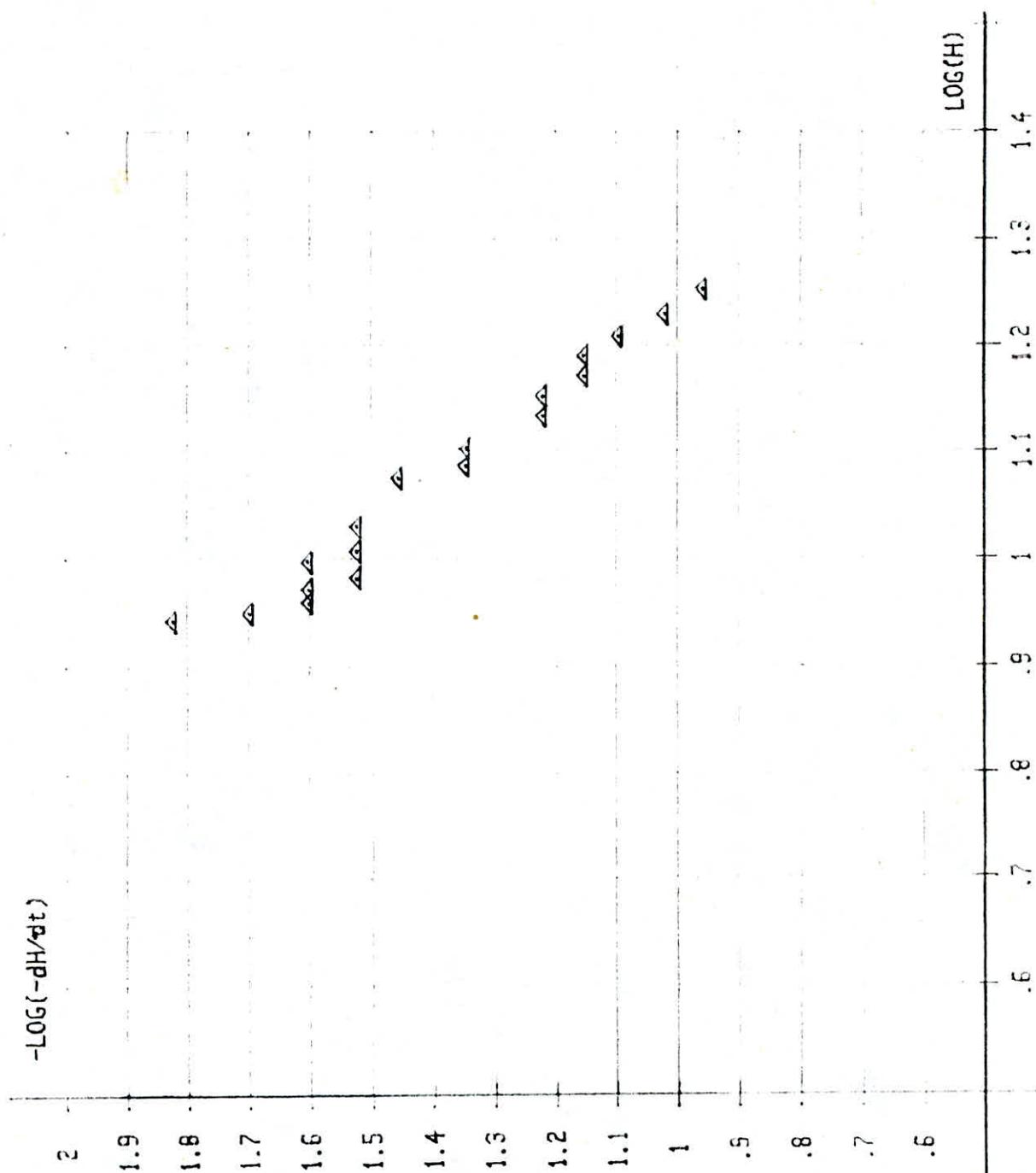


FIG 5

Releve Experimental Relatif au
 Modele 2 - Capillaire 3 - Essai (H 2)

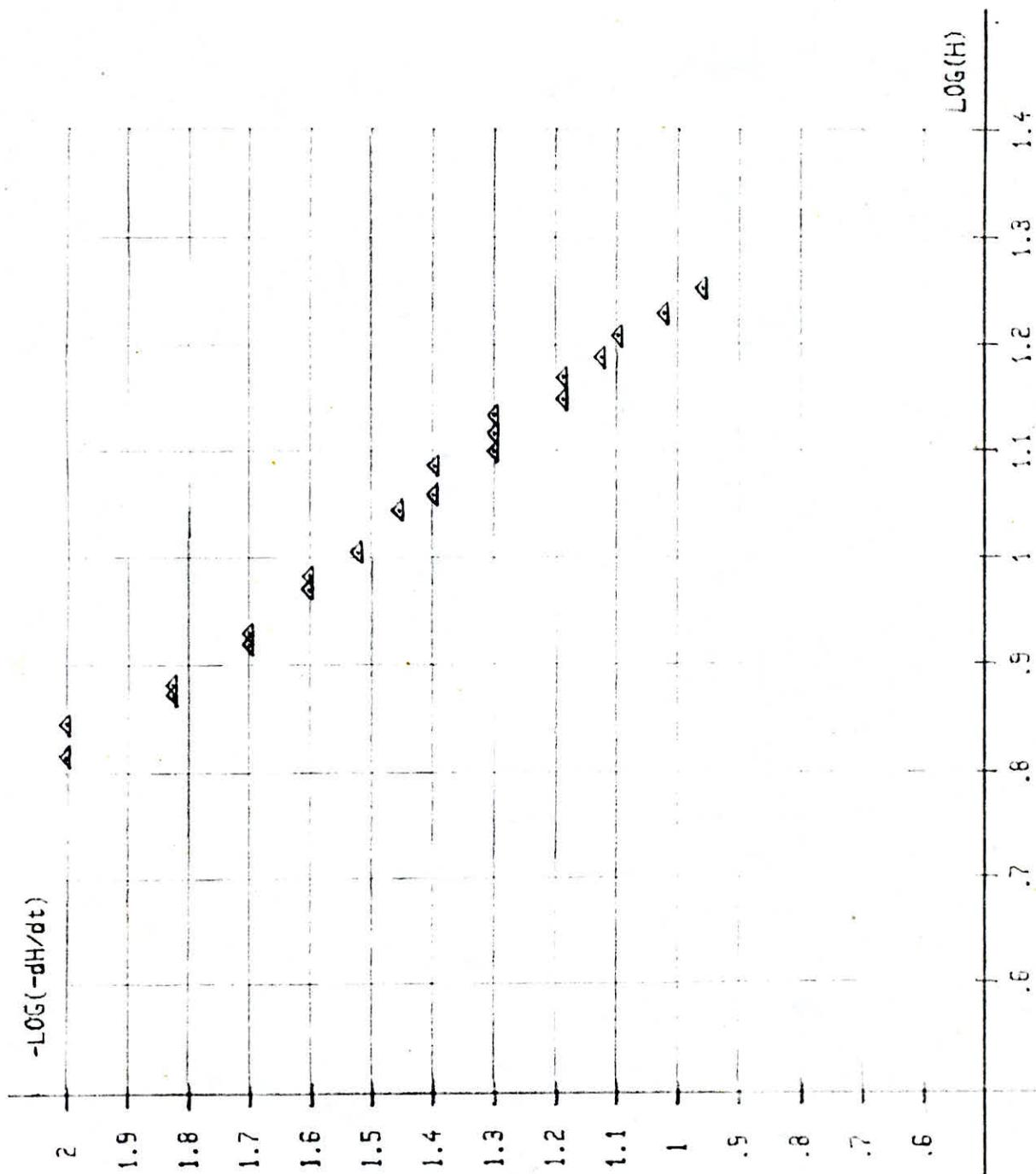


FIG 6

Releve Experimental Relatif au
 Modele 2 - Capillaire 3 - Essai (H 3)

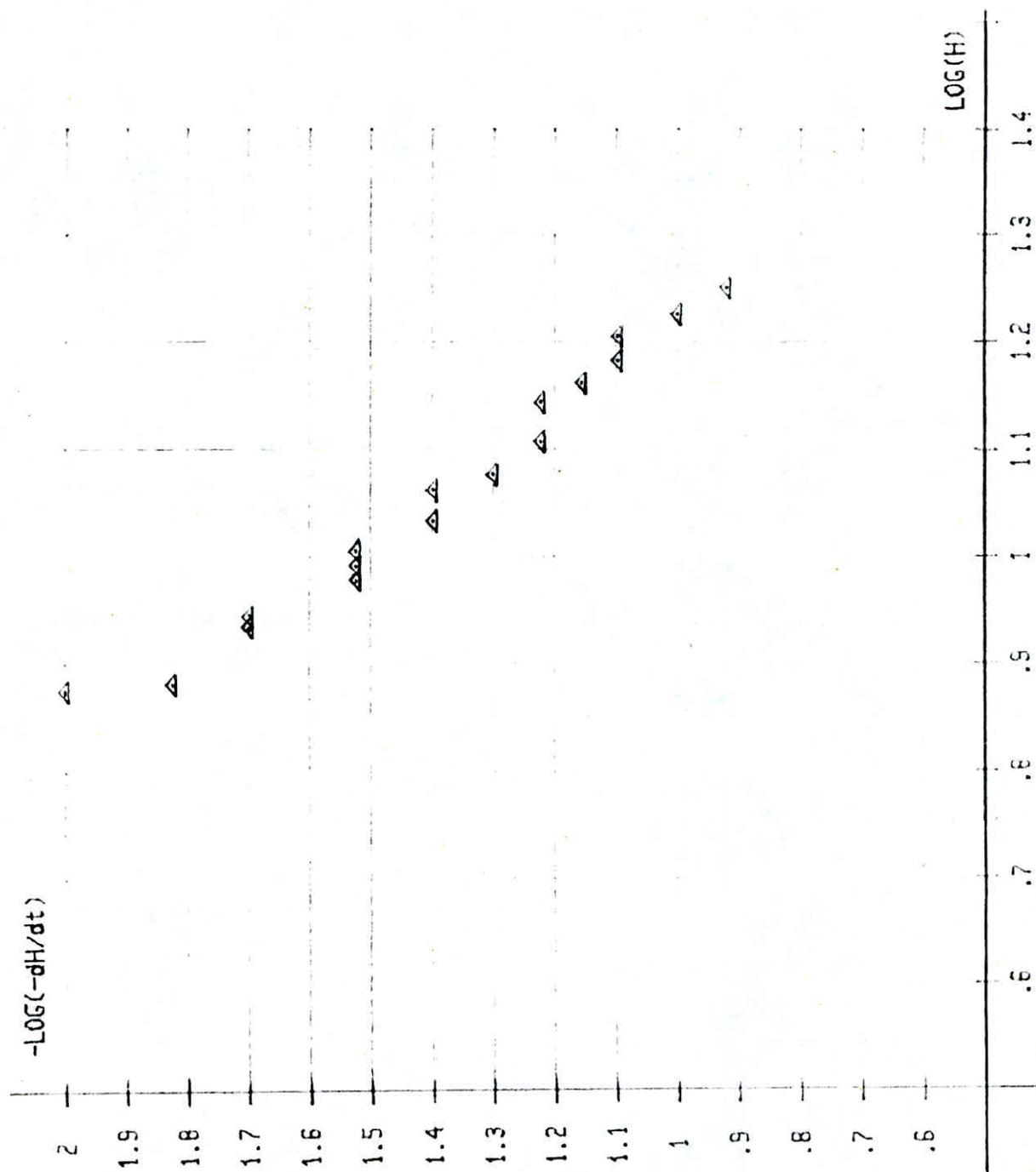


FIG 7

Releve Experimental Relatif au
 Modele 2 - Capillaire 4 - Essai (H 1)

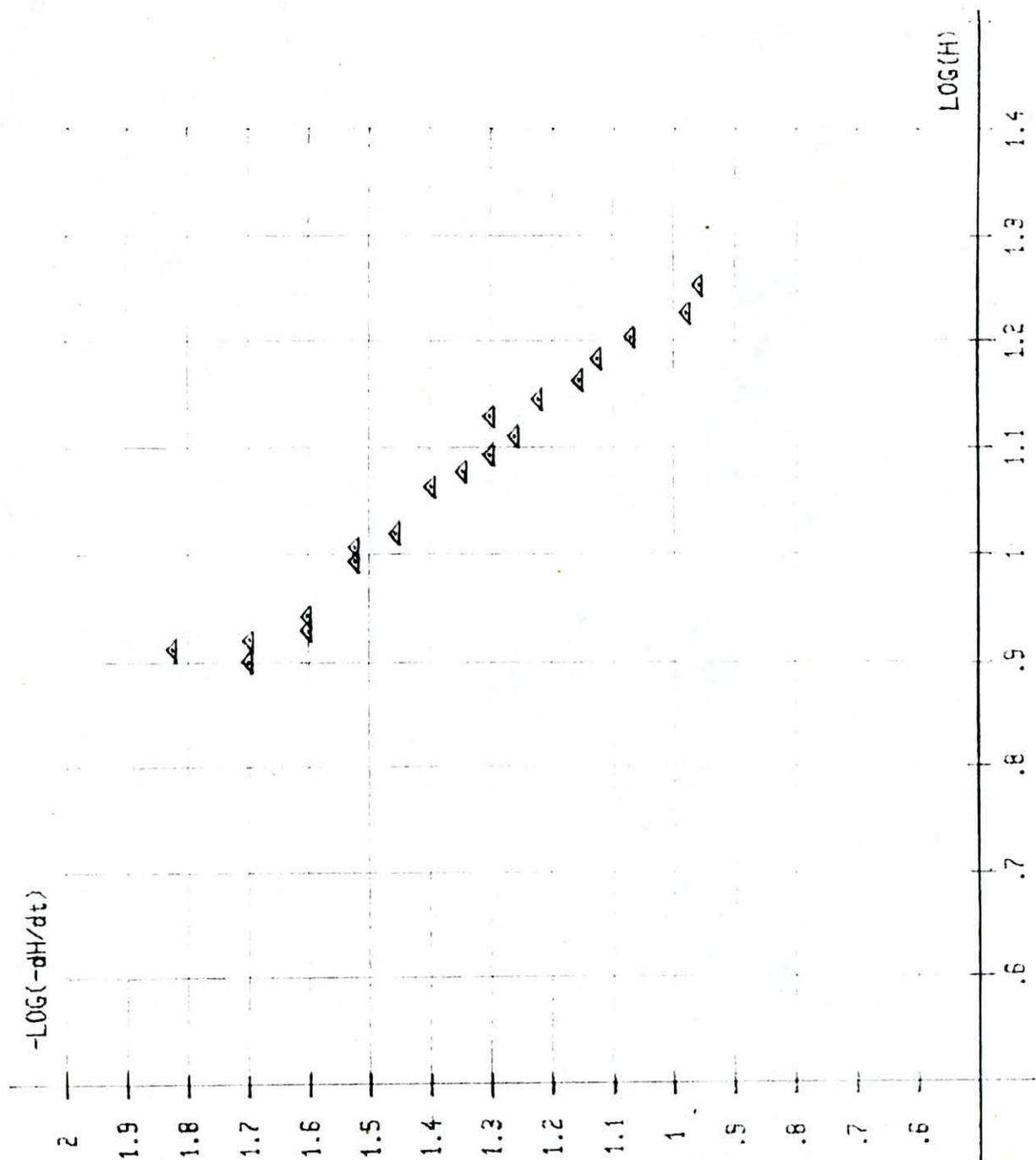


FIG 8

Releve Experimental Relatif au
 Modele 2 - Capillaire 4 - Essai (H 2)

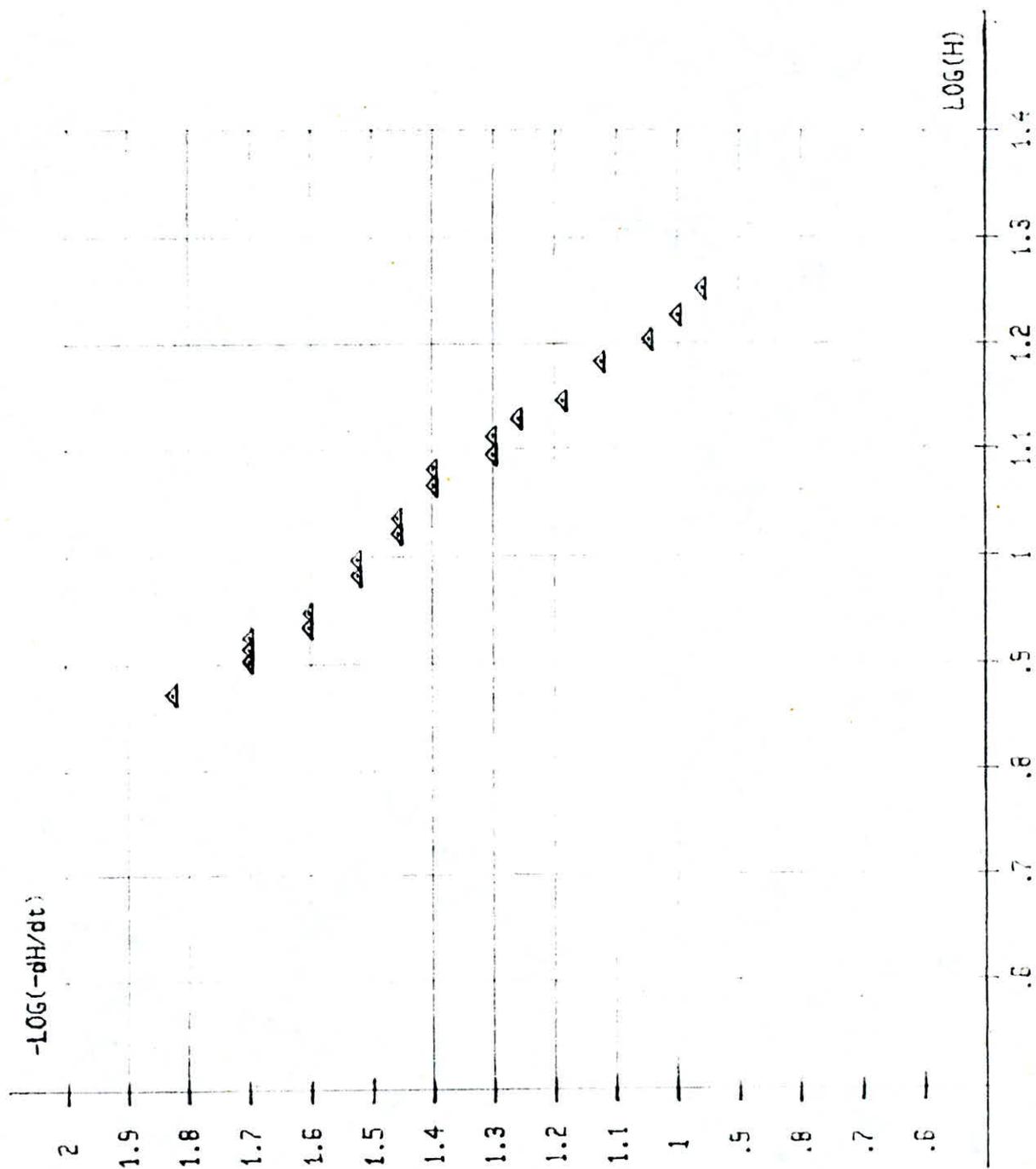


FIG 9

Releve Experimental Relatif au
 Modele 2 - Capillaire 4 - Essai (H 3)

Analyse du Modèle 1 :

Pour ce modèle nous n'avons pas tracé de graphes puisque d'après les tableaux des données expérimentales correspondants aux capillaires N°1 et 4 nous remarquons et d'une façon frappante que les rapports $\Delta H / \Delta t$ sont constants en accord avec les prévisions de la théorie. Mais ceci n'est pas valable pour le capillaire N°2 car nous avons constaté des fluctuations des valeurs de ces rapports.

Analyse du Modèle 2 :

D'après les graphes visualisant les points représentant les résultats expérimentaux (et pour les divers essais) ces points peuvent être bien ajustés par une courbe linéaire, alors que pour le capillaire N°2 les points sont plus dispersés et par suite un ajustement linéaire ne serait que grossièrement représentatif.

Conclusion :

D'après ces remarques nous pouvons dire que les capillaires N°1, 3 et 4 sont acceptés pour simuler le phénomène ayant lieu dans un réacteur fermé (à volume constant) isotherme et parfaitement agité en tenant compte d'une marge d'erreur, alors que le capillaire N°2 s'avère insuffisant de simuler le phénomène. Cette insuffisance peut être expliquée par le fait que l'hypothèse supposée au début de notre étude (localisation de la perte de charge totale dans le capillaire) ne peut être raisonnable pour ce capillaire car son diamètre est de l'ordre de grandeur du diamètre du tube en plastique (élément N°3 de diamètre environ 2,25 mm), c'est à dire en d'autres termes, nous ne pouvons pas négliger la perte de charge dans ce tube. Ce capillaire est donc à éliminer de notre étude.

VJ.2 ANALYSE STATISTIQUE DES POPULATIONS DE DONNEES EXPERI-
-MENTALES :

VJ.2.1 PRINCIPE :

Cette analyse nous permet de comparer entre eux les résultats de deux ou plusieurs séries d'observations en se basant sur un raisonnement statistique qui est le test de Fischer. Ce test qui se base sur la mesure de la différence, sous la forme d'un rapport, des variances estimées des deux séries d'observations nous renseigne si l'une des séries d'observations est influencée par des facteurs qui n'influencent pas l'autre pour un niveau de probabilité β .

La procédure à suivre pour tester l'hypothèse $\sigma^2(H1) = \sigma^2(H2)$ est la suivante :

Il faut calculer l'expression $F = S^2(H1)/S^2(H2)$
avec
$$S^2(H1) = \frac{\sum_{i=1}^{N1} (H1_i - \bar{H1})^2}{N1 - 1}$$

et
$$S^2(H2) = \frac{\sum_{i=1}^{N2} (H2_i - \bar{H2})^2}{N2 - 1}$$

ou $S^2(H1)$ $S^2(H2)$ sont les variances des deux séries d'observations calculées pour $N1 - 1$ et $N2 - 1$ degrés de liberté, la plus grande en valeur est au numérateur et $N1$, $N2$ sont les nombres d'observations pour les 2 essais de la même expérience.

Ensuite à partir de la table 7 (voir annexe) chercher la valeur de F correspondante aux nombres de degrés de liberté $N1 - 1$ et $N2 - 1$ et au niveau de probabilité β : $F_{\beta; N1-1; N2-1}$.

puis nous comparons F et $F_{\beta; N_1-1; N_2-1}$.

Deux cas peuvent donc se présenter :

soit : $F \leq F_{\beta; N_1-1; N_2-1}$.

et nous concluons que les deux essais sont homogènes ($\sigma^2(H_1) = \sigma^2(H_2)$) avec une probabilité $1 - \beta$ et qu'aucun essai n'est influencé par d'autres facteurs qui n'influencent pas l'autre.

Soit : $F > F_{\beta; N_1-1; N_2-1}$.

et nous concluons que les deux essais ne sont pas homogènes ($\sigma^2(H_1) \neq \sigma^2(H_2)$) et que l'un inclut d'autres facteurs que l'autre n'inclut pas.

VI.2.2 APPLICATION :

L'application du test de Fischer pour nos données expérimentales a donné les résultats suivants :

- modèle 1 - Capillaire 1 :

Pour H_1 : $N_1 = 36$ $S^2(H_1) = 2,57$

Pour H_2 : $N_2 = 36$ $S^2(H_2) = 2,48$

Pour H_3 : $N_3 = 36$ $S^2(H_3) = 2,74$

Pour les séries d'observations H_1 et H_2 nous avons :

$$F = \frac{2,57}{2,48} \quad F = 1,03$$

et $F_{0,05;35;35} = 1,78$

Nous remarquons donc que $F < F_{0,05;35;35}$

Pour les deux séries d'observations H2 et H3 nous avons de même $F = \frac{2,74}{2,57}$ $F = 1,10$

et $F_{0,05; 35; 35} = 1,78$

Nous remarquons donc que $F < F_{0,05; 35; 35}$

Conclusion :

Comme nous le constatons, les essais correspondants à H1 et H2 étant homogènes et les essais correspondants à H2 et H3 étant aussi homogènes, d'où nous pouvons conclure que les trois essais sont homogènes (sont donc influés par les mêmes facteurs).

- Modèle 1 - Capillaire 4 :

Pour H1 : $N1 = 33$ $S^2(H1) = 1,05$

Pour H2 : $N2 = 33$ $S^2(H2) = 1,04$

Nous avons alors :

$F = \frac{1,05}{1,04}$ $F = 1,01$

et $F_{0,05; 32; 32} = 1,81$

Nous remarquons donc que $F < F_{0,05; 32; 32}$

Conclusion : Les deux essais sont donc homogènes.

- Modèle 2 - Capillaire 3 :

Pour H1 : $N1 = 36$ $S^2(H1) = 11,79$

Pour H2 : $N2 = 23$ $S^2(H2) = 9,23$

Pour H3 : $N3 = 36$ $S^2(H3) = 11,87$

De la même façon que précédemment pour les 2 séries d'observations H1 et H2 nous avons :

$$F = \frac{11,79}{9,23} \quad F = 1,28$$

$$\text{et } F_{0,05; 35; 22} = 1,96$$

$$\text{donc } F < F_{0,05; 35; 22}$$

Pour les séries d'observations H2 et H3 nous avons :

$$F = \frac{11,87}{9,23} \quad F = 1,29$$

$$\text{et } F_{0,05; 35; 22} = 1,96$$

$$\text{d'où } F < F_{0,05; 35; 22}$$

Conclusion : Les essais H1, H2 et H2, H3 sont donc homogènes d'où les trois essais H1, H2 et H3 sont tous homogènes (sont donc influencés par les mêmes facteurs).

Modèle 2 - Capillaire 4 :

$$\text{Pour H1 : } N1 = 28$$

$$S^2(H1) = 10,90$$

$$\text{Pour H2 : } N2 = 28$$

$$S^2(H2) = 11,20$$

$$\text{Pour H3 : } N3 = 28$$

$$S^2(H3) = 11,00$$

En comparant les essais H1 et H2 nous avons :

$$F = \frac{11,20}{10,90} \quad F = 1,03$$

$$\text{et } F_{0,05; 27; 27} = 1,92$$

$$\text{donc } F < F_{0,05; 27; 27}$$

de même pour H2 et H3 :

$$F = \frac{11,20}{11,00} \quad F = 1,02$$

et $\bar{F}_{0,05; 27; 27} = 1,92$

donc $F < \bar{F}_{0,05; 27; 27}$

Conclusion : Les trois séries d'observations H1, H2 et H3
sont donc homogènes.

V9 .3 IDENTIFICATION DES PARAMETRES CINETIQUES PAR LA METHODE D'OPTIMISATION NUMERIQUE :

V9 .3.1 Application :

Avant de passer aux calculs numériques concernant notre étude, nous avons juger nécessaire de tester le programme que nous avons élaboré par un simple exemple de fonction que nous voulons minimiser, soit

$$F = - 100 + (10 - X_1)^2 + (5 - X_2)^2$$

Comme l'indique la méthode du Simplex, la recherche se fait en deux étapes (voir chapitre IV).

La première étape avec $a = 2$ (choisit arbitrairement) a conduit aux résultats groupés dans le tableau V.3.1.1.

D'après ce tableau nous remarquons que les points 17 et 18 sont les mêmes que les points 11 et 10, nous sommes donc dans un cycle fermé de pivot 12. Ce point n'ayant pas été amélioré pendant plus de 4 itérations, donc nous stoppons la recherche et nous prenons le point 12 comme la plus bonne approximation de la valeur de l'optimum :

$$X_1 = 10,177$$

$$X_2 = 4,520$$

$$\text{avec } F = - 99,738$$

La deuxième étape avec $a = 0,1$ a donné les résultats du tableau V.3.1.2 avec point de base le point 12.

De la même façon que précédemment, nous avons trouvé que la fonction F a un minimum de $-99,998$ correspondant à $X_1 = 10,043$ et $X_2 = 5,022$.

Or la solution exacte est facile à trouver en annulant les dérivées partielles de F par rapport à X_1 et X_2 :

$$\frac{\partial F}{\partial X_1} = 0 \Rightarrow -2(10 - X_1) = 0 \text{ d'où } X_1 = 10,0$$

$$\frac{\partial F}{\partial X_2} = 0 \Rightarrow -2(5 - X_2) = 0 \text{ d'où } X_2 = 5,0$$

et $F = -100,00$

TABLEAU V9.3.1.1.

Premiere Etape de la Recherche avec $a=2$

Point j	F	X1	X2
1	25.000	0.000	0.000
2	-14.813	1.932	.518
3	-.671	.518	1.932
4	-36.485	2.449	2.449
5	-46.627	3.864	1.035
6	-64.298	4.381	2.967
7	-70.440	5.796	1.553
8	-84.112	6.313	3.485
9	-86.254	7.727	2.071
10	-95.925	8.245	4.002
11	-94.067	9.659	2.588
12	-99.738	10.177	4.520
13	-97.596	8.763	5.934
14	-97.410	10.695	6.452
15	-95.552	12.109	5.038
16	-93.880	11.591	3.106
17	-94.067	9.659	2.588
18	-95.925	8.245	4.002
19	-97.596	8.763	5.934

TABLEAU V9.3.1.2.

Deuxieme Etape de la Recherche avec $a=0.1$

Point j	F	X1	X2
1	-99.738	10.177	4.520
2	-99.719	10.274	4.546
3	-99.812	10.203	4.617
4	-99.821	10.106	4.591
5	-99.885	10.132	4.687
6	-99.884	10.036	4.661
7	-99.938	10.061	4.758
8	-99.928	10.158	4.784
9	-99.971	10.087	4.855
10	-99.971	9.991	4.829
11	-99.994	10.017	4.925
12	-99.985	10.113	4.951
13	-99.998	10.043	5.022
14	-99.997	9.946	4.996
15	-99.991	9.972	5.093
16	-99.981	10.068	5.119
17	-99.978	10.139	5.048
18	-99.985	10.113	4.951
19	-99.994	10.017	4.925

VJ.3.2. Calculs numériques et résultats :

Les données expérimentales ont permis d'avoir les résultats présentés sous forme de tableaux (tableaux VJ.3.2.1. et VJ.3.2.2.).

Pour le tableau correspondant au modèle 1, K est exprimée (cm. s^{-1}) et est équivalente à la constante de vitesse de la réaction irréversible d'ordre zéro, et η (sans dimension) est équivalente à l'ordre de réaction. Aussi, K et η sont les valeurs initialisant le premier Simplex de dimension a 1 (1ère étape de calcul).

\hat{K} et $\hat{\eta}$ sont les valeurs optimales qui nous intéressent.

Pour le tableau correspondant au modèle 2, K est exprimée en ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et est équivalente à la constante de vitesse de la réaction irréversible d'ordre deux, et η (sans dimension) est équivalente à l'ordre de réaction. Aussi, K et η sont les valeurs initialisant le 1^{er} Simplex (1^{ère} étape de calcul).

\hat{K} et $\hat{\eta}$ sont les valeurs optimales qui nous intéressent.

Nous avons aussi donné un exemple de calcul détaillé (tableaux VJ.3.2.3. et VJ.3.2.4.) relatif au modèle 1 - capillaire 1 - essai (H1), et sachant que les autres cas se font de façon similaire. Dans cet exemple, X_1 (exprimée en cm. s^{-1}) et X_2 (sans dimension) sont respectivement équivalentes à la constante de vitesse et l'ordre de réaction.

TABLEAU VJ.3.2.7.

MODELE 1 -CAPILLAIRE 1

Essai	$K.10^2$	η	a1	F	$\hat{K}.10^2$	$\hat{\eta}$	a2	F_{min}
H1	1.5	-.2	.05	26.228	1.5509	-.0102	.0005	5.648E-03
H2	1.4	-.2	.05	31.257	1.4989	+.0004	.0005	7.503E-06
H3	1.5	-.2	.05	28.798	1.5527	-.0029	.0005	3.707E-02

MODELE 1 -CAPILLAIRE 4

Essai	$K.10^2$	η	a1	F	$\hat{K}.10^2$	$\hat{\eta}$	a2	F_{min}
H1	.9	-.2	.05	24.603	.9645	+.0398	.0005	1.767E-02
H2	.9	-.2	.05	24.100	.9641	+.0379	.0005	2.500E-02

TABLEAU V9.3.2.2.

MODELE 2 -CAPILLAIRE 3

Essai	$K \cdot 10^4$	η	a1	F	$\hat{K} \cdot 10^4$	$\hat{\eta}$	a2	F_{min}
H1	1.9	1.9	.05	704.057	1.9661	+2.1487	.0005	9.020E-02
H2	1.5	2.0	.05	281.411	1.5624	+2.2352	.0005	2.785E-02
H3	2.0	1.9	.05	635.399	2.0614	+2.1313	.0005	1.243E-01

MODELE 2 -CAPILLAIRE 4

Essai	$K \cdot 10^4$	η	a1	F	$\hat{K} \cdot 10^4$	$\hat{\eta}$	a2	F_{min}
H1	2.0	2.0	.05	244.023	2.0859	+2.1531	.0005	8.518E-02
H2	2.0	2.0	.05	242.249	2.0855	+2.1517	.0005	1.466E-01
H3	2.0	2.0	.05	225.973	2.0412	+2.1542	.0005	7.637E-02

TABLEAU V9.3.2.3:

Premiere Etape de la Recherche avec $a=0.05$

Point j	F	$X1 \cdot 10^{+2}$	X2
1	262.286E-01	+1.5000	-.2000
2	206.227E-01	+1.5483	-.1871
3	161.358E-01	+1.5129	-.1517
4	113.787E-01	+1.5612	-.1388
5	776.359E-02	+1.5259	-.1034
6	429.405E-02	+1.5742	-.0905
7	200.395E-02	+1.5388	-.0551
8	390.832E-03	+1.5871	-.0422
9	188.514E-04	+1.5518	-.0068
10	994.860E-03	+1.6001	+0.0061
11	331.172E-02	+1.5647	+0.0415
12	782.902E-03	+1.5164	+0.0285
13	537.998E-03	+1.5035	-.0198
14	200.395E-02	+1.5388	-.0551
15	390.832E-03	+1.5871	-.0422

TABLEAU V9.3.2.4:

Deuxieme Etape de la Recherche avec $a=0.0005$

Point j	F	$X1 \cdot 10^{+2}$	X2
1	190.366E-04	+1.5518	-.0068
2	211.024E-04	+1.5523	-.0067
3	230.324E-04	+1.5519	-.0063
4	173.511E-04	+1.5522	-.0072
5	155.652E-04	+1.5517	-.0073
6	141.233E-04	+1.5520	-.0076
7	126.164E-04	+1.5515	-.0078
8	114.173E-04	+1.5519	-.0081
9	101.885E-04	+1.5514	-.0082
10	923.146E-05	+1.5518	-.0086
11	827.983E-05	+1.5513	-.0087
12	756.406E-05	+1.5516	-.0091
13	688.877E-05	+1.5512	-.0092
14	641.342E-05	+1.5515	-.0096
15	601.359E-05	+1.5510	-.0097
16	577.788E-05	+1.5514	-.0101
17	565.265E-05	+1.5509	-.0102
18	565.576E-05	+1.5512	-.0105
19	580.426E-05	+1.5508	-.0107
20	567.387E-05	+1.5504	-.0103
21	576.063E-05	+1.5505	-.0098
22	601.359E-05	+1.5510	-.0097
23	577.788E-05	+1.5514	-.0101

Conclusion

Notre étude nous a essentiellement permis de connaître l'efficacité des méthodes numériques d'optimisation pour l'identification des paramètres cinétiques des réactions simples.

Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que les deux modèles hydrauliques simulent bien le phénomène ayant lieu dans un réacteur fermé (à volume constant) isotherme et parfaitement agité en utilisant des capillaires sous une certaine réserve pour leurs diamètres (\emptyset capillaire ≤ 1 mm).

Enfin cette étude pourra être étendue pour les réactions complexes (réversibles, successives, etc.) en développant ce logiciel et en le rendant plus conversationnel.

Bibliographie

1. "Chemical reactor Analysis and design". Wily, 1979.
- Froment and Bischoff
2. "Techniques de l'Ingénieur". J 1134, 1981.
- Guy-Marie Côme
3. "Chemical Engineering Kinetics". Mc. Graw Hill, 1970.
4. "OPTIMIZATION : Theory and Practice". J. M. SMITH
Mc. Graw Hill, 1970.
- BEVERIDGE and
Schechter
5. "Conception des réacteurs chimiques industriels". EYROLLES, 1981
- J. Horak et J. Pasek
6. "Applied statistics for engineers." - W. VOLK Second-Edition
7. "Méthodes de calcul numérique". Tome 1. Edition du
P. S. J., 1984.
- Claude Nowakowski
8. "Méthodes statistiques de l'ingénieur". DUNOD, 1983
- A. H. BOWKER
G. J. LIEBERMAN

Annexe

TABLEAU N: 1 ;
 MODELE 1 - CAPILLAIRE N 1

t (s)	H1 (cm)	H2 (cm)	H3 (cm)
0	9.75	9.75	9.75
10	9.60	9.60	9.60
20	9.45	9.45	9.45
30	9.30	9.30	9.30
40	9.15	9.15	9.15
50	9.00	9.00	9.00
60	8.85	8.85	8.85
70	8.70	8.70	8.70
80	8.55	8.55	8.55
90	8.40	8.40	8.40
100	8.25	8.25	8.25
110	8.10	8.10	8.10
120	7.95	7.95	7.95
130	7.80	7.80	7.80
140	7.65	7.65	7.65
150	7.50	7.50	7.50
160	7.30	7.35	7.35
170	7.15	7.20	7.15
180	7.00	7.05	6.95
190	6.85	6.90	6.80
200	6.70	6.75	6.65
210	6.55	6.60	6.50
220	6.40	6.45	6.35
230	6.25	6.30	6.20
240	6.10	6.15	6.00
250	5.95	6.00	5.85
260	5.80	5.85	5.70
270	5.65	5.70	5.55
280	5.50	5.55	5.40
290	5.35	5.40	5.25
300	5.20	5.25	5.10
310	5.05	5.10	4.90
320	4.90	4.95	4.75
330	4.75	4.80	4.60
340	4.60	4.70	4.45
350	4.45	4.55	4.30

TABLEAU N° 2 :
MODELE 1 - CAPILLAIRE N 2

t (s)	H1 (CM)	H2 (CM)	H3 (CM)
0	9.80	9.80	9.80
5	9.10	9.10	9.10
10	8.25	8.25	8.20
15	7.40	7.45	7.40
20	6.50	6.60	6.55
25	5.65	5.70	5.70
30	4.70	4.85	4.80
35	3.80	3.90	3.85
40	2.85	2.90	2.90
45	1.80	1.90	1.90
50	.80	.95	.90

TABLEAU N° 3 :

MODELE 1 - CAPILLAIRE N 4

t (s)	H1 (CM)	H2 (CM)
0	9.80	9.80
10	9.70	9.70
20	9.60	9.60
30	9.50	9.50
40	9.40	9.40
50	9.30	9.30
60	9.20	9.20
70	9.10	9.10
80	9.00	9.00
90	8.90	8.90
100	8.80	8.75
110	8.65	8.65
120	8.55	8.55
130	8.45	8.45
140	8.35	8.35
150	8.25	8.25
160	8.10	8.15
170	8.00	8.05
180	7.90	7.90
190	7.80	7.80
200	7.70	7.70
210	7.60	7.60
220	7.50	7.50
230	7.35	7.40
240	7.25	7.30
250	7.15	7.20
260	7.05	7.10
270	6.95	7.00
280	6.85	6.90
290	6.75	6.75
300	6.65	6.65
310	6.55	6.55
320	6.45	6.35

TABLEAU N: 4 :
 MODELE 2 - CAPILLAIRE N 2

t (s)	H1 (cm)	H2 (cm)	H3 (cm)	LOGH1	LOGH2	LOGH3	LOG $\frac{dH1}{dT}$	LOG $\frac{dH2}{dT}$	LOG $\frac{dH3}{dT}$
0	19.00	19.00	19.00	+1.279	+1.279	+1.279			
5	15.00	15.00	15.00	+1.176	+1.176	+1.176	-.097	-.097	-.097
10	12.40	12.60	12.50	+1.093	+1.100	+1.097	-.284	-.319	-.301
15	10.20	10.40	10.30	+1.009	+1.017	+1.013	-.357	-.357	-.357
20	9.00	9.10	8.90	+.954	+.959	+.949	-.620	-.585	-.553
25	7.60	7.70	7.80	+.881	+.886	+.892	-.553	-.553	-.658
30	6.80	7.00	6.80	+.833	+.845	+.833	-.796	-.854	-.699
35	6.10	6.20	6.00	+.785	+.792	+.778	-.854	-.796	-.796
40	5.50	5.50	5.40	+.740	+.740	+.732	-.921	-.854	-.921
50	4.50	4.60	4.50	+.653	+.663	+.653	-1.000	-1.046	-1.046
60	3.80	3.80	3.70	+.580	+.580	+.568	-1.155	-1.097	-1.097
70	3.20		3.20	+.505		+.505	-1.222		-1.301
80	2.70		2.85	+.431		+.455	-1.301		-1.456
90	2.30		2.50	+.362		+.398	-1.398		-1.456
100	2.00		2.20	+.301		+.342	-1.523		-1.523
110	1.80		2.00	+.255		+.301	-1.699		-1.699
120	1.60		1.85	+.204		+.267	-1.699		-1.824

TABLEAU N° 5 :

MODELE 2 - CAPILLAIRE N 3

t (S)	H1 (CM)	H2 (CM)	H3 (CM)	LOGH1	LOGH2	LOGH3	LOG- $\frac{dH1}{dT}$	LOG- $\frac{dH2}{dT}$	LOG- $\frac{dH3}{dT}$
0	19.00	19.00	19.00	+1.279	+1.279	+1.279			
10	17.90	17.90	17.90	+1.253	+1.253	+1.253			
20	16.95	16.95	16.95	+1.229	+1.229	+1.229	-1.959	-1.959	-1.959
30	16.10	16.15	16.15	+1.207	+1.208	+1.208	-1.022	-1.022	-1.022
40	15.40	15.45	15.40	+1.188	+1.189	+1.188	-1.071	-1.097	-1.097
50	14.75	14.75	14.75	+1.169	+1.169	+1.169	-1.155	-1.155	-1.125
60	14.15	14.15	14.10	+1.151	+1.151	+1.149	-1.187	-1.155	-1.187
70	13.60	13.55	13.60	+1.134	+1.132	+1.134	-1.222	-1.222	-1.187
80	13.10	13.10	13.10	+1.117	+1.117	+1.117	-1.260	-1.222	-1.301
90	12.65	12.65	12.60	+1.102	+1.102	+1.100	-1.301	-1.347	-1.301
100	12.20	12.20	12.20	+1.086	+1.086	+1.086	-1.347	-1.347	-1.301
110	11.85	11.85	11.85	+1.074	+1.074	+1.074	-1.347	-1.347	-1.398
120	11.45	11.40	11.45	+1.059	+1.057	+1.059	-1.456	-1.456	-1.456
130	11.10	11.00	11.10	+1.045	+1.041	+1.045	-1.398	-1.347	-1.398
140	10.80	10.70	10.80	+1.033	+1.029	+1.033	-1.456	-1.398	-1.456
150	10.45	10.45	10.45	+1.019	+1.019	+1.019	-1.523	-1.523	-1.523
160	10.15	10.15	10.15	+1.006	+1.006	+1.006	-1.456	-1.602	-1.456
170	9.85	9.90	9.85	+0.993	+0.996	+0.993	-1.523	-1.523	-1.523
180	9.60	9.60	9.60	+0.982	+0.982	+0.982	-1.523	-1.602	-1.523
190	9.35	9.35	9.35	+0.971	+0.971	+0.971	-1.602	-1.523	-1.602
200	9.15	9.10	9.15	+0.961	+0.959	+0.961	-1.602	-1.602	-1.602
210	8.95	8.90	8.90	+0.952	+0.949	+0.949	-1.699	-1.602	-1.699
220	8.70	8.75	8.70	+0.940	+0.942	+0.940	-1.699	-1.699	-1.602
230	8.50		8.50	+0.929		+0.929	-1.824	-1.824	-1.699
240	8.30		8.30	+0.919		+0.919	-1.699		-1.699
250	8.15		8.15	+0.911		+0.911	-1.699		-1.699
260	7.95		7.95	+0.900		+0.900	-1.824		-1.824
270	7.75		7.75	+0.889		+0.889	-1.699		-1.699
280	7.60		7.60	+0.881		+0.881	-1.699		-1.699
290	7.45		7.45	+0.872		+0.872	-1.824		-1.824
300	7.30		7.30	+0.863		+0.863	-1.824		-1.824
310	7.20		7.10	+0.857		+0.851	-1.824		-1.824
320	7.05		7.00	+0.848		+0.845	-2.000		-1.699
330	6.90		6.85	+0.839		+0.836	-1.824		-2.000
340	6.75		6.65	+0.829		+0.823	-1.824		-1.824
350	6.60		6.55	+0.820		+0.816	-1.824		-1.699

TABLEAU N° 6 :
MODELE 2 - CAPILLAIRE N 4

t (s)	H1 (CM)	H2 (CM)	H3 (CM)	LOGH1	LOGH2	LOGH3	LOG $\frac{dH1}{dT}$	LOG $\frac{dH2}{dT}$	LOG $\frac{dH3}{dT}$
0	19.00	19.00	19.00	+1.279	+1.279	+1.279			
10	17.80	17.90	17.90	+1.250	+1.253	+1.253			
20	16.80	16.85	16.90	+1.225	+1.227	+1.228	- .921	- .959	- .959
30	16.00	16.00	16.00	+1.204	+1.204	+1.204	-1.000	- .979	-1.000
40	15.20	15.25	15.25	+1.182	+1.183	+1.183	-1.097	-1.071	-1.046
50	14.50	14.55	14.65	+1.161	+1.163	+1.166	-1.097	-1.125	-1.125
60	13.90	13.95	14.00	+1.143	+1.145	+1.146	-1.155	-1.155	-1.222
70	13.40	13.45	13.45	+1.127	+1.129	+1.129	-1.222	-1.222	-1.187
80	12.80	12.90	12.95	+1.107	+1.111	+1.112	-1.301	-1.301	-1.260
90	12.40	12.40	12.45	+1.093	+1.093	+1.095	-1.222	-1.260	-1.301
100	11.90	11.95	12.05	+1.076	+1.077	+1.081	-1.398	-1.301	-1.301
110	11.50	11.55	11.65	+1.061	+1.063	+1.066	-1.301	-1.347	-1.398
120	11.20	11.25	11.20	+1.049	+1.051	+1.049	-1.398	-1.398	-1.398
130	10.80	10.80	10.85	+1.033	+1.033	+1.035	-1.523	-1.523	-1.347
140	10.40	10.45	10.50	+1.017	+1.019	+1.021	-1.398	-1.347	-1.456
150	10.10	10.15	10.20	+1.004	+1.006	+1.009	-1.398	-1.456	-1.456
160	9.80	9.85	9.90	+ .991	+ .993	+ .996	-1.523	-1.523	-1.523
170	9.50	9.50	9.60	+ .978	+ .978	+ .982	-1.523	-1.523	-1.523
180	9.30	9.25	9.30	+ .968	+ .966	+ .968	-1.523	-1.456	-1.523
190	9.00	9.00	9.10	+ .954	+ .954	+ .959	-1.699	-1.602	-1.523
200	8.80	8.75	8.85	+ .944	+ .942	+ .947	-1.523	-1.602	-1.699
210	8.60	8.50	8.60	+ .934	+ .929	+ .934	-1.699	-1.602	-1.602
220	8.45	8.30	8.40	+ .927	+ .919	+ .924	-1.699	-1.602	-1.602
230	8.15	8.15	8.20	+ .911	+ .911	+ .914	-1.824	-1.699	-1.699
240	8.00	7.95	8.00	+ .903	+ .900	+ .903	-1.523	-1.824	-1.699
250	7.75	7.70	7.85	+ .889	+ .886	+ .895	-1.824	-1.699	-1.699
260	7.60	7.50	7.60	+ .881	+ .875	+ .881	-1.602	-1.602	-1.824
270	7.50	7.30	7.45	+ .875	+ .863	+ .872	-1.824	-1.699	-1.824
							-2.000		

TABLEAU N°8

Caracteristiques des Capillaires

Capillaire N°	Longueur(cm)	Diametre(mm)
1	3.34	.820
2	4.32	1.900
3	4.58	.820
4	3.80	.850

TABLE 7

0.05 probability of a larger value of *F*

*n*₁ = degrees of freedom for numerator
*n*₂ = degrees of freedom for denominator

<i>n</i> ₂ \ <i>n</i> ₁	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	20	24	30	40	50	75	100	200	∞			
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	243	244	245	246	248	249	250	251	252	253	254	254	254	254		
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.36	19.37	19.38	19.39	19.40	19.41	19.42	19.42	19.43	19.43	19.44	19.45	19.46	19.47	19.47	19.48	19.49	19.49	19.50	19.50
3	10.13	9.55	9.25	9.12	9.01	8.94	8.88	8.84	8.81	8.78	8.76	8.74	8.71	8.69	8.66	8.64	8.62	8.60	8.58	8.57	8.56	8.56	8.56	8.56	8.56	
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.93	5.91	5.87	5.84	5.80	5.77	5.74	5.71	5.70	5.68	5.66	5.65	5.64	5.63	5.63	
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.78	4.74	4.70	4.68	4.64	4.60	4.56	4.53	4.50	4.46	4.44	4.42	4.40	4.38	4.37	4.36	4.36	
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.96	3.92	3.87	3.84	3.81	3.77	3.75	3.72	3.71	3.69	3.68	3.67	3.67	
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.63	3.60	3.57	3.52	3.49	3.44	3.41	3.38	3.34	3.32	3.29	3.28	3.25	3.24	3.23	3.23	
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.34	3.31	3.28	3.23	3.20	3.15	3.12	3.08	3.05	3.03	3.00	2.98	2.96	2.94	2.93	2.92	
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.13	3.10	3.07	3.02	2.98	2.93	2.90	2.86	2.82	2.80	2.77	2.76	2.72	2.71	2.70	2.70	
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.97	2.94	2.91	2.86	2.82	2.77	2.74	2.70	2.67	2.64	2.61	2.59	2.56	2.55	2.54	2.54	
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.86	2.82	2.79	2.74	2.70	2.65	2.61	2.57	2.53	2.50	2.47	2.45	2.42	2.41	2.40	2.40	
12	4.75	3.88	3.49	3.26	3.11	3.00	2.92	2.85	2.80	2.76	2.72	2.69	2.64	2.60	2.54	2.50	2.46	2.42	2.38	2.35	2.32	2.30	2.28	2.27	2.27	
13	4.67	3.80	3.41	3.18	3.02	2.92	2.84	2.77	2.72	2.67	2.63	2.60	2.55	2.51	2.45	2.42	2.38	2.34	2.32	2.28	2.26	2.24	2.22	2.21	2.21	
14	4.60	3.73	3.34	3.11	2.96	2.85	2.77	2.70	2.65	2.60	2.56	2.53	2.48	2.44	2.39	2.35	2.31	2.27	2.24	2.21	2.19	2.17	2.15	2.14	2.14	
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.70	2.64	2.59	2.55	2.51	2.48	2.43	2.39	2.34	2.29	2.25	2.21	2.18	2.15	2.12	2.10	2.08	2.07	2.07	
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.45	2.42	2.37	2.33	2.28	2.24	2.20	2.16	2.13	2.09	2.07	2.04	2.02	2.01	2.01	
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.62	2.55	2.50	2.45	2.41	2.38	2.33	2.29	2.23	2.19	2.15	2.11	2.08	2.04	2.02	1.99	1.97	1.96	1.96	
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.29	2.25	2.19	2.15	2.11	2.07	2.04	2.00	1.98	1.95	1.93	1.92	1.92	
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.55	2.48	2.43	2.38	2.34	2.31	2.26	2.21	2.15	2.11	2.07	2.04	2.00	1.96	1.94	1.91	1.89	1.88	1.88	
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.52	2.45	2.40	2.35	2.31	2.28	2.23	2.18	2.12	2.08	2.04	1.99	1.96	1.92	1.90	1.87	1.85	1.84	1.84	
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.28	2.25	2.20	2.15	2.09	2.05	2.00	1.96	1.93	1.89	1.87	1.84	1.82	1.81	1.81	
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.47	2.40	2.35	2.30	2.26	2.23	2.18	2.13	2.07	2.03	1.98	1.93	1.91	1.87	1.84	1.81	1.79	1.78	1.78	
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.45	2.38	2.32	2.28	2.24	2.20	2.14	2.10	2.04	2.00	1.96	1.91	1.88	1.84	1.82	1.79	1.77	1.76	1.76	
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.43	2.36	2.30	2.26	2.22	2.18	2.13	2.09	2.02	1.98	1.94	1.89	1.86	1.82	1.80	1.76	1.74	1.73	1.73	
25	4.24	3.38	2.99	2.76	2.60	2.49	2.41	2.34	2.28	2.24	2.20	2.16	2.11	2.06	2.00	1.96	1.92	1.87	1.84	1.80	1.77	1.74	1.72	1.71	1.71	
26	4.22	3.36	2.97	2.74	2.58	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.18	2.14	2.09	2.04	1.99	1.95	1.91	1.86	1.83	1.79	1.76	1.73	1.71	1.70	1.70	
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.30	2.25	2.20	2.16	2.12	2.07	2.02	1.97	1.93	1.88	1.84	1.80	1.77	1.74	1.71	1.69	1.68	1.68	
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.44	2.36	2.29	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.96	1.91	1.87	1.81	1.78	1.75	1.72	1.69	1.67	1.66	1.66	
29	4.18	3.33	2.94	2.70	2.54	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.14	2.10	2.05	2.00	1.94	1.90	1.85	1.80	1.77	1.73	1.71	1.68	1.65	1.64	1.64	
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.34	2.27	2.21	2.16	2.12	2.08	2.04	1.98	1.93	1.88	1.84	1.79	1.75	1.72	1.69	1.66	1.64	1.63	1.63	
32	4.15	3.30	2.90	2.67	2.51	2.40	2.32	2.25	2.19	2.14	2.10	2.07	2.02	1.97	1.91	1.86	1.82	1.76	1.74	1.69	1.67	1.64	1.61	1.60	1.60	
34	4.13	3.28	2.88	2.65	2.49	2.38	2.30	2.23	2.17	2.12	2.08	2.05	2.00	1.95	1.89	1.84	1.80	1.74	1.71	1.67	1.64	1.61	1.58	1.57	1.57	
36	4.11	3.26	2.86	2.63	2.48	2.36	2.28	2.21	2.15	2.10	2.06	2.03	1.98	1.93	1.87	1.82	1.78	1.72	1.69	1.65	1.62	1.59	1.56	1.55	1.55	
38	4.10	3.25	2.85	2.62	2.46	2.35	2.26	2.19	2.14	2.09	2.05	2.02	1.96	1.92	1.85	1.80	1.76	1.71	1.67	1.64	1.60	1.57	1.54	1.53	1.53	
40	4.08	3.23	2.83	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.07	2.04	2.00	1.95	1.90	1.84	1.79	1.74	1.69	1.66	1.61	1.59	1.56	1.53	1.52	1.52	
42	4.07	3.22	2.81	2.59	2.43	2.32	2.23	2.17	2.11	2.06	2.02	1.99	1.94	1.89	1.82	1.78	1.73	1.68	1.64	1.60	1.57	1.54	1.51	1.50	1.50	
44	4.06	3.21	2.80	2.58	2.42	2.31	2.22	2.16	2.10	2.05	2.01	1.98	1.92	1.87	1.81	1.76	1.72	1.66	1.63	1.58	1.56	1.52	1.49	1.48	1.48	
46	4.05	3.20	2.81	2.57	2.41	2.30	2.21	2.14	2.08	2.03	1.99	1.96	1.90	1.85	1.79	1.74	1.70	1.64	1.61	1.56	1.53	1.50	1.47	1.46	1.46	
48	4.04	3.19	2.80	2.56	2.41	2.30	2.21	2.14	2.08	2.03	1.99	1.96	1.90	1.85	1.79	1.74	1.70	1.64	1.61	1.56	1.53	1.50	1.47	1.45	1.45	
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.02	1.98	1.95	1.90	1.85	1.78	1.74	1.69	1.63	1.60	1.55	1.52	1.48	1.46	1.44	1.44	
55	4.02	3.17	2.78	2.54	2.38	2.27	2.18	2.11	2.05	2.00	1.97	1.93	1.88	1.83	1.76	1.72	1.67	1.61	1.58	1.52	1.50	1.46	1.43	1.41	1.41	
60	4.00	3.15	2.76	2.52	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.95	1.92	1.86	1.81	1.75	1.70	1.65	1.59	1.56	1.50	1.48	1.44	1.41	1.39	1.39	
65	3.99	3.14	2.75	2.51	2.36	2.24	2.15	2.08	2.02	1.98	1.94	1.90	1.85	1.80	1.73	1.68	1.63	1.57	1.54	1.49	1.46	1.42	1.39	1.37	1.37	
70	3.98	3.13	2.74	2.50	2.35	2.23	2.14	2.07	2.01	1.97	1.93	1.89	1.84	1.79	1.72	1.67	1.62	1.56	1.53	1.47	1.45	1.40	1.37	1.35	1.35	
80	3.96	3.11	2.72	2.48	2.33	2.21	2.12	2.05	1.99	1.95	1.91	1.88	1.82	1.77	1.70	1.65	1.60	1.54	1.51	1.45	1.42	1.38	1.35	1.32	1.32	
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.30	2.19	2.10	2.03	1.97	1.92	1.88	1.85	1.79	1.73	1.68	1.63	1.57	1.51	1.48	1.42	1.39	1.34	1.31	1.28	1.28	
125	3.92	3.07	2.68	2.44	2.29	2.17	2.08	2.01	1.95	1.90	1.86	1.83	1.77	1.72	1.65	1.60	1.55	1.49	1.45	1.39	1.36	1.31	1.27	1.25	1.25	
150	3.91	3.06	2.67	2.43	2.27	2.16	2.07	2.00	1.94	1.89	1.85	1.82	1.76	1.71	1.64	1.59	1.54	1.47	1.44	1.37	1.34	1.29	1.25	1.22	1.22	
200	3.89	3.04	2.65	2.41	2.26	2.14	2.05	1.98	1.92	1.87	1.83	1.80	1.74	1.69	1.62	1.57	1.52	1.45	1.42	1.35	1.32	1.27	1.22	1.19	1.19	
400	3.86	3.02	2.62	2.39	2.23	2.12	2.03	1.96	1.90	1.85	1.81	1.78	1.72	1.67	1.60	1.54	1.49	1.42	1.38	1.32	1.28	1.22	1.16	1.13	1.13	
1000	3.85	3.00	2.61	2.38	2.22	2.10	2.02	1.95	1.89	1.84	1.80															

```

10  REM *****
20  REM *
30  REM * Programme permettant de calculer les Parametres *
4   REM *   caracteristiques des Modeles CINETIQUES: *
40  REM *           -La Constante de Vitesse et *
50  REM *           -L'ordre de la Reaction *
60  REM *
70  REM *****
80  DIM A(3,3),Xn(1,3),H(100),Yc(100),Ym(100)
90  READ P1,Pa
100 DATA 32,10
110 PRINT "          MODELE 1 -CAPILLAIRE 4 - ESSAI (H2)"
120 PRINT
130 PRINT "   Premiere Etape de la Recherche avec a=0.05"
140 PRINT "   Deuxieme Etape de la Recherche avec a=0.0005"
150 PRINT
160 FOR I=0 TO P1
170 READ H(I)
180 PRINT "H(";I;")=";H(I)
190 NEXT I
200 REM MODELE 1-CAPILLAIRE N 1
210 REM ESSAI H(2) , P1= 30
220 DATA 9.75,9.60,9.45,9.30,9.15,9.00,8.85,8.70,8.55,
8.40,8.25,8.10,7.95,7.80,7.65,7.50,7.35,7.2,7.05,6.9
230 DATA 6.75,6.6,6.45,6.3,6.15,6,5.85,5.7,5.55,5.4,5.25
240 REM ESSAI H(1) , P1= 30
250 DATA 9.75,9.60,9.45,9.30,9.15,9.00,8.85,8.70,8.55,
8.40,8.25,8.10,7.95,7.80,7.65,7.50,7.3,7.15,7.0,6.85,6.7
260 DATA 6.55,6.4,6.25,6.1,5.95,5.8,5.65,5.5,5.35,5.2
270 REM ESSAI H(3) , P1= 30
280 DATA 9.75,9.60,9.45,9.30,9.15,9.00,8.85,8.70,8.55,
8.40,8.25,8.10,7.95,7.80,7.65,7.50,7.35,7.15,6.95,6.8
290 DATA 6.65,6.5,6.35,6.2,6,5.85,5.7,5.55,5.4,5.25,5.1
300 REM MODELE 1-CAPILLAIRE N 4
310 REM ESSAI H(2) , P1= 32
320 DATA 9.8,9.7,9.6,9.5,9.4,9.3,9.2,9.1,9,8.9,8.75,
8.65,8.55,8.45,8.35,8.25,8.15,8.05,7.9,7.8,7.7,7.6
330 DATA 7.5,7.4,7.3,7.2,7.1,7,6.9,6.75,6.65,6.55,6.35
340 REM ESSAI H(1) , P1= 32
350 DATA 9.8,9.7,9.6,9.5,9.4,9.3,9.2,9.1,9,8.9,8.8,8.65,
8.55,8.45,8.35,8.25,8.1,8,7.9,7.8,7.7,7.6,7.5,7.35
360 DATA 7.25,7.15,7.05,6.95,6.85,6.75,6.65,6.55,6.45
370 REM MODELE 2-CAPILLAIRE N 3
380 REM ESSAI (H1) , P1= 35
390 DATA 19,17.9,16.95,16.1,15.4,14.75,14.15,13.6,13.1,
12.65,12.2,11.85,11.45,11.1,10.8,10.45,10.15,9.85,9.6
400 DATA 9.35,9.15,8.95,8.7,8.5,8.3,8.15,7.95,7.75,7.6

```

```

410 DATA 7.45,7.3,7.2,7.05,6.9,6.75,6.6
420 REM ESSAI (H3) , P1= 35
430 DATA 19,17.9,16.95,16.15,15.4,14.75,14.1,13.6,
13.1,12.6,12.2,11.85,11.45,11.1,10.8,10.45,10.15,9.85
440 DATA 9.6,9.35,9.15,8.9,8.7,8.5,8.3,8.15,7.95,7.75
450 DATA 7.6,7.45,7.3,7.1,7,6.85,6.65,6.55
460 REM ESSAI (H2) , P1= 22
470 DATA 19,17.9,16.95,16.15,15.45,14.75,14.15,13.55,
13.1,12.65,12.2,11.85,11.4,11,10.7,10.45,10.15
480 DATA 9.9,9.6,9.35,9.1,8.9,8.75
490 REM MODELE 2-CAPILLAIRE N 4
500 REM ESSAI (H1) , P1= 27
510 DATA 19,17.8,16.8,16,15.2,14.5,13.9,13.4,12.8,12.4,
11.9,11.5,11.2,10.8,10.4,10.1,9.8,9.5,9.3,9
520 DATA 8.8,8.6,8.45,8.15,8,7.75,7.6,7.5
530 REM ESSAI (H2) , P1= 27
540 DATA 19,17.9,16.85,16,15.25,14.55,13.95,13.45,12.9,
12.4,11.95,11.55,11.25,10.8,10.45,10.15,9.85,9.5,9.25,9
550 DATA 8.75,8.5,8.3,8.15,7.95,7.7,7.5,7.3
560 REM ESSAI (H3) , P1= 27
570 DATA 19,17.9,16.9,16,15.25,14.65,14,13.45,12.95,
12.45,12.05,11.65,11.2,10.85,10.5,10.2,9.9,9.6,9.3,9.1
580 DATA 8.85,8.6,8.4,8.2,8,7.85,7.6,7.45
590 FOR I=1 TO P1
600 Ym(I)=H(0)-H(I)
610 NEXT I
620 FOR I=1 TO P1
630 PRINT "Ym(";I;")=";Ym(I)
640 NEXT I
650 READ D,N,N1
660 DATA .0005,2,40
670 P=D*(N-1+SQR(N+1))/(N*SQR(2))
680 Q=D*(-1+SQR(N+1))/(N*SQR(2))
690 FOR M=1 TO N1
700 IF M=1 THEN
710 FOR J=2 TO 3
720 READ A(1,J)
730 NEXT J
740 DATA 0.9647,0.0415
750 REM CALCUL DES XIJ
760 K=0
770 FOR I=2 TO 3
780 K=K+1
790 L=I-K
800 FOR J=2 TO 3
810 IF J=I THEN
820 A(I,J)=A(L,J)+P
830 ELSE
840 A(I,J)=A(L,J)+Q
850 END IF
860 NEXT J
870 NEXT I

```

```

880 REM CALCUL DES F(I,1)
890 FOR I=1 TO 3
900 FOR J=2 TO 3
910 IF J=2 THEN
920 X1=A(I,J)
930 ELSE
940 X2=A(I,J)
950 END IF
960 NEXT J
970 GOSUB 1810
980 A(I,1)=F
990 NEXT I
1000 PRINT " -----"
1010 PRINT "! Point j!      F      !      X1      !      X2      !"
1020 PRINT " -----"
1030 FOR I=1 TO 3
1040 PRINT USING "3X,DD,6X,3D.3DE,2X,S3D.4D,3X,S3D.4D
";I,A(I,1),A(I,2),A(I,3)
1050 NEXT I
1060 GOSUB 1440
1070 FOR J=2 TO 3
1080 Xn(1,J)=A(3,J)+A(2,J)-A(1,J)
1090 IF J=2 THEN
1100 X1=Xn(1,J)
1110 ELSE
1120 X2=Xn(1,J)
1130 END IF
1140 A(1,J)=Xn(1,J)
1150 NEXT J
1160 GOSUB 1810
1170 A(1,1)=F
1180 PRINT USING "3X,DD,6X,3D.3DE,2X,S3D.4D,3X,S3D.4D
";4,A(1,1),A(1,2),A(1,3)
1190 ELSE
1200 FOR J=2 TO 3
1210 Xn(1,J)=A(1,J)+A(3,J)-A(2,J)
1220 IF J=2 THEN
1230 X1=Xn(1,J)
1240 ELSE
1250 X2=Xn(1,J)
1260 END IF
1270 A(2,J)=Xn(1,J)
1280 NEXT J
1290 GOSUB 1810
1300 A(2,1)=F
1310 REM PERMUTATION
1320 FOR J=1 TO 3
1330 I=1
1340 X=A(I,J)
1350 A(I,J)=A(I+1,J)
1360 A(I+1,J)=X
1370 NEXT J
1380 GOSUB 1440
1390 PRINT USING "3X,DD,6X,3D.3DE,2X,S3D.4D,3X,S3D.4D
";M+3,A(1,1),A(1,2),A(1,3)
1400 END IF
1410 NEXT M
1420 GINIT

```

```

1430 GOTO 2020
1440 REM *****
      * Sous-Programme de Classement des Sommets *
1450 REM * Du Simplex suivant les valeurs décroissantes *
1460 REM * de la fonction de Critere F *
1470 REM *****
1480 IF M=1 THEN
1490 FOR I=1 TO 3
1500 FOR K=I+1 TO 3
1510 J=1
1520 IF A(I,J)<A(K,J) THEN
1530 X=A(I,J)
1540 A(I,J)=A(K,J)
1550 A(K,J)=X
1560 J=2
1570 Y=A(I,J)
1580 A(I,J)=A(K,J)
1590 A(K,J)=Y
1600 J=3
1610 Z=A(I,J)
1620 A(I,J)=A(K,J)
1630 A(K,J)=Z
1640 END IF
1650 NEXT K
1660 NEXT I
1670 ELSE
1680 IF A(2,1)<A(3,1) THEN
1690 X=A(3,1)
1700 A(3,1)=A(2,1)
1710 A(2,1)=X
1720 I=2
1730 FOR J=2 TO 3
1740 X=A(I,J)
1750 A(I,J)=A(I+1,J)
1760 A(I+1,J)=X
1770 NEXT J
1780 END IF
1790 END IF
1800 RETURN
1810 REM *****
      * Sous-Programme du Calcul de la Fonction *
1820 REM * de Critere F *
1830 REM *****
1840 B=X1*Pa*H(0)^X2/2
1850 FOR V=1 TO P1
1860 IF V=1 THEN
1870 Yc(V)=X1*Pa*(H(0)^X2+H(1)^X2)/2
1880 ELSE
1890 S=B
1900 FOR W=1 TO V-1
1910 S=S+X1*Pa*H(W)^X2
1920 NEXT W
1930 Yc(V)=S+X1*Pa*H(V)^X2/2
1940 END IF

```

```
1950 NEXT V
1960 C=0
1970 FOR V=1 TO P1
1980 C=C+(Ym(V)-.01*Yc(V))^2
1990 NEXT V
2000 F=C
2010 RETURN
2020 END
```

