

50376
1973
233-1

THESES

présentées à
L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE
pour l'obtention du grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par
Jacques MONTASTIER
Ingénieur E.N.S.C.L.
Attaché de Recherche au C.N.R.S.

1^{ère} THESE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYDATION DU METHANE:
ETUDE EXPERIMENTALE ET SIMULATION SUR ORDINATEUR ET
CALCULATRICE HYBRIDE. METHODES DE SIMULATION DE
MODELES DE PROCESSUS EN CHAINES RAMIFIEES.**

2^{ème} THESE

**ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES EN CHIMIE
ANALYTIQUE PHYSIQUE. CAS DE LA CHROMATOGRAPHIE EN
PHASE GAZEUSE ET DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE.**



Soutenues le 23 mars 1973 devant la Commission d'Examen

Président : M. P. BACCHUS
Examineurs : M. M. LUCQUIN
M. F. LAURENT
Membre invité : M. G. GUIOCHON

M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
Me LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique
Me SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HERMAN Maurice	Physique
M. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)

M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique - Electronique
Me RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie
Me ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques.

A MES PARENTS

A EVELYNE

A Monsieur P.MORET, Professeur de Mathématiques
Spéciales, pour son enthousiasmante initiation
à la physique et à la chimie en Classes Prépa-
ratoires du Lycée Jean-Baptiste SAY.

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, sous la direction bienveillante de Monsieur le Professeur LUCQUIN. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il nous a réservé ainsi que pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Monsieur le Professeur BACCHUS a bien voulu nous honorer de sa présence et accepter la présidence de notre Jury. Nous l'assurons de notre respectueuse reconnaissance et nous le remercions d'avoir bien voulu autoriser notre présence au Laboratoire de Calcul de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

Monsieur le Professeur LAURENT a bien voulu nous accueillir au Centre d'Automatique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE. Sa bienveillante autorité et sa parfaite compréhension de nos problèmes de "chimiste" ont permis la réalisation et l'achèvement de notre étude de simulation. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de nos remerciements et de notre reconnaissance.

Monsieur le Professeur GUIOCHON nous a fait l'honneur de bien vouloir nous faire bénéficier de sa compétence en matière de chimie analytique physique et d'orienter de ses conseils l'élaboration et la rédaction de notre travail de seconde Thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre très respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur NICLAUSE, de l'Université de NANCY, nous a fait l'honneur de s'informer régulièrement de l'état d'avancement de nos travaux et de nous prodiguer de judicieux conseils. Nous le prions de trouver ici l'expression de nos remerciements respectueux.

Monsieur le Professeur BEN-AIM a bien voulu parrainer notre travail auprès du C.N.R.S.. Nous lui exprimons à ce propos toute notre reconnaissance et nous le remercions très sincèrement de ses suggestions concernant notre travail.

Monsieur le Professeur GOUDMAND, Directeur de l'U.E.R. de Chimie de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, a bien voulu nous aider à entreprendre une étude thermodynamique de notre modèle d'oxydation du méthane. Nous le prions de trouver ici l'expression de nos vifs remerciements.

Nous remercions également pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour la qualité de ses conseils, Monsieur J.P. MALENGE, Professeur à l'I.U.T. d'Informatique de l'Université de NICE.

Nous remercions le Centre National de la Recherche Scientifique dont l'aide matérielle nous a permis de mener à bien nos travaux de recherche.

Le travail de simulation sur calculatrice hybride a été réalisé au Centre d'Automatique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE. Nous remercions très respectueusement son Directeur, Monsieur le Professeur VIDAL. Nous remercions bien sincèrement Monsieur le Professeur POVY qui a bien voulu nous aider de ses conseils et Monsieur le Professeur TOULOTTE qui participa de façon prépondérante à la réalisation de notre première simulation hybride. Que M.M. P.BORNE et J.C.GENTINA dont la compétence a permis de mettre en oeuvre et d'achever ce travail, trouvent ici l'expression de nos remerciements et de notre amitié ainsi que M.M.STAROSWIECKI.

Le travail de simulation sur ordinateur a été réalisé au Laboratoire de Calcul de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE. Nous remercions très sincèrement Monsieur le Professeur CARREZ de l'aide qu'il a bien voulu nous apporter ainsi que Madame REMY, Ingénieur au C.N.R.S., dont la compétence et l'amabilité nous furent si précieuses. Que M.L.STRUYVE trouve ici l'expression de notre amitié et de nos remerciements pour les conseils techniques qu'il a bien voulu nous donner.

Nous savons gré à nos collègues du Laboratoire des discussions fructueuses que nous avons eues avec eux. Nous remercions en particulier M.M. A.PERCHE et A.PEREZ dont la collaboration nous fut précieuse ainsi que M. J. EGRET que nous assurons ici de notre amitié.

Nous remercions également de leur collaboration M.M. B.HECQUET du Laboratoire de Chimie Organique III, dirigé par Monsieur le Professeur LANDAIS, et P.LE GARFF, Ingénieur E.N.S.C.L., et nous les saluons ici bien amicalement.

La réalisation matérielle d'une partie de ce travail eût été impossible sans l'amabilité de M.M. KACZALA, Directeur du bureau parisien de la Société E.A.I.,

M.M. ANDREANI, SWINERS et VASSENAIX de la
Compagnie THOMSON-C.S.F.,

M. DORE de la Société FRANLAB à
RUEIL-MALMAISON,

que nous assurons de notre reconnaissance.

Nous n'oublions pas bien sûr pour leur collaboration technique M.M. CARPENTIER, MAILLE et TIBAUX et principalement M. B.LHOYEZ que nous assurons de notre amitié.

Le travail d'impression de ces recueils a pu être mené à bien grâce à la compétence du personnel de l'imprimerie de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE. Nous les remercions tous bien sincèrement.

- o 0 o -

L'ordinateur, tout comme l'employé humain, est soumis au principe de PETER. S'il commence par faire du très bon travail, les gens ont tendance à le promouvoir à des tâches plus difficiles, jusqu'à ce qu'il atteigne son niveau d'incompétence.

PETER L.J. et HULL R.

Le Principe de Peter

P L A N

I N T R O D U C T I O N.

C H A P I T R E 1 : MORPHOLOGIE DE L'OXYDATION DU METHANE ENTRE 400 ET 700°C.

1.1.- LES PHENOMENES BASSE PRESSION (P < 150 TORR) ET HAUTE TEMPERATURE (Θ > 600°C).

1.1.1.- LES FLAMMES A LONG RETARD.

1.1.2.- LES REACTIONS LENTES DE FLAMMES A LONG RETARD (OU CONTRACTIONS LENTES).

1.2.- LES PHENOMENES HAUTE PRESSION.

1.2.1.- LES FLAMMES NORMALES.

1.2.2.- LES FLAMMES FROIDES.

1.2.3.- LE RALENTISSEMENT.

1.2.4.- LA LIAISON RALENTISSEMENT - FLAMMES FROIDES.

C H A P I T R E 2 : ESSAI D'INTERPRETATION ET RECHERCHE DE MODELES CHIMIQUES.

2.1.- LES FLAMMES A LONG RETARD.

2.1.1.- RESULTATS ANALYTIQUES.

2.1.2.- ADDITIONS D'HYDROGENE ET DE MONOXYDE DE CARBONE.

2.1.3.- EXTENSION DE LA NOTION DE REACTION LENTE DE FLAMME A LONG RETARD.

2.2.- LE RALENTISSEMENT.

2.2.1.- RESULTATS ANALYTIQUES.

2.2.2.- DEFINITION DE LA REACTIVITE DU MILIEU.

2.2.3.- ROLE DU RALENTISSEMENT ENTRE LES MECANISMES DE BASSE ET DE HAUTE TEMPERATURES.

2.3.- LES FLAMMES FROIDES ET LA LIAISON RALENTISSEMENT - FLAMMES FROIDES.

2.3.1.- RESULTATS ANALYTIQUES.

2.3.2.- INTERPRETATION.

2.4.- CONSEQUENCES SUR L'ETUDE DE CES PHENOMENES.

2.4.1.- RALENTISSEMENT ET COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE.

2.4.2.- EXPLOITATION DES MODELES CINETIQUES ENVISAGEABLES.
INTERET D'UN MODELE DE HAUTE TEMPERATURE DU METHANE.

C H A P I T R E 3 : RECHERCHE, EXPLOITATION ET THEORIE DES MODELES.

3.1.- LA THEORIE DES REACTIONS EN CHAINES RAMIFIEES ENVISAGEE DE
MANIERE SIMPLE ET FONDAMENTALE.

3.1.1.- LA NOTION DE CENTRE ACTIF.

3.1.2.- ASPECT ALEATOIRE DES REACTIONS EN CHAINES RAMIFIEES.

3.1.3.- POSSIBILITES D'EXTENSIONS DES MODELES.

3.2.- L'EXPLOITATION CLASSIQUE.

3.2.1.- METHODES PROBABILISTES ET DETERMINISTES.

3.2.2.- RECHERCHE DE SOLUTIONS APPROCHEES.

3.2.3.- INSUFFISANCE DES METHODES D'APPROXIMATION.

3.3.- LA THEORIE DES MODELES.

3.3.1.- LA NOTION DE PROCESSUS DYNAMIQUE. REPRESENTATION.
IDENTIFICATION.

3.3.2.- PROBLEMES POSES PAR LA SIMULATION DES MODELES.

3.4.- CONCLUSIONS.

C H A P I T R E 4 : LES TECHNIQUES DE L'ANALYSE NUMERIQUE.

4.1.- HISTORIQUE.

4.2.- METHODES NUMERIQUES D'INTEGRATION A PAS SEPARES
ET A PAS LIES.

4.2.1.- LES METHODES. PROPRIETES GENERALES ET CLASSIFICATION.

4.2.2.- AVANTAGES ET INCONVENIENTS.

4.2.3.- LA METHODE RETENUE.

4.3.- METHODES D'ESTIMATION DES VARIABLES DE DECISION.

4.3.1.- METHODES HEURISTIQUES.

4.3.2.- METHODES THEORIQUEMENT FONDEES.

4.3.3.- APPLICATIONS DU CRITERE DES MOINDRES CARRES.

- 4.3.4.- METHODES PARTICULIERES DE RECHERCHE D'UN EXTREMUM.
- 4.3.5.- CONCLUSIONS.

C H A P I T R E 5 : SIMULATION SUR ORDINATEUR DE MODELES SIMPLES DE
PROCESSUS EN CHAINES RAMIFIEES.

- 5.1.- SIMULATION DE MODELES THEORIQUES DE RAMIFICATION DIRECTE.
 - 5.1.1.- PRESENTATION ET MISE EN OEUVRE DES MODELES.
 - 5.1.2.- RESULTATS.
 - 5.1.3.- GENERALISATION DES MODELES.
- 5.2.- SIMULATION DE MODELES THEORIQUES DE RAMIFICATION INDIRECTE.
 - 5.2.1.- PRESENTATION ET MISE EN OEUVRE DES MODELES.
 - 5.2.2.- RESULTATS.
 - 5.2.3.- POSSIBILITES D'EXTENSIONS DES MODELES.
- 5.3.- SIMULATION D'UN MODELE EXPERIMENTAL DE BROMURATION DE
L'ACIDE ACETIQUE.
 - 5.3.1.- PRESENTATION ET MISE EN OEUVRE DU MODELE.
 - 5.3.2.- RESULTATS.
- 5.4.- UTILISATION DES TECHNIQUES NUMERIQUES D'ESTIMATION LINEAIRE
DES VARIABLES DE DECISION.
- 5.5.- CONCLUSIONS.

C H A P I T R E 6 : RECHERCHE ET ANALYSE DE MODELES CONTINUS SIMPLES PAR
LES TECHNIQUES ANALOGIQUES ET HYBRIDES.

- 6.1.- RECHERCHE D'UN MODELE CONTINU.
 - 6.1.1.- UTILISATION DES TECHNIQUES ANALOGIQUES POUR LA
SIMULATION DE MODELES DOTES DE COEFFICIENTS
ARBITRAIRES.
 - 6.1.2.- SIMULATION DE MODELES DE RAMIFICATION DIRECTE AVEC
EMPOISONNEMENT DES CENTRES ACTIFS.
 - 6.1.3.- POSSIBILITES D'EXTENSION DE L'EMPLOI DE LA METHODE.
- 6.2.- TECHNIQUES HYBRIDES DE SIMULATION.
 - 6.2.1.- INTRODUCTION.
 - 6.2.2.- ANALYSE DE MODELES BIOLOGIQUES CONTINUS PAR L'HYBRIDE.

C H A P I T R E 7 : SIMULATION ET ESSAI D'IDENTIFICATION SUR ORDINATEUR ET CALCULATRICE HYBRIDE D'UN MODELE D'OXYDATION DE HAUTE TEMPERATURE DU METHANE.

7.1.- SUPPORT EXPERIMENTAL ET PRESENTATION DU MODELE CHIMIQUE.

7.2.- SIMULATION SUR ORDINATEUR.

7.2.1.- PROBLEMES POSES PAR LA SIMULATION.

7.2.2.- RESULTATS OBTENUS DANS LES PREMIERES ETAPES DU PROCESSUS.

7.2.3.- INTERET DE LA METHODE.

7.3.- SIMULATION ET ESSAI D'IDENTIFICATION SUR CALCULATRICE HYBRIDE.

7.3.1.- METHODE DE SIMULATION. RESULTATS.

7.3.2.- ESSAIS D'IDENTIFICATION. RESULTATS.

7.3.3.- AVANTAGES DES METHODES HYBRIDES.

7.4.- CONCLUSIONS.

C H A P I T R E 8 : POSSIBILITES D'EXTENSIONS DES METHODES DE RECHERCHE ET D'EXPLOITATION DES MODELES.

8.1.- MODELES BIOLOGIQUES.

8.1.1.- MODELES DE REPRODUCTIONS ASEXUEES.

8.1.2.- MODELES DE TRAITEMENT DE LA POLLUTION.

8.1.3.- SIMULATION SUR ORDINATEUR DE MODELES DE REPRODUCTIONS DE POPULATIONS SEXUEES.

8.1.4.- MODELES DE CROISSANCE ECONOMIQUE.

8.2.- MODELES CHIMIQUES.

8.2.1.- COMPLEXITE DES MODELES D'OXYDATION D'HYDROCARBURES.

8.2.2.- SOLUTIONS PROPOSEES POUR UNE EXPLOITATION SIMPLE ET RATIONNELLE.

8.3.- INTRODUCTION DE CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES.

8.3.1.- THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE.

8.3.2.- THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRREVERSIBLES.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E .

A N N E X E S :

ANNEXE 1 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

ANNEXE 2 : TECHNIQUES ANALYTIQUES.

ANNEXE 3 : PROGRAMME DE CALCUL SUR ORDINATEUR.

- o O o -

I N T R O D U C T I O N

L'oxydation du méthane, combustible naturel très répandu, a fait l'objet de nombreux travaux dont on pouvait attendre la mise en évidence d'un mécanisme simple en raison de la petitesse de la molécule. Bien au contraire, le comportement physico-chimique du méthane apparaît assez complexe et la recherche de son mécanisme d'oxydation est à l'origine de nombreuses interprétations.

Ainsi, les travaux de LEWIS et VON ELBE (1), BONE et GARDNER (2) et principalement VANPEE (3) (4) (5), LUCQUIN et coll. (6), ont particulièrement mis en évidence plusieurs faits importants :

- La combustion du méthane est une réaction en chaînes ramifiées caractérisée par la formation intermédiaire de formaldéhyde ;
- le formaldéhyde joue un rôle de composé critique à basse température ;
- un diagramme pression-température montre (5) l'existence de deux Flammes Froides, d'une limite d'Inflammation Normale avec un lobe et d'un coefficient négatif de température peu marqué ou "Ralentissement" (6).

A partir de ces résultats, une étude systématique s'imposait.

Nous avons d'abord effectué un balayage paramétrique aussi serré que possible de notre domaine d'études compris entre 400 et 700°C et 0 et 800 torr. Faisant varier systématiquement la pression et la température des mélanges méthane-oxygène ainsi que la concentration du méthane, nous avons pu préciser la morphologie des Flammes à Long Retard (à basse pression et haute température), des Flammes Froides et des Flammes Normales (à haute pression) et de la Réaction Lente essentiellement dans le domaine de Ralentissement (entre basse et haute températures). Nous avons ainsi obtenu, à partir d'enregistrements d'intensité lumineuse et de variation de pression, des renseignements fort précieux mais insuffisants pour nous permettre de proposer des mécanismes rendant compte valablement des faits observés.

Le remarquable développement des méthodes d'analyse quantitative et principalement de la Chromatographie en Phase Gazeuse nous a permis d'observer le comportement des entités moléculaires du milieu réactionnel, parfois dans un domaine aussi peu accessible à l'analyse chimique que celui des Flammes Froides et la spectrométrie de masse nous a autorisé à confirmer certains de ces résultats analytiques. La détection des entités radicalaires et la mesure de leurs concentrations peuvent être réalisées par spectrométrie de masse, les travaux d'ELTENTON (7) d'une part, de LE GOFF, CASSUTO et PENTENERO (8) d'autre part, l'ont montré. Nous n'avons pu, pour notre part, envisager une telle étude, l'appareil utilisé ne nous le permettant pas.

Le rapprochement des divers résultats morphologiques et analytiques nous a toutefois permis d'établir un mécanisme réactionnel d'oxydation de haute température du méthane. Le but de l'étape suivante apparaissait alors clairement : disposant d'un modèle "expérimental", nous devions tenter de le simuler et d'en étudier la structure afin d'en estimer les variables de décision que sont les constantes de vitesses ^{*}.

Ne pouvant expliciter la solution et renonçant à tout emploi a priori des méthodes d'approximation, trop peu satisfaisantes, nous avons jugé bon de traiter le modèle dans son intégralité, soit dix-sept réactions dotées de constantes de vitesses calculées à la température des expériences. Nous estimions que la simplification, toujours souhaitable, du modèle était susceptible de jaillir de la solution générale obtenue par simulation.

Deux possibilités de traitement s'offraient à nous, soit par une méthode "discrète" sur ordinateur, soit par une méthode "continue" sur calculatrice analogique. Dans l'un et l'autre cas, nous n'avons pas abordé d'emblée le traitement du modèle du méthane et préféré mettre au point, à l'initiative de Monsieur le Professeur LUCQUIN (9) (10), une méthode "synthétique" de recherche et de traitement de modèles comprenant trois étapes :

- Le traitement de modèles théoriques de ramifications directe et indirecte, modèles parfois très simples (de dimension maximale 5) susceptibles de généralisation en dehors de la chimie, par exemple en biologie ;

* La notion de modèle sera précisée au chapitre 3 mais nous pouvons dès maintenant définir un modèle comme l'ensemble des réactions chimiques ou des relations mathématiques représentant l'évolution d'un processus.

- le traitement de modèles de moyenne dimension (de l'ordre de 10) en liaison avec l'expérience afin de déterminer le modèle optimal à l'aide d'un vecteur fixe de paramètres réels ;

- le traitement d'un modèle de grande dimension (entre 15 et 25) afin de réaliser son identification c'est-à-dire une estimation paramétrique rendant compte de façon optimale des résultats expérimentaux.

Nous constaterons que l'apport des méthodes et calculatrices hybrides s'est avéré prépondérant.

Nous avons jugé opportun de schématiser ici les principales étapes de nos recherches. La mise en oeuvre et la réalisation d'un tel travail nous ont amené à utiliser la notion d'analogie, source de solutions simples et élégantes, et à développer l'emploi de méthodes opérantes et susceptibles de généralisation.

- o 0 o -

B I B L I O G R A P H I E

- (1) LEWIS B. et VON ELBE G.- Combustion , flames and explosions of gases - Academic Press, NEW-YORK, 1938.
 - (2) BONE W.A. et GARDNER J.B.- Proc. Roy. Soc., LONDRES , 1936, 154, 297.
 - (3) VANPEE M. et GRARD F.- Fuel, 1955, 34, 433.
 - (4) VANPEE M.- Thèse, LOUVAIN, 1955.
 - (5) VANPEE M.- C. R. Acad. Sci., 1956, 243, 804.
 - (6) EGRET J., SOCHET L.R. et LUCQUIN M.- Bull. Soc. Chim., 1965, 2205.
 - (7) ELTENTON G.C.- J. Chem. Phys., 1942, 10, 403 ; J. Chem. Phys., 1947, 15, 455.- Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 1949, 468.
 - (8) LE GOFF P., CASSUTO A. et PENTENERO A.- Application de la spectrométrie de masse à la cinétique chimique - Université de NANCY, 1964.
 - (9) LUCQUIN M., MONTASTIER J., LANGRAND F. et PERCHE A.- J. Chim. Phys., 1969, 66, 1389.
 - (10) LUCQUIN M., MONTASTIER J., LANGRAND F., PEREZ A. et PERCHE A.- J. Chim. Phys., 1969, 66, 1714.
-

C H A P I T R E 1

MORPHOLOGIE DE L'OXYDATION DU METHANE ENTRE 400 ET 700°C.

Nous envisagerons dans ce chapitre l'aspect physico-chimique de la réaction d'oxydation du méthane par l'oxygène, seul combustible utilisé.

Nos installations et méthodes - méthode statique de MALLARD et LE CHATELIER et méthodes de mesures des variations des grandeurs physiques (pression, émission lumineuse) - sont d'un emploi courant au laboratoire. Nous n'en présenterons qu'un aperçu en Annexe 1 à ce travail.

Les expériences ont été pratiquement toutes réalisées dans un réacteur cylindrique en silice transparente de 110 ml. Nous signalerons celles effectuées dans un réacteur semblable de 330 ml par EGRET (1).

1.1.- LES PHENOMENES BASSE PRESSION ($P < 150$ TORR) ET HAUTE TEMPERATURE ($\Theta > 600^\circ\text{C}$).

1.1.1.- LES FLAMMES A LONG RETARD.

Les diagrammes d'inflammations de la plupart des hydrocarbures saturés comprennent généralement, à basse pression et haute température, deux régions (figure 1) :

- Une région de Flammes Normales (FN), flammes assez lumineuses et de faibles retards ;

- une région de Flammes à Long Retard (FLR), flammes bleues ou blanc-bleuâtres, peu lumineuses, qui sont des flammes du monoxyde de carbone et de l'hydrogène accumulés par la réaction lente. Cette région a la forme d'une péninsule délimitée par les courbes BC et BD, la courbe BC étant mise en évidence par la discontinuité de la luminosité et des retards à l'inflammation.

Les courbes ABC et BD sont indépendantes et relatives l'une au combustible initial, l'autre à une réaction secondaire.

Ces Flamme à Long Retard ont été observées par FRELING (2) avec des mélanges méthane-oxygène, éthane-oxygène, éthane-air, butane-air et hexane-air, par JAMES (3) avec des mélanges cyanogène-air. Celles du méthane ont été particulièrement étudiées par VANPEE et FALLY (4), HOARE et WALSH (5), VIOSSAT, CHAMBOUX et LUCQUIN (6).

La figure 2a présente un enregistrement de pression réalisé dans la péninsule à 630°C pour un mélange à 5 % de méthane. La vitesse, représentée par la valeur de la pente $d(\Delta P)/dt$, croît et passe par un maximum ; brusquement, une contraction de pression se manifeste, provoquée par l'existence de la Flamme à Long Retard. En dehors de la péninsule, une contraction moins brutale remplace la flamme (figure 2b) : on l'appelle Réaction Lente de Flamme à Long Retard (RLFLR). Nous n'avons pas observé de discontinuité entre les courbes des retards de la flamme et la contraction lente.

La figure 3 présente trois diagrammes isothermes (570, 600 et 630°C) de Flamme à Long Retard, tracés à partir d'enregistrements de pression, qui semblent confirmer la disparition de ce phénomène au-delà de 35 %. Nous signalerons qu'un relèvement du domaine a été observé, à 577°C, au voisinage du stoechiométrique, par VIOSSAT, CHAMBOUX et LUCQUIN (6) à partir d'enregistrements d'effet lumineux ; mais nous ne l'avons pas observé dans nos propres expériences.

Signalons enfin un phénomène observé dans la partie inférieure du domaine, à la fois par effet lumineux et par effet de pression (figure 4) : la flamme est suivie de phénomènes explosifs successifs, semblables mais atténués, se produisant à des intervalles de temps à peu près égaux. Ces "inflammations" successives ont été observées avec le monoxyde de carbone par ASHMORE et NORRISH (7), DICKENS, DOVE et LINNETT (8) et avec le méthane et l'hexane par FRELING (2). Ce dernier a proposé l'hypothèse la plus sérieuse : la contraction provoquant l'entrée dans le réacteur d'une partie du mélange initial encore contenu dans l'ajutage, la réaction pourrait redémarrer, engendrant une nouvelle contraction de pression et le processus se poursuivrait jusqu'à épuisement des gaz combustibles.

Des analyses chromatographiques nous ont effectivement permis d'observer une légère augmentation des quantités de méthane et d'oxygène après la flamme. Par ailleurs, PERCHE (9) a montré que la fermeture du robinet d'introduction des gaz, après la première flamme, supprimait, non la deuxième,

mais toutes les suivantes et que sa réouverture autorisait, au bout de quelques minutes, l'apparition d'inflammations successives.

1.1.2.- LES REACTIONS LENTES DE FLAMMES A LONG RETARD (OU CONTRACTIONS LENTES).

Nous avons suivi leur évolution par des enregistrements de pression et d'effet lumineux.

Nous examinerons en particulier les enregistrements d'effet lumineux de la figure 5 réalisés à 600°C pour 12,5 % de méthane, après interposition sur le faisceau lumineux d'un filtre bleu de transmission 0,75 entre 3850 et 4000 Å qui permet de s'affranchir d'une partie du flux émis par le four. Nous observons :

- L'apparition, à 160 torr, du pic de Réaction Lente "primaire" qui prend de l'importance jusqu'à l'Explosion Normale (soit vers 280 torr) ;
- la transformation de la Flamme à Long Retard en Réaction Lente de Flamme à Long Retard, les deux pics semblant subsister jusqu'à l'Explosion Normale conformément aux observations de FRELING.

Des expériences réalisées avec deux filtres interférentiels centrés sur 3960 et 5050 Å (de transmissions 0,33 et 0,36) ne nous ont pas permis de localiser une éventuelle émission lumineuse de cette Contraction Lente pour des concentrations de méthane supérieures à 35 %. Nous reviendrons sur cette question au paragraphe 2.1.3..

1.2.- LES PHENOMENES HAUTE PRESSION.

La figure 6 présente un diagramme Pression-Température tracé par EGRET et LUCQUIN (10) pour un mélange 66,7 % introduit dans un réacteur de 330 ml. Nous remarquons le domaine des Inflammations Normales en Deux Stades (FN₂), le domaine des Flamme Froides (FF₁ et FF₂) et le domaine des Réactions Lentes compris entre la limite réactionnelle "l m n" et les limites d'explosion "a b c d". Ce dernier domaine comprend les zones 1 et 3 de basse et de haute températures et la zone 2 intermédiaire, dite de "Ralentissement", dont l'existence semble liée à celle des Flamme Froides.

Nous allons étudier la morphologie de ces phénomènes et, en particulier, celle du Ralentissement.

1.2.1.- LES FLAMMES NORMALES.

Les Flammes Normales du méthane peuvent être observées au-delà de 550°C sur les enregistrements de pression et d'effet lumineux où elles se manifestent par une violente pulsation due à leur caractère très énergétique. Des enregistrements d'effet lumineux réalisés entre 600 et 800°C à des pressions inférieures à 700 torr (figure 7a) nous ont permis d'observer avec précision un dédoublement de leur limite (figure 7b).

Par ailleurs, pour la plupart des hydrocarbures saturés (méthane excepté), les Flammes Normales qui se produisent dans le domaine de température des Flammes Froides (soit à peu près entre 300 et 400°C) sont appelées Flammes Normales de Second Stade (FN_2) : on observe une explosion peu lumineuse (Flamme Froide) suivie d'une Flamme Normale bien plus intense. Ce phénomène s'explique généralement (11) par le fait que la Flamme Froide, chauffant les gaz, modifie la concentration et la nature du mélange et provoque l'apparition d'une Flamme Normale dans une région où, non précédée d'une Flamme Froide, elle ne devrait pas se produire.

Dans le cas du méthane, ce phénomène semble se produire à température plus élevée, soit entre 480 et 560°C. Il paraît avoir été observé par EGERTON (12) par compression adiabatique, et par EGRET et LUCQUIN (10), qui, à 488°C et 700 torr, ont pu enregistrer une pulsation de pression due à la Flamme Froide avant la pulsation due à la Flamme Normale. Mais il faut insister sur le fait que ces deux stades, postulés par analogie avec les autres hydrocarbures, sont extrêmement difficiles à mettre en évidence et qu'ils ne l'ont été que peu souvent.

Nous n'avons pas envisagé d'effectuer une étude physique et analytique de ce phénomène en raison des dangers présentés par l'inflammation des mélanges au-delà de 800 torr, de l'encrassement du réacteur et de la complexité, observée au spectromètre de masse, du mélange réactionnel à cet endroit.

1.2.2.- LES FLAMMES FROIDES.

Les Flammes Froides du méthane peuvent être observées entre 480 et 560°C soit à des températures nettement plus élevées que les autres hydrocarbures. Elles se manifestent (figures 8 et 9) par des pulsations successives de pression d'amplitudes bien inférieures à celles des Inflammations Normales.

Nous soulignerons :

a) L'observation d'une troisième Flamme Froide de faible amplitude non encore observée auparavant, au-delà de 730 torr et vers 510°C et dont la figure 8 présente un enregistrement réalisé à 501°C et 800 torr ;

b) les difficultés éprouvées pour tracer la limite du domaine de Flammes Froides du côté des hautes températures alors que du côté des basses températures le tracé de la limite se fait aisément.

La température augmentant, nous avons observé (figure 9) une lente disparition du pic de pression de la deuxième flamme qui semble "fondre" dans le pic de pression de la première. Le résultat apparaît sous forme d'une nouvelle contraction de pression que nous avons appelée C_1 . Bien que moins violent que l'Inflammation Normale, ce phénomène provoque également un net dépôt de carbone dans le réacteur, de sorte qu'on peut le considérer comme le véritable intermédiaire entre Flamme Froide et Flamme Normale à haute température.

Ces divers domaines ont été délimités et tracés avec précision sur le diagramme isochore de la figure 10.

1.2.3.- LE RALENTISSEMENT.

Nous avons précisé le tracé de la zone (\mathcal{L}) obtenue par enregistrement de l'émission lumineuse et défini une nouvelle zone (\mathcal{P}) obtenue par enregistrement de la variation de pression.

1.2.3.1.- Mélange 66,7 %.

a) Intensité lumineuse.

Les variations de l'intensité lumineuse maximale I_M ont été étudiées entre 450 et 650°C le long d'une vingtaine d'isobares. La figure 11 présente le faisceau des courbes obtenues entre 440 et 666 torr ; les lieux des points

d'inflexion I_1 et I_2 constituent les limites de basse et de haute températures de (\mathcal{L}) que nous appellerons respectivement "première limite" et "deuxième limite".

b) Variation de pression.

La figure 12 présente les variations avec la température de la vitesse maximale W_M de la réaction -déterminée à partir de $d(\Delta P)/dt = f(t)$ - le long des isobares 650, 750 et 800 torr.

Ces courbes sont semblables aux courbes $I_M = f(\theta)$ et les limites de (\mathcal{P}) sont définies de la même manière que celles de (\mathcal{L}).

c) Périodes.

Dans les deux cas, nous avons mesuré les périodes τ_i et τ_p des maximums ainsi que leurs différences $\Delta\tau = \tau_i - \tau_p$.

Quand la température s'élève, τ_i , τ_p et $\Delta\tau$ décroissent. Ainsi, pour τ_p (figure 13), cette décroissance est importante dans le domaine de Réaction Lente de basse température, devient faible dans la zone de Ralentissement, puis plus importante dans la haute température.

Les limites (\mathcal{L}) et (\mathcal{P}) de la zone de Ralentissement apparaissent sur le diagramme 66,7 % de la figure 14.

1.2.3.2.- Influence de la concentration.

a) Concentrations inférieures à 66,7 %.

- Mélange 55 %.

Une détermination semblable des deux points d'inflexion I_1 et I_2 nous a permis de délimiter (figure 14) les zones (\mathcal{L}) et (\mathcal{P}), avec toutefois pour (\mathcal{L}) la même imprécision qu'avec le mélange 66,7 % à basse pression (faiblesse du signal) et à haute pression (perturbations dues aux Flammes Froides).

Par rapport au diagramme 66,7 %, nous observons :

- Une moindre superposition des deux zones ;
- un faible décalage global en température ;
- une réduction, à une pression donnée, des "largeurs" des deux zones (mesurées en °C).

- Mélanges 25 %, 35 % et 45 %.

Nous avons tracé les variations de I_M et W_M avec la température le long de l'isobare 300 torr (figure 15). Dans la première série, le Ralentissement apparaît dès 35 % alors qu'il n'apparaît qu'à 45 %, plus nettement toutefois, dans la seconde.

Le Ralentissement ne semble donc se produire que lorsqu'il y a excès de méthane par rapport au stoechiométrique.

b) Concentrations supérieures à 66,7 %.

- Mélanges 75 %.

Sur la figure 14c apparaissent les limites de (\mathcal{L}) et (\mathcal{P}) tracées à partir de courbes dont certaines sont reproduites sur la figure 16.

Nous observons :

- Un recouvrement mutuel à peu près total des deux zones ;
- un déplacement, dans les deux cas, de la première limite vers les basses températures ;
- un "élargissement" de (\mathcal{L}) et (\mathcal{P}).

- Mélanges 85 % et 95 %.

Le "coefficient négatif" de température déjà observé à 75 % s'accroît nettement à 85 % et 600 torr (figure 17a) et à 95 % et 700 torr (figure 17b). A 66,7 %, ce coefficient n'est que faiblement positif ou nul.

Par ailleurs, le déplacement de la première limite vers les basses températures s'est encore accentué.

1.2.3.3.- Conclusions.

Concernant l'apparition et l'importance du Ralentissement, nous observons donc les faits suivants :

- a) Le Ralentissement se manifeste comme une zone de moindre réactivité entre les mécanismes de basse et de haute températures ;
- b) il apparaît au-delà du mélange stoechiométrique sous ses deux aspects (\mathcal{L}) et (\mathcal{P}) ;
- c) sa "largeur" en température croît avec la concentration du méthane, la première limite se déplaçant vers les basses températures et la seconde limite restant à peu près fixe, tandis que son "amplitude" en pression croît parallèlement ;

d) les deux zones (\mathcal{L}) et (\mathcal{F}) tendent à se recouvrir à peu près complètement pour les fortes concentrations de méthane tandis que l'écart $\Delta\tau$ devient à peu près nul ; ceci indique que les mécanismes responsables de l'émission lumineuse et de la variation de pression pourraient être identiques.

1.2.4.- LA LIAISON RALENTISSEMENT - FLAMMES FROIDES.

De prime abord, un certain parallélisme apparaît entre les évolutions des domaines de Ralentissement et de Flammes Froides. En effet, ces deux phénomènes ne semblent pas exister pour des concentrations inférieures à celles du mélange stoechiométrique. Par ailleurs, lorsque la concentration du méthane augmente, leur limite de basse température se déplace vers les basses températures tandis que leur limite de haute température reste à peu près fixe.

Toutefois, un examen comparatif des diagrammes 55 %, 66,7 % et 75 % de la figure 14, nous montre que, lorsque la concentration du méthane augmente, le point le plus bas du domaine de Flammes Froides subit un relèvement d'environ 200 torr alors que le point le plus bas du Ralentissement est abaissé d'environ 100 torr. Cette différence de comportement apparaît clairement sur le diagramme isotherme 550°C de la figure 18 ; l'importance du Ralentissement vers les fortes concentrations de méthane, contrairement aux Flammes Froides, y est bien mise en évidence.

Cette apparente contradiction avec les conclusions précédentes nous amène à poser le problème du domaine d'existence des Flammes Normales de Second Stade. Il y a lieu, en effet, de se demander à cette occasion comment le domaine de Flammes Froides se prolonge dans le domaine de Flammes Normales. La figure 18 présente les deux hypothèses à envisager, le contact tangentiel et l'intersection des deux limites : autrement dit, le domaine de Flammes Normales de la figure 18 est-il un domaine d'Inflammations en Deux Stades en totalité ou en partie seulement ?

En raison des difficultés expérimentales rencontrées au voisinage du stoechiométrique, il ne nous est pas permis de conclure à l'une ou l'autre possibilité. Toutefois, nous allons tenter de préciser la nature des rapports existant entre le Ralentissement et les Flammes Froides par des études analytiques effectuées dans chacun des deux domaines.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) MONTASTIER J., EGRET J. et LUCQUIN M.- Résultats non encore publiés.
 - (2) FRELING E.- Thèse, PARIS, 1955.- Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 1955, X, 10, 1224 ; 1955, X, 12, 1543 ; 1956, XI, 1, 134.
 - (3) JAMES H.- Thèse, PARIS, 1955.- Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 1957, XII, 12, 1241 ; 1958, XIII, 1, 83.
 - (4) VANPEE M. et FALLY G.- Bull. Soc. Chim. Belgique, 1952, 59, 797.
 - (5) HOARE D.E. et WALSH A.D.- 5th Int. Symp. on Combustion - Reinhold Ed., 1955, 474.
 - (6) VIOSSAT V., CHAMBOUX J. et LUCQUIN M.- Bull. Soc. Chim. France, 1969, 7, 2295.
 - (7) ASHMORE P.G. et NORRISH R.G.W.- Nature, 1951, 167, 390.
 - (8) DICKENS P.G., DOVE J.E. et LINNETT J.W.- Trans. Faraday Soc., 1964, 60, 539.
 - (9) PERCHE A.- Thèse 3ème Cycle, LILLE, 1970, p. 8.
 - (10) EGRET J., SOCHET L.R. et LUCQUIN M.- Bull. Soc. Chim. France, 1965, 8, 2205.
 - (11) LUCQUIN M.- Thèse, PARIS, 1956.- Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 1957, XII, 10, 1079 ; 1957, XII, 11, 1168.
 - (12) EGERTON A.- Nature, 1951, 167, 191.
-

C H A P I T R E 2

ESSAI D'INTERPRETATION ET RECHERCHE DE MODELES CHIMIQUES.

La description des méthodes analytiques employées (polarographie, chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse) fera l'objet de l'Annexe 2.

2.1.- LES FLAMMES A LONG RETARD.

2.1.1.- RESULTATS ANALYTIQUES.

La figure 19 présente les courbes d'évolutions dans le temps du méthane, de l'oxygène, de l'hydrogène, du monoxyde et du dioxyde de carbone obtenues à 630°C et 50 torr avec un mélange à 25 % de méthane.

Tandis que la consommation de l'oxygène augmente progressivement à l'approche de la flamme et croît brutalement peu avant celle-ci, la consommation du méthane augmente sans discontinuité ; on observera avec intérêt qu'au moment de la flamme, il reste environ 40 % du méthane initial. Ceci semble infirmer l'idée généralement admise de l'inhibition par l'hydrocarbure initial de l'oxydation du monoxyde de carbone formé pendant la réaction lente. Par ailleurs, nos essais de dosage du formaldéhyde ne permettent pas de conclure que ce composé intermédiaire, de très faible concentration, est le responsable de cette inhibition.

Nous voyons confirmé le rôle prépondérant joué par le monoxyde de carbone et l'hydrogène. Nous remarquons en particulier que :

- La courbe du monoxyde de carbone suit assez rigoureusement la courbe de la variation de pression ;
- l'hydrogène passe par un maximum avant le monoxyde de carbone ;
- l'accumulation du dioxyde de carbone croît brutalement au moment de la flamme et semble résulter directement de l'oxydation du monoxyde.

2.1.2.- ADDITIONS D'HYDROGENE ET DE MONOXYDE DE CARBONE.

2.1.2.1.- Additions d'hydrogène (figure 20).

A 600°C avec un mélange $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2$ en proportions 1-3-x telles que

$$x = \frac{P(\text{H}_2)}{P(\text{CH}_4) + P(\text{O}_2)}$$

nous avons mis en évidence un domaine de deuxième Flamme à Long Retard, ainsi qu'un domaine de troisième flamme.

Concernant l'isobare 20 torr, nous observons que, pour des additions croissantes d'hydrogène :

- La sigmoïde précédant la flamme disparaît, remplacée progressivement par une contraction où l'oxydation lente de l'hydrogène l'emporte sur celle du méthane ;
- le retard de la première flamme diminue rapidement tandis que son amplitude augmente ;
- la seconde flamme est "annoncée" par une contraction de pression.

2.1.2.2.- Additions de monoxyde de carbone (figure 21).

De la même manière, avec un mélange $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-CO}$ en proportions 1-3-y telles que

$$y = \frac{P(\text{CO})}{P(\text{CH}_4) + P(\text{O}_2)}$$

nous avons, à 600°C, mis en évidence un domaine de deuxième flamme et un domaine de flammes multiples dont la figure 21b présente la traversée le long de l'isochore 30 %.

Nous observons que l'addition de monoxyde de carbone, contrairement à celle d'hydrogène, ne fait pas disparaître la sigmoïde précédant la flamme.

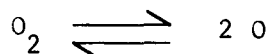
2.1.2.3.- Conclusions.

Ces observations concernant l'effet promoteur des Flammes à Long Retard par l'hydrogène et le monoxyde de carbone, mis également en évidence

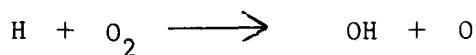
par PERCHE (1), nous permettent de confirmer l'hypothèse communément admise à ce jour et proposée à l'origine par FRELING (2) : une telle inflammation semble se produire dès que l'hydrogène, ou le monoxyde de carbone, ou la somme des deux, atteint une valeur critique. Il nous paraît intéressant d'admettre également que la Flamme à Long Retard ne se manifeste que lorsque le formaldéhyde formé lors de l'oxydation lente du méthane a totalement disparu sous l'action des porteurs de chaînes (2).

Nous pensons que l'attaque par les centres actifs OH formés lors de l'oxydation lente de l'hydrogène et du monoxyde de carbone ajoutés initialement peut provoquer dans le milieu la formation de centres actifs H. Lorsque ces derniers sont en quantité suffisante, ils attaquent le formaldéhyde dont la disparition permet la formation d'une Flamme à Long Retard. Le formaldéhyde se reforme, est à nouveau attaqué ; ce processus peut se poursuivre jusqu'à épuisement des centres actifs H ou de l'inhibition par la vapeur d'eau formée de l'inflammation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.

Toute progression dans la recherche du mécanisme des Flammes à Long Retard implique, semble-t-il, la réalisation d'une étude analytique approfondie, concernant notamment le formaldéhyde. Par ailleurs, des difficultés peuvent provenir de l'importance des phénomènes hétérogènes et surtout de l'incertitude de la présence d'atomes d'oxygène dans le milieu, vers 600°C et à faible pression. A ce dernier propos, nous observerons en effet que le rendement de la dissociation de la molécule d'oxygène



est de l'ordre de 10^{-4} à 2000°K (3) et que la réaction



ne peut être envisagée qu'à des températures nettement plus élevées sous l'action d'un troisième corps (4).

2.1.3.- EXTENSION DE LA NOTION DE REACTION LENTE DE FLAMME A LONG RETARD.

L'enregistrement de pression de la figure 22 réalisé avec un mélange 66,7 % à 650°C et 400 torr montre que la valeur de la vitesse, représentée

par la pente $d(\Delta P)/dt$, maximale près de l'origine, décroît, devient nulle, décroît à nouveau jusqu'à une valeur minimale et tend à s'annuler au bout d'un temps assez long : nous avons appelé C_2 cette lente contraction de pression. Nous observons avec intérêt les évolutions de l'hydrogène et du monoxyde de carbone qui passent l'un et l'autre par un maximum, celui du monoxyde de carbone étant nettement plus prononcé.

Nous avons comparé, d'une part des enregistrements de pression (figure 23a) caractéristiques d'une Flamme à Long Retard (12,5 % et 40 torr), d'une Réaction Lente de Flamme à Long Retard (12,5 % et 200 torr) et d'une Réaction Lente (66,7 % et 200 torr) et, d'autre part les évolutions correspondantes du monoxyde de carbone (figure 23b).

Dans les trois cas, les variations du monoxyde de carbone suivent les variations de la pression et il paraît intéressant de rapprocher ces phénomènes. On peut supposer que le Flamme à Long Retard se produit seulement dans un domaine de faible concentration en hydrocarbure et que, celle-ci augmentant, la flamme se transforme en une contraction qui est d'autant plus lente que l'inhibition par l'hydrocarbure (ou mieux par un produit d'oxydation intermédiaire) est plus importante. On peut alors penser que les phénomènes d'oxydation (explosive ou lente) de l'hydrogène et du monoxyde de carbone permettent de simplifier la description d'un diagramme isotherme tel que celui de la figure 24 où on pourrait distinguer seulement deux régions :

- Un domaine d'Inflammations Normales (en un ou deux stades) ;
- un domaine d'Inflammations à Long Retard qui, au-delà de 35 % à 600°C, ne se produiraient, en raison de l'excès d'hydrocarbure, que sous l'aspect non explosif d'une Contraction Lente.

Les limites de la zone $C_1 + C_2$ ont été tracées à partir d'enregistrements analogues à ceux de la figure 25 réalisés à 600°C avec un mélange 55 % à 463 et 465 torr.

2.2.- LE RALENTISSEMENT.

2.2.1.- RESULTATS ANALYTIQUES.

Cette étude a été effectuée, avec un mélange 66,7 %, au maximum de vitesse de la réaction mesurée à partir d'enregistrements de pression.

2.2.1.1.- Résultats obtenus avec le réacteur de 110 ml.

La figure 26 présente les résultats obtenus entre 450 et 650°C, le long de l'isobare 500 torr. Nous y avons représenté les points d'inflexion I_1 (à 525°C) et I_2 (à 597°C) délimitant la zone de Ralentissement.

Les consommations de méthane et d'oxygène restent à peu près constantes dans la traversée du Ralentissement ; la consommation de l'oxygène, en particulier, est minimale à cet endroit. Le monoxyde et le dioxyde de carbone s'accumulent de façon minimale. Des observations identiques ont été effectuées le long des isobares 400, 600 et 700 torr.

2.2.1.2.- Résultats obtenus avec le réacteur de 330 ml.

La figure 27 présente les résultats obtenus, entre 400 et 700°C, le long de l'isobare 440 torr. Les limites de la zone de Ralentissement sont matérialisées par les températures des points d'inflexion I_1 et I_2 , soit respectivement 525 et 604°C.

Réactifs initiaux.- Le méthane et l'oxygène (non représentés) sont consommés de façon importante jusqu'à 500°C. Leur consommation reste à peu près constante jusqu'à 600°C et augmente à nouveau au-delà.

Produits intermédiaires.- La concentration du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 passe par un maximum vers 450°C, diminue à peu près linéairement jusqu'à 500°C, puis plus brutalement à l'approche de I_1 . Elle diminue encore dans la traversée de la zone de Ralentissement. On peut supposer qu'au delà de 430°C, la décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène l'emporte et que celui-ci commence à alimenter le milieu en radicaux OH. Ce fait est en accord avec les résultats de HOARE, PROTHEROE et WALSH (5) d'une part, de BALDWIN et BRATTAN (6) d'autre part.

La consommation du formaldéhyde CH_2O croît jusqu'à 420°C, semble se stabiliser jusqu'à 480°C, passe par un maximum au voisinage de I_1 et décroît ensuite. Cette accumulation du formaldéhyde au niveau de la limite de basse température du Ralentissement est d'une grande importance.

Produits finaux.- La concentration de l'alcool méthylique CH_3OH passe par un maximum vers 390°C, décroît assez fortement jusqu'à 520°C environ et devient à peu près nulle après la zone de Ralentissement. Ce fait confirme un résultat de FISCHER et TIPPER (7) qui détectèrent vers 400°C, en même temps

que des traces d'hydroperoxyde de méthyle, des quantités assez importantes d'alcool méthylique. La participation importante des réactions d'hydroperoxydation au mécanisme se trouve ainsi confirmée.

Le monoxyde et le dioxyde de carbone s'accumulent parallèlement. Leurs concentrations passent simultanément par un maximum à 430° et à 640°C. Cette forte accumulation de produits finaux semble bien témoigner d'une importante réactivité à basse et à haute températures. Entre 500 et 600°C, les accumulations du monoxyde et du dioxyde de carbone sont minimales.

L'accumulation des acides est maximale vers 530°C, comme le formaldéhyde, mais à l'inverse du monoxyde et du dioxyde de carbone. La plus grande partie de ces acides est sans doute constituée d'acide formique HCOOH. Il ne saurait s'agir d'acide performique HCO₃H, instable bien avant 400°C (il réagit à froid avec les oléfines), d'autant plus que VANPEE (8) a rappelé que sa décomposition s'effectuait de 80 à 90 % en monoxyde de carbone - dont la concentration est ici minimale - et vapeur d'eau.

2.2.1.3.- Conclusions.

Les résultats obtenus avec les deux réacteurs sont assez comparables et permettent de mettre en évidence :

a) L'existence vers 400-430°C d'un mécanisme de basse température possédant probablement un caractère d'hydroperoxydation et doté d'une réactivité importante car les quantités de CH₃OH, H₂O₂, CO et CO₂ sont maximales, CH₂O s'accumule et les consommations de CH₄ et O₂ sont importantes ;

b) l'existence au-delà de 600°C, d'un mécanisme de haute température où l'hydroperoxydation ne joue plus aucun rôle mais où la réactivité est néanmoins très forte puisque nous y observons une croissance bien marquée de la vitesse maximale de la réaction, des consommations de CH₄ et O₂ et des accumulations de CO et CO₂ ;

c) l'existence d'une zone intermédiaire de Ralentissement de réactivité minimale où :

- Les consommations de CH₄ et O₂ ne varient pratiquement pas;
- les quantités de CH₃OH et H₂O₂ sont faibles;
- les accumulations de CO, CO₂ et H₂ sont minimales et à peu près constantes;
- les accumulations de formaldéhyde CH₂O et d'acides (acide formique HCOOH probablement) sont notables et maximales près de la limite de basse température.

Le caractère un peu particulier du coefficient négatif de température observé entre les domaines de basse et de haute températures a incité LUCQUIN et coll. (9) à qualifier de Ralentissement cette zone intermédiaire. Cette dénomination semble justifiée par la réactivité minimale que nous y avons observée.

Cette notion de réactivité prend donc une importance nouvelle et nous allons chercher à la représenter quantitativement.

2.2.2.- DEFINITION DE LA REACTIVITE DU MILIEU.

2.2.2.1.- Critères de réactivité.

Il nous paraît possible de la définir de trois manières

a) par l'inverse du rapport des quantités d'oxygène présentes à un instant donné et à l'instant initial soit

$$p_1 = \frac{1}{\frac{(O_2)_t}{(O_2)_o}}$$

b) par l'inverse du rapport des quantités de monoxyde et de dioxyde de carbone présentes à un instant donné soit

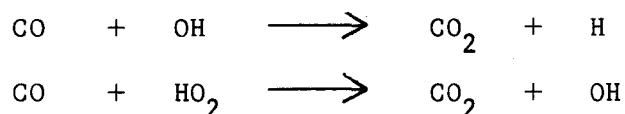
$$p_2 = \frac{1}{\frac{(CO)_t}{(CO_2)_t}}$$

c) par le rapport de la somme des quantités de monoxyde et de dioxyde de carbone présentes à un instant donné à la quantité initiale de méthane soit

$$p_3 = \frac{(CO)_t + (CO_2)_t}{(CH_4)_o}$$

La définition de p_2 suppose que la transformation de CO en CO₂

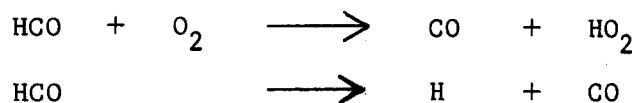
s'effectue par les deux seules réactions



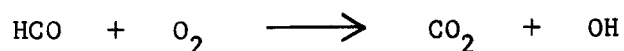
Cette hypothèse paraît réaliste, car dans les conditions présentes, les trois autres modes de formation de CO_2 possibles ne peuvent être envisagés. Examinons les rapidement.

BURGOYNE et HIRSCH (10) montrent que CO ne réagit pas de façon notable avec l'oxygène en-deçà de 1000°C ce qui exclut l'oxydation "sèche" de CO c'est-à-dire la transformation directe de CO en CO_2 par l'oxygène en excès dans le milieu.

La formation directe à partir du formaldéhyde par l'intermédiaire du radical formyle HCO paraît difficile à réaliser. D'une part, nous pouvons en effet supposer avec MALMBERG (11) et HOARE (12) que la durée de vie des radicaux HCO est encore importante à 600°C ; d'autre part, nous estimerons, avec SKIRROW et TIPPER (13), qu'une énergie de 26 à 28 kcal est nécessaire pour dissocier H-CO, ce qui exclut l'intervention, en-deçà de 500°C , des réactions

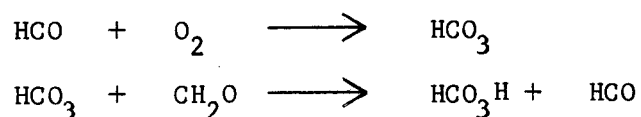


et, a fortiori, de

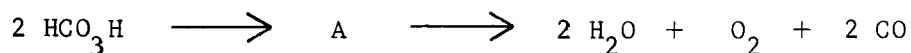


la chaleur de formation de OH étant supérieure à celle de HO_2 (14).

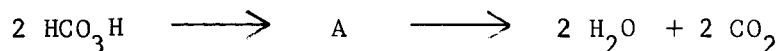
Considérons enfin la formation indirecte de CO_2 à partir du formaldéhyde par l'intermédiaire du radical HCO et de l'acide performique HCO_3H . L'hypothèse de l'existence de l'étape - acide performique dans l'oxydation du formaldéhyde a été suggérée par LEWIS et VON ELBE (15) et reprise par VANPEE (8) qui propose le mécanisme



VANPEE montre que la décomposition de l'acide performique se fait de 80 à 90 % suivant



où A représente un ou plusieurs stades intermédiaires non précisés. La formation du dioxyde de carbone ne se fait que par une réaction secondaire du type



2.2.2.2.- Applications et conclusions.

La figure 28 présente les variations du rapport $(\text{O}_2)/(\text{O}_2)_0$ le long des isothermes 510, 540, 570, 600 et 630°C étudiées avec le réacteur de 110 ml. Nous observons que dans la zone de Ralentissement ce rapport ne varie pas avec la pression et que la réactivité reste à peu près constante.

Quant au rapport CO/CO_2 observé le long de l'isobare 440 torr, avec le réacteur de 330 ml, il passe par un maximum (figure 27c) au voisinage de la limite de basse température du Ralentissement ; la réactivité est donc minimale à cet endroit.

Il en est de même avec le réacteur de 110 ml : le long de l'isobare 500 torr (figure 29), CO/CO_2 passe par un maximum au niveau de I_1 , à 525°C et $(\text{CO} + \text{CO}_2)/(\text{CH}_4)_0$ passe par un minimum peu après I_1 , soit vers 550°C.

Cette étude analytique et l'emploi des critères de réactivité définis ci-dessus nous amènent à conclure essentiellement que la zone de Ralentissement apparaît comme une région de réactivité minimale. Nous retiendrons l'invariance des consommations de méthane et d'oxygène, la formation en quantités minimales des produits finaux CO et CO_2 et le fait que la transformation de CO en CO_2 par l'intermédiaire des radicaux hydroxyle OH et perhydroxyle HO_2 ne se fait pratiquement pas. Ces conclusions sont à rapprocher du fait que le formaldéhyde s'y accumule nettement.

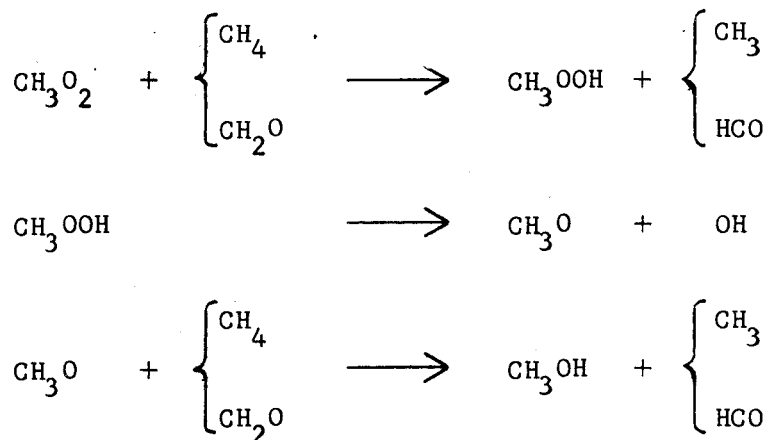
2.2.3.- ROLE DU RALENTISSEMENT ENTRE LES MECANISMES DE BASSE ET DE HAUTE TEMPERATURES.

2.2.3.1.- La basse température.

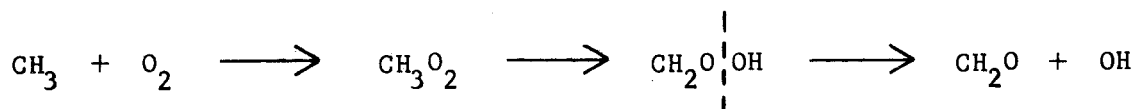
L'importance du rôle que nous faisons jouer à l'hydroperoxydation

en-deçà de 500°C a été envisagée par FISCHER et TIPPER (7) et confirmée et précisée par ANTONIK et LUCQUIN (16) (17).

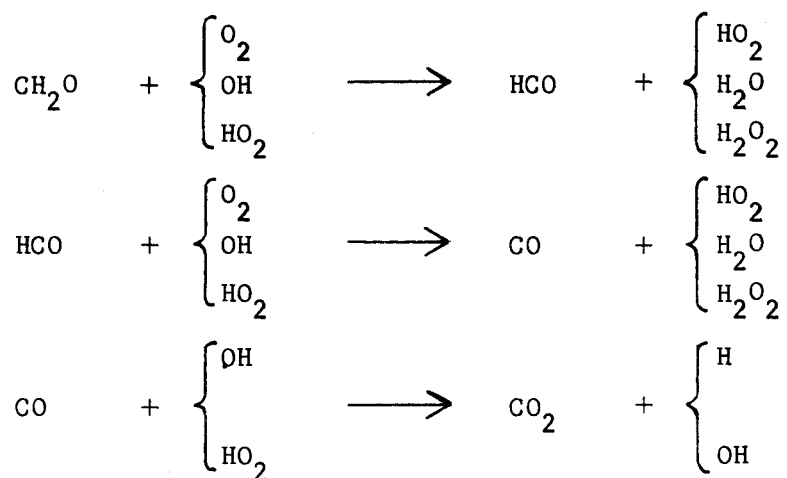
La formation de l'alcool méthylique peut être envisagée classiquement suivant



Le formaldéhyde s'accumule par un processus en chaînes linéaires comprenant une transformation du radical peroxyde par isomérisation



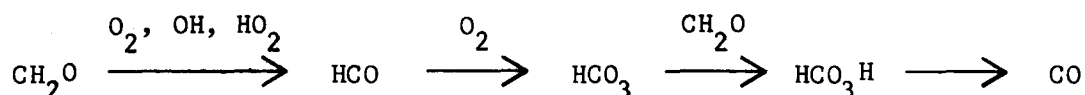
La formation des produits finaux peut être expliquée par



Le milieu est alimenté abondamment en radicaux OH et HO₂ par hydroperoxydation et isomérisation, d'où sa grande réactivité et une accumulation maximale des produits finaux. La ramification par l'intermédiaire de l'hydroperoxyde est prépondérante (mécanisme L₁).

Le peroxyde d'hydrogène passe par un maximum vers 430°C. On peut supposer qu'à cette température les vitesses de décompositions hétérogène et homogène se compensent à peu près et que le bilan des radicaux mis en jeu par le peroxyde d'hydrogène est à peu près nul. Entre 430 et 500°C, sa décomposition homogène s'accroît ; à partir d'un radical HO₂, il se forme deux radicaux OH, ce qui accroît la réactivité du milieu.

Entre 500 et 600°C, la concentration du formaldéhyde reste stationnaire : on peut supposer qu'il en disparaît autant sous l'action de O₂, OH et HO₂ qu'il s'en forme par isomérisation. Cette disparition du formaldéhyde peut revêtir de l'importance si on considère, avec VANPEE (8), que son oxydation passe par l'étape - acide performique suivant le schéma



l'acide performique se décomposant à 80 ou 90 % en monoxyde de carbone et vapeur d'eau (8).

Pour la basse température, nous concluons que :

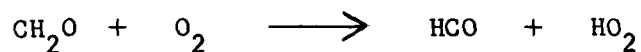
- L'interprétation des phénomènes observés repose sur l'existence simultanée des deux mécanismes compétitifs d'hydroperoxydation et d'isomérisation, la ramification par l'hydroperoxyde (mécanisme L₁) étant prépondérante entre 400 et 500°C ;

- la ramification par le peroxyde d'hydrogène est peu importante ;

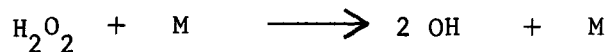
- la ramification par le peracide HCO₃H proposée par ANTONIK et LUCQUIN (17) paraît - en accord avec ces auteurs - peu importante dans nos conditions paramétriques (concentrations élevées en hydrocarbure) et l'acide performique contribue sans doute essentiellement à l'accumulation du monoxyde de carbone.

2.2.3.2.- La haute température.

Au-delà de 600°C, l'alcool méthylique ayant pratiquement disparu du milieu, l'hydroperoxydation ne joue plus aucun rôle et le mécanisme d'isomérisation prend de l'importance. Nous envisagerons la compétition dans cette zone d'une réaction de ramification par le formaldéhyde, réaction très sensible à l'élévation de température



et d'une réaction de ramification par le peroxyde d'hydrogène favorisée par l'élévation de température et les chocs moléculaires (18) (19)

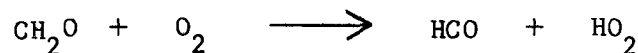


La formation des radicaux paraît donc importante et les réactions de consommation du formaldéhyde par OH et HO₂ jouent un grand rôle. Les formations de monoxyde et de dioxyde de carbone et d'hydrogène relèvent des mêmes mécanismes qu'à basse température mais sont plus rapides.

2.2.3.3.- Le Ralentissement.

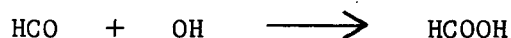
La réactivité minimale observée dans cette zone comprise entre la basse et la haute températures peut s'expliquer par la diminution de la concentration des radicaux OH et HO₂. Cette diminution résulte sans doute du peu d'importance de l'hydroperoxydation au-delà de 500°C et du fait que l'isomérisation se manifeste nettement au-delà de 600°C seulement.

Nous pouvons donc considérer que le formaldéhyde formé par la chaîne primaire est peu attaqué par OH et HO₂ et peut s'accumuler. Seule subsisterait donc la réaction de consommation du formaldéhyde par l'oxygène



Le radical formyle HCO pourrait ainsi jouer un rôle important dans la formation des acides qui s'accumulent de façon maximale à cet endroit.

L'accumulation de l'acide formique pourrait s'expliquer par une réaction entre les radicaux HCO et OH, ces derniers, en quantité insuffisante pour attaquer le formaldéhyde, étant susceptibles de participer à une réaction biradicalaire du type



Nous retiendrons par ailleurs que la formation de l'acide formique à partir de l'acide performique ne paraît être que le résultat d'une réaction secondaire (8).

Enfin, l'accumulation de l'oxyde de carbone étant minimale et l'acide performique semblant se décomposer essentiellement en monoxyde de carbone et vapeur d'eau, il est permis de se demander si le rôle de ce peracide n'est pas limité à sa contribution au mécanisme de basse température.

2.3.- LES FLAMMES FROIDES ET LA LIAISON RALENTISSEMENT - FLAMMES FROIDES.

2.3.1.- RESULTATS ANALYTIQUES.

2.3.1.1.- Résultats obtenus avec le réacteur de 330 ml.

La figure 30 présente les courbes d'évolutions du pH, du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène le long d'une Flamme Froide obtenue à 481°C et 650 torr.

La concentration des acides totaux augmente brutalement au moment de la flamme ; après quoi, elle devient maximale et ne varie plus. CH_2O et H_2O_2 passent SIMULTANEMENT par un maximum peu avant le démarrage de la flamme ; ils se décomposent ensuite et leur concentration devient minimale quand l'amplitude de la flamme est la plus forte.

2.3.1.2.- Résultats obtenus avec le réacteur de 110 ml.

Nous pouvons observer que le long d'une Flamme Froide enregistrée à 525°C et 640 torr (figure 31) :

- Le formaldéhyde, suivi par spectrométrie de masse (pic 29), passe par un maximum au maximum de vitesse, sa concentration étant minimale au plus fort de la flamme ;
- la concentration du monoxyde de carbone croît brusquement pendant la chute du formaldéhyde, suivie en cela par celle du dioxyde de carbone ;
- la réactivité du milieu diminue pendant la flamme et passe par un minimum peu après celle-ci (le rapport CO/CO_2 a une valeur maximale à cet endroit).

Ce dernier résultat est confirmé par les courbes de réactivité tracées le long de deux Flammes Froides observées à 525°C et 750 torr : au passage de chaque flamme le rapport CO/CO_2 (figure 32) passe par un maximum

(bien marqué pour la première) et l'accumulation des produits finaux carbonés subit un net ralentissement.

Nous tenterons maintenant d'interpréter dans leur totalité les résultats fournis par cette double étude du Ralentissement et des Flammes Froides.

2.3.2.- INTERPRETATION.

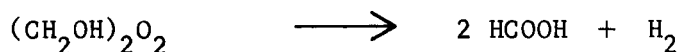
Dans l'un et l'autre cas, nous avons observé l'existence d'un minimum de réactivité et d'une accumulation maximale de formaldéhyde qui devient "explosive" quand la pression augmente. L'identité des comportements du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène permet de penser que, s'ils ne sont pas responsables directement de l'Explosion Froide, ils peuvent contribuer à la formation d'un composé dont l'instabilité est susceptible de la provoquer.

La première hypothèse à retenir a été formulée par ANTONIK et LUCQUIN (17) (20). A la suite de l'observation par LUCQUIN et coll. (9) du lobe L_3 du méthane par analogie avec le lobe L_3 du néopentane, des travaux de VANPEE (8) sur le rôle critique du formaldéhyde et par analogie avec les résultats des travaux sur la peroxydation des aldéhydes obtenus avec les autres hydrocarbures, ces auteurs envisagent l'existence d'un processus de ramification par l'acide performique (qui serait précisément le mécanisme L_3). En raison des conditions paramétriques, cette ramification par le peracide prendrait suffisamment d'importance pour devenir le mécanisme des Flammes Froides.

La seconde hypothèse suppose l'existence d'un peroxyde, le dioxydiméthyl peroxyde, dont il paraît possible d'envisager la formation à partir du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène suivant



Ce peroxyde, dont la décomposition serait susceptible, pour VANPEE (8), de produire de l'acide formique suivant



a été détecté et dosé par BONE et GARDNER (21) - cités par LEWIS et VON ELBE (22) - dans les produits d'oxydation du formaldéhyde par l'oxygène. Plus récemment, il a été mis en évidence par spectrométrie de masse dans l'oxydation du formaldéhyde par HAY et HESSAM (23) ; ces auteurs ont observé qu'il passait par un maximum à peu près en même temps que la vitesse de consommation du formaldéhyde, ce qui permettrait de lui attribuer un rôle de composé intermédiaire actif.

S'il y a lieu de s'interroger sur le mécanisme de formation du dioxydiméthyl peroxyde, le caractère spéculatif de l'existence et du rôle de l'acide performique ne saurait être oublié. Il faut bien remarquer que, dans les deux cas, la concentration de l'intermédiaire est certainement très faible et le phénomène dont il est responsable n'est sans doute pas prépondérant ; mais il ne saurait être négligé car il conduit à l'Explosion Normale.

Dans l'état actuel de nos possibilités d'analyse, le dioxydiméthyl peroxyde nous paraît, mieux que l'acide performique, susceptible de rendre compte des phénomènes que nous avons observés dans les Flammes Froides : comportements parallèles du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène, non-accumulation de l'oxyde de carbone, accumulation de l'acide formique.

Nous retiendrons enfin le fait de l'accumulation du formaldéhyde et la confirmation de son rôle de "composé critique". Ce comportement avait été observé par VANPEE qui, se plaçant au-dessous du domaine, avait pu induire une Explosion Froide par addition d'une petite quantité de formaldéhyde.

Nous signalerons que l'accumulation maximale du formaldéhyde dans le Ralentissement a été observée lors d'une étude réalisée en dynamique au laboratoire par MERIAUX et LUCQUIN (24).

2.4.- CONSEQUENCES SUR L'ETUDE DE CES PHENOMENES.

2.4.1.- RALENTISSEMENT ET COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE.

Dans la plus grande partie du domaine de concentrations étudié, le Ralentissement apparaît comme un coefficient de température très atténué, de

penne nulle ou faiblement positive. Il n'en va pas de même vers les concentrations élevées de méthane où un coefficient négatif bien marqué apparaît vers 75 % à pression élevée, la vitesse maximale de la réaction diminuant nettement quand la température augmente.

Pour ce qui est des hydrocarbures saturés plus lourds (propane, butane, pentane notamment) une synthèse des travaux et théories proposés à ce jour a été récemment publiée par DECHAUX et LUCQUIN (25). Ces auteurs retiennent deux idées généralement admises pour l'explication du coefficient négatif lorsque la température augmente :

- L'importance croissante des réactions de rupture vis-à-vis des réactions de propagation, ce qui réduit la vitesse globale ;
- l'instabilité de l'intermédiaire critique, ce qui supprime la ramification.

En dépit de quelques observations effectuées dans le cas du butane (25) qui diffèrent sensiblement de nos résultats concernant le méthane (accumulations de monoxyde et de dioxyde de carbone dans la zone du coefficient négatif, importance décroissante lorsque la concentration de l'hydrocarbure augmente), une étude comparative de ces deux types de coefficients négatifs nous paraît désormais du plus haut intérêt.

2.4.2.- EXPLOITATION DES MODELES CINETIQUES ENVISAGEABLES. INTERET D'UN MODELE DE HAUTE TEMPERATURE DU METHANE.

Il apparaît clairement que l'étude cinétique du Ralentissement implique d'étudier les mécanismes, assez bien connus, de basse et de haute températures qui l'entourent. Ne pouvant entreprendre la résolution d'un mécanisme de basse température comprenant quelques 30 ou 40 réactions , il nous a paru judicieux d'entreprendre une étude de simulation dans le domaine de haute température où le mécanisme peut être limité à une quinzaine de réactions et où les études analytiques ne sont pas trop complexes.

Nous avons choisi de travailler à 650°C et 450 torr à un endroit suffisamment éloigné à la fois du domaine de basse température et du domaine de

pyrolyse oxydante de haute température. La vitesse de la réaction étant maximale à 9 secondes et la réaction à peu près terminée au bout de 30 secondes, l'étude analytique est assez rapide, ce qui permet d'augmenter le nombre des analyses et par conséquent la précision des mesures. Enfin, les valeurs des facteurs préexponentiels et des énergies d'activation des réactions élémentaires étant assez bien connues, nous pouvons envisager d'introduire les valeurs des constantes de vitesses avec une assez bonne précision.

Après quelques notions sur les méthodes classiques d'exploitation des modèles, nous présenterons les méthodes discrètes et continues de simulation que nous nous proposons d'employer à l'étude de modèles chimiques et biologiques simples et principalement à l'exploitation du modèle de haute température du méthane qui constitue le but principal de notre travail.

- o O o -

B I B L I O G R A P H I E

- (1) PERCHE A.-Thèse 3ème Cycle, LILLE, 1970, p. 8.
- (2) FRELING E.- Thèse, PARIS, 1955, p. 53.
- (3) PACAULT A.- Eléments de thermodynamique statistique - Masson, PARIS, 1963.
- (4) BAULCH D.L., DRYSDALE D.D. et LLOYD A.C.- High temperature reaction rate data - 1969, 3.
- (5) HOARE D.E., PROTHEROE J. et WALSH A.D.- Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 548.
- (6) BALDWIN R.R. et BRATTAN D.- 8th Symp. Int. on Combustion - 1962, 110.
- (7) FISCHER I.P. et TIPPER C.F.H.- Trans. Faraday Soc., 1963, 59, 1174.
- (8) VANPEE M.- Thèse, LOUVAIN, 1956.
- (9) EGRET J., SOCHET L.R. et LUCQUIN M.- Bull. Soc. Chim. France, 1965, 8, 2205.
- (10) BURGOYNE J.M. et HIRSCH H.- Proc. Roy. Soc., 1954, A 227, 73.
- (11) MALMBERG E.W.- J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 890.
- (12) HOARE D.E.- Low temperature oxidation - Edited by JOST W., Gordon and Breach Science Publishers, NEW-YORK, 1965, chap. 6.
- (13) SKIRROW G. et TIPPER C.F.H.- 7th Symp. Int. on Combustion - 1959, 140.
- (14) SEMENOV N.N.- Some problems of chemical kinetics and reactivity - Pergamon Press, LONDRES, 1958, I.
- (15) LEWIS B. et VON ELBE G.- Combustion, flames and explosions of gases - Academic Press, NEW YORK, 1938.
- (16) ANTONIK S. et LUCQUIN M.- Bull. Soc. Chim. France, 1968, 10, 4043.

- (17) ANTONIK S. et LUCQUIN M.- Bull. Soc. Chim. France, 1970, 8-9, 2861.
- (18) MARI R.- Thèse, NANCY, 1960.
- (19) EGERTON A., MINKOFF G.J. et SALOOJA K.G.- Comb. and Flame, 1957, 1, 25.
- (20) ANTONIK S. et LUCQUIN M.- Bull. Soc. Chim. France, 1972, 6, 2271.
- (21) BONE W.A. et GARDNER J.B.- Proc. Roy. Soc., 1936, A 154, 297.
- (22) LEWIS B. et VON ELBE G.- Combustion, flames and explosions of gases - Academic Press, NEW YORK, 1961.
- (23) HAY J.M. et HESSAM K.- Comb. and Flame, 1971, 61, 237.
- (24) MERIAUX B. et LUCQUIN M.- Bull. Soc. Chim. France, 1968, 9, 3581.
- (25) DECHAUX J.C., FLAMENT J.L. et LUCQUIN M.- Comb. and Flame, 1971, 17, 205.
-

C H A P I T R E 3

RECHERCHE, EXPLOITATION ET THEORIE DES MODELES.

3.1.- LA THEORIE DES REACTIONS EN CHAINES RAMIFIEES ENVISAGEE DE MANIERE SIMPLE ET FONDAMENTALE.

Les mécanismes en chaînes ramifiées ont fait l'objet, dans le domaine de la chimie, de nombreuses études théoriques et expérimentales effectuées principalement par SEMENOV (1) (2), DAINTON (3) et VAN TIGGELEN (4). Mais il faut bien reconnaître que le formalisme utilisé était à l'origine de confusions désagréables dans l'identification des processus en chaînes ramifiées.

Souhaitant voir simplifier ce formalisme, nous avons contribué à la mise au point, au laboratoire, d'une méthode de recherche de modèles cinétiques simples et susceptibles de généralisation. Généralement non intégrables analytiquement, ces modèles peuvent être facilement simulés sur ordinateur ou calculatrice analogique.

3.1.1.- LA NOTION DE CENTRE ACTIF.

La classification que nous avons adoptée repose essentiellement sur la généralisation de la notion de CENTRE ACTIF récemment précisée par LUCQUIN (5) : un centre actif est un "édifice chimique très réactif (atome, radical libre, etc ...) susceptible de se reproduire ou de se multiplier par réaction avec une ou plusieurs molécules. Par extension, toute entité susceptible de réagir facilement et surtout de se multiplier". Ainsi, il est intéressant de supposer (5) (6) que, chaque fois qu'un composé actif se multiplie dans une réaction chimique, il s'agit d'un mécanisme en chaînes ramifiées. Certaines réactions autocatalytiques peuvent être ainsi considérées comme des réactions en chaînes ramifiées où le catalyseur est le composé actif. Il y a lieu de considérer également les centres actifs purement énergétiques constitués par des molécules activées, par exemple thermiquement (7).

Les réactions en chaînes ramifiées se divisent en deux catégories suivant que la multiplication des centres actifs se fait directement, à la suite de chaque réaction du centre actif sur un réactif initial (recyclage), ou progressivement, par suite de l'existence d'un composé intermédiaire qui retarde cette multiplication. Dans le premier cas, la ramification est directe et dans le second cas, elle est indirecte. A ces deux types de ramification correspondent, après application des lois de la cinétique chimique, deux catégories de modèles "déterministes" dont la résolution sera envisagée aux chapitres 5 et 6.

3.1.2.- ASPECT ALEATOIRE DES REACTIONS EN CHAINES RAMIFIEES.

Dans un ouvrage de synthèse publié en 1969, HARRIS (8) considère un processus de ramification comme "un modèle mathématique représentant le développement temporel d'une population dont les membres se reproduisent et meurent de manière aléatoire, et peuvent être classés en plusieurs types, selon leur âge, leur énergie, leur position, ou d'autres paramètres encore".

Le modèle mathématique de nature aléatoire étudié par HARRIS a été proposé par WATSON et GALTON (9) en 1874 et repose sur les deux hypothèses suivantes. Si Z_0, Z_1, Z_2, \dots sont les tailles des générations d'ordre 0, 1, 2, ... :

a) La taille de la génération d'ordre n étant connue, la loi de probabilité des générations ultérieures ne dépend pas de la taille des générations antérieures à la génération d'ordre n , autrement dit, Z_0, Z_1, Z_2, \dots sont les variables aléatoires successives d'une suite de MARKOV ;

b) les suites de MARKOV envisagées sont telles qu'il n'y a aucune interaction entre deux individus quelconques.

Les probabilités de transition d'un processus de ramification markovien sont donc solution des "équations du futur".

La supposition selon laquelle les individus d'une même population évoluent indépendamment les uns des autres semble tout à fait justifiée en physique corpusculaire, pour les processus à neutrons, les multiplicateurs d'électrons ou les cascades d'électrons-photons des rayons cosmiques. En revanche, elle est tout à fait contestable pour représenter la plupart des applications

biologiques (par exemple, l'évolution d'une épidémie dans une population finie) pour lesquelles VOLTERRA (10), LOTKA (11) et KENDALL (12) ont préféré utiliser des modèles déterministes.

Nous signalerons que des formulations en termes de processus de MARKOV de réactions en chaînes chimiques ont été envisagées par SEVAST'YANOV (13), SINGER (14) et BARTHOLOMAY (15).

3.1.3.- POSSIBILITES D'EXTENSIONS DES MODELES.

Les modèles de ramifications directe et indirecte envisagés sont des modèles théoriques choisis aussi simples que possible et sans doute assez éloignés de la "réalité chimique", plus complexe. Mais l'adjonction de réactions d'empoisonnement ou de promotion par exemple sera réalisée en vue d'essais de confrontation avec l'expérience. Nous verrons ainsi qu'un choix judicieux de réactions de promotion des centres actifs peut conduire à expliquer simplement le comportement d'un mélange de propane, de propylène et d'oxygène.

Une extension progressive et judicieuse de la dimension des modèles peut donc être envisagée en fonction de deux idées essentielles :

- Classification simplifiée des réactions en chaînes ramifiées ;
- essai de confrontation avec l'expérience.

Cette généralisation des modèles implique bien sûr de prendre en considération des notions aussi importantes que la condition critique de ramification, la période d'induction, la longueur de chaîne. En chimie, la condition critique de ramification a été mise en évidence dans les réactions d'oxydation en phase gazeuse des hydrocarbures (16) où elle paraît coïncider avec la disparition de la courbe de pression en S caractéristique d'une réaction en chaînes ramifiées et de la luminescence qui lui est liée, ainsi qu'avec une augmentation plus ou moins rapide de la période d'induction ; dans ce cas, on lui a donné le nom de "limite réactionnelle".

Considérons l'équation la plus simple régissant un processus de multiplication des centres actifs

$$\frac{dX}{dt} = \Phi X$$

où Φ est un coefficient complexe appelé "facteur de ramification" qui varie avec le temps. La condition critique est obtenue pour $\Phi_0 = 0$. Au-delà, on a $\Phi_0 > 0$ et Φ_0 augmente au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la limite. En-deçà, on a $\Phi_0 < 0$; ce cas correspond à une très faible réactivité, sans période d'induction.

3.2.- L'EXPLOITATION CLASSIQUE.

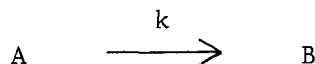
3.2.1.- METHODES PROBABILISTES ET DETERMINISTES.

Les systèmes d'équations différentielles régissant l'évolution dans le temps des processus chimiques ne sont pas, la plupart du temps, intégrables par des moyens analytiques directs. En dehors des méthodes continues (sur calculatrice analogique) et discrètes (sur ordinateur) de simulation, nous pourrions envisager l'emploi d'une méthode mettant en oeuvre des expériences sur des nombres aléatoires : cette méthode est dite de MONTE-CARLO.

Cet outil de recherche est né pendant la deuxième guerre mondiale des problèmes de diffusion aléatoire des neutrons dans les matériaux fissiles. Il consiste, dans son approche la plus simple à "observer des nombres aléatoires choisis de telle façon qu'ils simulent directement les processus physiques aléatoires du problème initial, et à tirer la solution désirée de la conduite de ces nombres aléatoires" (17).

Ainsi, la résolution d'un processus chimique consistera, pour le probabiliste, à connaître la probabilité d'avoir X molécules à l'instant t , tandis que le déterministe cherchera à déterminer exactement ce nombre de molécules.

Considérons le cas très simple d'une réaction du premier ordre à volume constant



Le procédé d'échantillonnage consiste à diviser une unité de volume en un nombre donné N de "poches". Dans certaines poches nous introduisons X_0 molécules de A , de façon qu'à l'instant $t = 0$, le nombre de poches remplies soit proportionnel à la concentration initiale A_0 :

$$\frac{X_0}{N} = \beta A_0$$

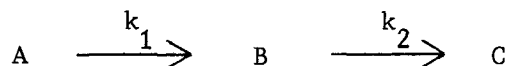
Nous commençons par choisir une poche au hasard. Si elle contient une molécule de A, nous considérons qu'une réaction a eu lieu, c'est-à-dire que nous diminuons d'une unité la concentration de A et que nous augmentons d'une unité celle de B, ces valeurs correspondant à une unité d'abscisse. Si le second essai est négatif (poche sans molécule), nous ne modifions pas ces nouvelles valeurs que nous portons sur le graphique pour une abscisse de deux unités. Nous procédons ainsi jusqu'à achèvement de la "réaction". Chaque essai, efficace ou non, correspond à une unité d'abscisse et peut être considéré comme un intervalle de temps élémentaire Δt .

Dans le cas d'une réaction bimoléculaire du type



nous pouvons envisager de remplir de manière aléatoire deux séries de poches correspondant respectivement aux entités A et B de façon à ce que le nombre des poches remplies soit proportionnel dans la première série à A_0 et dans la seconde série à B_0 . La "réaction" n'est effective que lorsque nous prélevons, au cours du même tirage, une molécule de A et une molécule de B : les concentrations de A et de B diminuent d'une unité et celle de C augmente d'une unité.

S'agissant de réactions consécutives ou simultanées dotées de constantes de vitesses différentes, les nombres des tirages effectués seront dans un rapport égal à celui des valeurs des constantes de vitesses. Pour simuler le processus bien connu



avec $k_1/k_2 = 4$, nous pourrions, par exemple, procéder à 80 tirages pour l'étape 1 et à 20 tirages pour l'étape 2.

Pour une réaction bimoléculaire, ce procédé par tirage peut être remplacé (18) par un système de deux grilles carrées divisées chacune par exemple en 100 cases où on répartit respectivement de façon aléatoire des molécules de A et des molécules de B dans le rapport A_0/B_0 .

En dehors de son aspect pédagogique non négligeable (18), cette méthode présente un grand intérêt pour l'étude de processus chimiques comprenant 4 ou 5 réactions mono ou bimoléculaires. Son emploi est facilité par

l'existence de tables de nombres aléatoires (19) et, plus récemment, par l'utilisation des ordinateurs qui permettent de calculer une suite de nombres dite "pseudo-aléatoire" au moment même où cela est nécessaire, suivant une règle bien spécifiée.

Nous citerons à ce propos un travail de simulation, par RABINOVITCH (18), d'un modèle expérimental de pyrolyse du néopentane proposé par MINKOFF et TIPPER (20) et un travail théorique concernant un modèle de réaction autocatalytique par ISHIDA (21). Nous mentionnerons également une intéressante présentation théorique de la méthode par COHEN (22).

En dépit de sa simplicité et de sa facilité d'emploi, cette méthode ne saurait a priori être envisagée pour simuler des processus de grande dimension tel que le modèle d'oxydation de haute température du méthane que nous avons envisagé. Il convient donc d'envisager l'emploi de méthodes déterministes de simulation.

Ne disposant pas des puissants moyens de calculs à notre disposition aujourd'hui, la plupart des auteurs, depuis environ soixante ans, se sont consacrés à la mise au point de méthodes de recherche de solutions approchées. Nous nous devons d'en présenter un rapide exposé, à partir notamment d'un travail de synthèse réalisé par COME (23) en 1968.

3.2.2.- RECHERCHE DE SOLUTIONS APPROCHÉES.

La première hypothèse envisagée a été formulée par BODENSTEIN (24) en 1913.

3.2.2.1.- Hypothèse de BODENSTEIN.

Cette hypothèse est justifiée quand les concentrations de certains intermédiaires réactionnels sont, à chaque instant, négligeables devant les concentrations des autres réactifs : elles varient de façon négligeable par rapport aux concentrations des réactifs principaux. On supposera donc que, pour de tels intermédiaires, la vitesse d'apparition ou de disparition est nulle (25).

Ceci se justifie en particulier dans le cas de réactions radicalaires après la période d'induction "vraie" définie habituellement comme le temps mis par le système pour atteindre un état quasi-stationnaire. La vitesse de forma-

tion des intermédiaires considérés ci-dessus comporte au moins la différence de deux termes grands devant une vitesse soit

$$\frac{dx}{dt} = P - Q \quad \text{avec} \quad P \ll \frac{dx}{dt} \quad \text{et} \quad Q \ll \frac{dx}{dt}$$

DETAR (26) cite des valeurs de l'ordre de 10^{-8} pour P et Q et de 10^{-16} pour dx/dt : le calcul de dx/dt à 0,1 % près implique de connaître P et Q avec 12 chiffres significatifs. Cela n'est pas possible et justifie l'hypothèse précédente.

En conclusion (23), faire l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire pour les intermédiaires très réactifs consiste donc à résoudre simultanément

- n équations différentielles du 1er ordre (une par espèce non stationnaire) avec n conditions initiales,
- p équations algébriques (une par espèce quasi-stationnaire).

Par contre, cette hypothèse n'est pas justifiée lorsque la vitesse de réaction d'un centre actif x_3 est nettement inférieure à la vitesse de réaction des autres centres actifs x_1 et x_2 dont les concentrations peuvent être considérées comme stationnaires, ce qui se traduit par

$$\frac{dx_1}{dt} = \frac{dx_2}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{dx_3}{dt} \neq 0$$

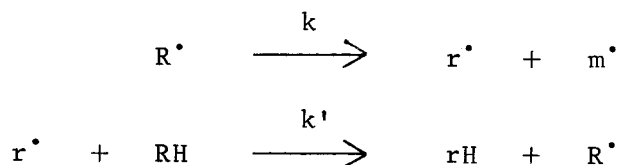
C'est l'hypothèse des concentrations partielles stationnaires de SEMENOV (27) qui revient à résoudre $(p-1)$ équations algébriques au lieu de p .

Cette méthode a été généralisée par MELAMED, POLAK et KHAIT (28) de façon à ce que $(p-q)$ centres actifs au lieu de $(p-1)$ entrent successivement dans un état quasi-stationnaire.

Nous signalerons deux autres méthodes de recherche de solutions approchées parmi celles citées par COME.

3.2.2.2.- Hypothèse des Chaînes Longues.

L'hypothèse de BODENSTEIN ne permettant pas la plupart du temps de traiter le problème des réactions en chaînes, NICLAUSE (29) remarque que, si dans un processus en chaînes longues propagées par les réactions



celles-ci se répètent un grand nombre de fois avant que n'intervienne une réaction de terminaison des chaînes, on a à peu près l'égalité

$$k (R^{\cdot}) \simeq k' (r^{\cdot}) (RH)$$

Ajoutée à l'hypothèse de BODENSTEIN, cette hypothèse peut permettre l'étude cinétique de mécanismes complexes (30).

3.2.2.3.- Etude d'un mécanisme à l'état initial.

Cette étude se justifie si on considère que les possibilités de réactions des produits formés compliquent progressivement le mécanisme au cours du temps. Il peut alors s'avérer intéressant d'étudier le problème à l'instant initial (réactifs purs). Cette étude ne pourra toutefois se faire que par extrapolation des renseignements acquis au cours du temps sur le déroulement de la réaction.

Ainsi, WAJC, MANSOUR et JOTTRAND (31) envisagent la détermination des vraies vitesses initiales de certaines réactions à partir de mesures de taux de conversion inférieurs à 1 %.

3.2.3.- INSUFFISANCE DES METHODES D'APPROXIMATION.

A ce propos, ARIS exprime son opinion de façon non ambiguë dans un article de synthèse publié en 1969 dans la Revue INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY (32). Nous en extrayons quelques lignes :

"Quite evidently, Pseudo-Steady-State Hypothesis has been and is still being used in many quarters with great practical success and complete indifference to its conceptual and theoretical foundations, for its cruder ex-

positions are often mathematically ludicrous^{*}, and the literature abounds with loose^{*} statements".

Plus loin : "These methods, however, suffer from an ineradicable element of arbitrariness, entering either in the definition of the induction period or in the fixing of a certain percentage deviation".

Si nous partageons ce jugement en ce qui concerne l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, nous pensons en revanche que, d'une part l'étude d'un mécanisme à l'état initial et d'autre part, et surtout, l'hypothèse des chaînes longues développée par NICLAUSE et envisagée par GAVALAS (33), dans le cadre de la théorie des perturbations, peuvent être du plus haut intérêt.

Dans l'abondante littérature proposée par ARIS, à l'appui de ses affirmations, nous avons relevé un essai intéressant de GIDDINGS et SHIN (34) concernant le calcul de l'écart ϵ entre les valeurs exacte X et approchée X^* - par l'état quasi-stationnaire - d'un composé intermédiaire, un radical par exemple, tel que

$$X = X^* (1 + \epsilon)$$

Introduisant cette valeur pour chaque espèce intermédiaire dans l'expression des vitesses d'évolutions, il aboutit, par exemple dans le cas de la pyrolyse du méthane dans les premières étapes (où sont envisagés les radicaux CH_3 et H), à un système de deux équations algébriques

$$A_{11} \epsilon_{\text{H}} + A_{12} \epsilon_{\text{CH}_3} = B_1$$

$$A_{21} \epsilon_{\text{H}} + A_{22} \epsilon_{\text{CH}_3} = B_2$$

où les termes A et B sont fonctions respectivement des constantes de vitesses et des concentrations.

Par ailleurs, la méthode de MELAMED, POLAK et KHAIT ne semble pas, dans le cas de processus complexes, éviter les instabilités intervenant dans l'intégration numérique des équations différentielles, comme cela a été affirmé par ailleurs (35). D'ailleurs, l'emploi de cette méthode dans le traitement d'un modèle de Réaction Lente d'oxydation du méthane appliqué au domaine d'Explosion Normale où les temps de réaction, donc les temps de calculs, sont

* ludicrous = ridicule ; loose = vague, peu exact.

évidemment très courts et où toute vérification expérimentale est impossible constitue en lui-même un aveu de limitation de ses possibilités (36).

Nous reconnaissons que ces méthodes ont rendu et rendent encore bien des services quand les précautions nécessaires sont prises et quand le système est de dimension réduite. Pour notre part, vérification faite sur ordinateur à propos de notre modèle d'oxydation de haute température du méthane, nous leur reprocherons de ne pas écarter les dangers d'instabilité et de ne pas diminuer de façon importante les temps de calculs. C'est pourquoi, nous préférons envisager l'emploi de méthodes de simulation des modèles chimiques dans leur intégralité.

Avant d'envisager la nature des modèles et leurs méthodes de traitement, il nous paraît indispensable de dresser brièvement le cadre théorique de cette notion de modèle.

3.3.- LA THEORIE DES MODELES.

3.3.1.- LA NOTION DE PROCESSUS DYNAMIQUE. REPRESENTATION. IDENTIFICATION.

Le lecteur trouvera un développement de ces notions, résumées ci-dessous, dans les ouvrages de LAURENT (37) et BOUDAREL, DELMAS et GUICHET (38).

Un PROCESSUS (ou Système) DYNAMIQUE est un ensemble physique susceptible d'évoluer en fonction d'une variable indépendante (le temps pour un processus chimique).

La variable temps étant continue, le lien entre la réalité et l'expérience est assuré par des signaux continus. Mais les résultats sont aisément applicables aux procédés discrets, le passage du continu au discret pouvant se faire en considérant des valeurs à des instants discrets (signal échantillonné).

Nous nous proposons de représenter l'évolution d'un processus chimique donc d'un processus réel par des relations mathématiques dont l'ensemble constitue le MODELE MATHEMATIQUE du processus.

L'IDENTIFICATION d'un processus est le passage de l'ensemble concret à l'ensemble abstrait. La précision de l'identification est caractérisée par l'écart entre la sortie du processus réel et la sortie de son modèle.

La détermination d'une manière unique de la valeur des sorties pour toute valeur de t telle que $t \geq t_0$, nécessite, en plus de la connaissance des relations mathématiques entre entrées et sorties, celle d'un nombre minimal de variables à l'instant t_0 , appelées VARIABLES D'ETAT. Ces variables peuvent être considérées comme les composantes d'un VECTEUR D'ETAT qui représente "la mémoire minimale du passé nécessaire pour pouvoir prédire le comportement futur d'un système" (38).

A ce vecteur $x(t)$ qui évolue pour $t > t_0$, nous pouvons associer une EQUATION D'ETAT

$$x(t) = X [x(t_0), e(t_0, t), t]$$

où e est le VECTEUR ENTREE.

Dans un processus chimique, cette équation est donnée le plus souvent sous forme différentielle. Si s est le VECTEUR SORTIE, l'équation d'état du système s'écrit

$$\dot{x}(t) = F [x(t), e(t), t] \quad (\alpha)$$

$$s(t) = G [x(t), t] \quad (\beta)$$

où la relation (α) est un système différentiel du premier ordre, la fonction F étant supposée continue et la fonction G univoque.

La résolution d'une équation d'état sera appelée SIMULATION.

La figure 33 présente le schéma de résolution d'une équation d'état.

Cette représentation peut être non unique car un tel système peut être représenté par des équations ayant une même structure que (α) (β) mais des vecteurs d'état différents ; il suffit d'envisager un nouveau vecteur $\Phi(t)$ lié à $x(t)$ par une fonction biunivoque dérivable.

Nous préciserons que les COMMANDES du processus sont les grandeurs sur lesquelles il y a lieu d'agir pour modifier l'évolution des sorties, dans la mesure où le système est commandable (39).

Cette notion de COMMANDABILITE est importante pour l'étude de l'existence d'une solution à un problème de commande. Nous rappellerons qu'un système tel que $(\alpha) (\beta)$ est "dit commandable si, étant donné un instant quelconque t_0 et deux états quelconques x_0 et x_1 , il est possible de trouver un instant t_1 ($t_1 > t_0$) et une commande admissible $e(t)$ sur l'intervalle de temps $[t_0, t_1]$ transférant le système de l'état x_0 à l'instant t_0 à l'état x_1 à l'instant t_1 " (38).

3.3.2.- PROBLEMES POSES PAR LA SIMULATION DES MODELES.

3.3.2.1.- Sensibilité.

C'est l'étude de la dépendance des PERFORMANCES (précision de l'état final par exemple) vis-à-vis des modifications du modèle. La solution sera sensible vis-à-vis d'un paramètre si les performances varient beaucoup quand il s'écarte de sa valeur nominale.

Cette étude peut être envisagée

- soit analytiquement, par un calcul simple de l'effet de toute variation du modèle sur les performances ;

- soit synthétiquement, par introduction des conditions de sensibilité dans la formulation mathématique du problème.

Le second aspect est plus riche mais il complique beaucoup la formulation du problème.

Pour un état initial supposé fixe, nous pouvons envisager d'étudier la sensibilité par rapport à un ou plusieurs paramètres de l'état $x(t)$ et de la sortie $s = g(x)$.

3.3.2.2.- Stabilité.

Considérons l'équation d'état

$$\dot{x} = f(x, u, p, t)$$

où x est le vecteur d'état au temps t ,

u est le vecteur des entrées et commandes au temps t ,

p est le vecteur des paramètres définissant le modèle.

Désignons par $X(t_0)$, P et $U(t)$ les valeurs "nominales" de l'état initial, de la valeur des paramètres et de la loi de commande conduisant à la solution "nominale" $X(t)$.

A des valeurs différentes $x(t_0)$, p et $u(t)$ correspond une solution différente "perturbée" $x(t)$.

Le problème de la stabilité est l'étude du COMPORTEMENT de l'écart

$$\Delta x(t) = x(t) - X(t)$$

pour $t > t_0$ et lorsque $t \rightarrow \infty$

La stabilité peut être

- soit CLASSIQUE par modifications de l'état initial telles que

$$x(t_0) = X(t_0) + \Delta x(t_0)$$

- soit STRUCTURELLE par variations des paramètres.

3.3.2.3.- Unicité.

La réponse d'un système présente la propriété d'unicité quand au bout d'un temps suffisant le signal de sortie ne dépend que de l'entrée et non des conditions initiales.

Cette propriété est donc vérifiée quand l'écart entre deux réponses à une même entrée, quelconque mais fixée, tend vers zéro quand le système évolue dans le temps.

Supposons que pour deux conditions initiales différentes $x_1(t_0)$ et $x_2(t_0)$ l'équation

$$\dot{x} = ax + bu$$

admette respectivement les solutions $x_1(t)$ et $x_2(t)$.

Si z est le vecteur caractéristique de l'écart entre les deux réponses, il vient pour une même commande u :

$$z = x_1(t) - x_2(t)$$

On aboutit ainsi à l'équation différentielle

$$\dot{z} = qz$$

de l'écart entre les deux réponses.

Il y a unicité de la réponse du système s'il y a stabilité en z (stabilité asymptotique).

3.4.- CONCLUSIONS.

Nous n'envisageons pas de développer ici l'étude de la sensibilité du modèle d'oxydation du méthane vis-à-vis des divers paramètres. A la fin du chapitre 7, nous poserons simplement le principe du calcul, pour un état initial fixe, de la sensibilité par rapport aux paramètres de l'état et de la sortie.

Il apparaît que la notion d'unicité généralise la formulation mathématique de la stabilité, bien que d'un point de vue physique ces deux notions soient différentes. Dans les deux cas, il y a convergence du système vers un comportement unique pour une sollicitation donnée.

Il semble que les théories concernant la stabilité - LIAPOUNOV (1907) et Commande Optimale - ne peuvent être utilisées qu'à propos de problèmes simples et ne garantissent pas la stabilité du système réel correspondant à un système plus complexe. L'étude expérimentale en simulation reste sans doute le seul moyen efficace.

Rappelons que la stabilité recherchée dans un processus chimique est une stabilité non asymptotique c'est-à-dire que, lorsque $t \rightarrow \infty$, $x(t)$ tend vers sa valeur stationnaire $x(\infty)$. Cet état final doit constituer un véritable équilibre (40) dont la recherche se pose en termes de thermodynamique statistique. Nous examinerons attentivement cet important problème au chapitre 8.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) SEMENOV N.N.- Chemical kinetics and chain reactions - Clarendon Press, OXFORD, 1935.
- (2) SEMENOV N.N.- Some problems of chemical kinetics and reactivity - Pergamon Press, LONDRES, 1958, I.
- (3) DAINTON F.S.- Chain reactions - Methuen's Monographs, LONDRES, 1966.
- (4) VAN TIGGELEN A.- Oxydations et combustions - Ed. Technip, PARIS, 1968, tome 1.
- (5) LUCQUIN M.- Unichimie, 1971, 4, 25.
- (6) LUCQUIN M., MONTASTIER J., LANGRAND F. et PERCHE A.- J. Chim. Phys., 1969, 66, 7-8, 1389.
- (7) BEN-AIM R.- Thèse, PARIS, 1960.
- (8) HARRIS T.E.- Les processus de ramification - Dunod, PARIS, 1969.
- (9) WATSON H.W. et GALTON F.- J. Anthropol. Inst. Great Britain and Ireland, 1874, 4, 138.
- (10) VOLTERRA V.- Leçons sur la théorie mathématique de la lutte pour la vie - Gauthier-Villars, PARIS, 1931 (Cahiers Scientifiques, VII).
- (11) LOTKA A.J.- Théorie analytique des associations biologiques - Hermann, PARIS, 1934, 187 et 1939, 780 (Actualités Scientifiques et Industrielles).
- (12) KENDALL D.G.- Deterministic and stochastic epidemics inclosed populations - 3d Berk. Symp., 1956, 4, 149-165.
- (13) SEVAST'YANOV B.A.- Uspekhi Matemat. Nauk , 1951, 6, 47-99.
- (14) SINGER K.- J. Roy. Stat. Soc., 1953, B 15, 92-106.
- (15) BARTHOLOMAY A.F.- The Bull. of Math. Biophysics, 1958, 20, 175-190.
- (16) BEN-AIM R. et LUCQUIN M.- J. Chim. Phys., 1959, 56, 649.

- (17) HAMMERSLEY J.M. et HANDSCOMB D.C.- Les méthodes de Monte-Carlo - Dunod, PARIS, 1967.
- (18) RABINOVITCH B.- J. Chem. Educ., 1969, 46, 5, 262.
- (19) Rand Corporation.- A million random digits with 100,000 normal deviates - Free Press, GLENCOE (Illinois), U. S. A., 1955.
- (20) MINKOFF G.J. et TIPPER C.F.H.- Chemistry of combustion reactions - Butterworth, LONDRES, 1962.
- (21) ISHIDA K.- Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, 42, 2, 564.
- (22) COHEN G.D.- Ind. Eng. Chem. Fund., 1965, 4, 4, 471.
- (23) COME G.M.- Deuxième Thèse, NANCY, 1968.
- (24) BODENSTEIN M.- Z. Phys. Chem., 1913, 85, 329.
- (25) BENSON S.W.- The foundations of chemical kinetics - Mc Graw-Hill, NEW YORK, 1960.
- (26) DETAR D.F.- J. Chem. Educ., 1967, 44, 191 et 193.
- (27) SEMENOV N.N.- Zh. Fiz. Khim., 1943, 17, 187.
- (28) MELAMED V.G., POLAK L.S. et KHAIT Yu.L.- Trans. Farad. Soc., 1968, 64, 1877.
- (29) NICLAUSE M.- Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 1954, IX, 327 et 419.
- (30) NICLAUSE M., MARTIN R., BARONNET F. et SCACCHI G.- Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 1966, XXI, 1724.
- (31) WAJC S.J., MANSOUR A.H. et JOTTRAND R.- Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 1965, XX, 849.
- (32) ARIS R.- Ind. Eng. Chem., 1969, 61, 6, 17.
- (33) GAVALAS G.R.- Chem. Eng. Sci., 1966, 21, 1933.
- (34) GIDDINGS J.C. et SHIN H.K.- J. Chem. Phys., 1962, 36, 3, 640.

- (35) SOCHET L.R.- La cinétique des réactions en chaînes - Dunod, PARIS, 1971.
- (36) BUKHMAN F.A., MELAMED V.G. et POLAK L.S.- Khim. Vys. Energ., 1968, 2, 5, 395.
- (37) LAURENT F.- Transformations dans l'espace d'état - Publication interne du Centre d'Automatique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, 1969.
- (38) BOUDAREL R., DELMAS J. et GUICHET P.- Commande optimale des processus - Dunod, PARIS, 1967, tome 1.
- (39) LAURENT F., GENTINA J.C., STAROSWIECKI M. et BORNE P.- Commandabilité et observabilité - Publication du Centre d'Automatique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, 1971.
- (40) SHEAR D.B.- J. Chem. Phys., 1968, 48, 9, 4144.
-

C H A P I T R E 4

LES TECHNIQUES DE L'ANALYSE NUMERIQUE

4.1.- HISTORIQUE.

Les applications de la loi d'action de masse à des modèles chimiques ou biochimiques n'ont guère pu être développées réellement que depuis 1960 avec l'accroissement du nombre et des possibilités des ordinateurs. Le premier énoncé de cette loi remontant à 1867 (1), il est permis de se demander comment l'exploitation de ces modèles a pu être menée pendant près d'un siècle.

Nous ne reviendrons pas sur les méthodes de recherche des solutions approchées comme celle de BODENSTEIN (2) évoquée au chapitre 3.

Nous rappellerons que la traduction mathématique d'un mécanisme réactionnel peut se mettre sous la forme générale

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{m=1}^{m=n} \sum_p a_{imp} C_m C_p + \sum_p \beta_{ip} C_p$$

où $p \leq m$ et $i = 1, 2, \dots, n$; a_{imp} et β_{ip} sont les constantes de vitesses des réactions d'ordres 2 et 1.

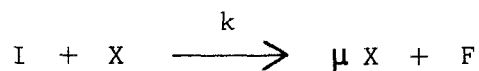
L'ensemble des conditions initiales est $t = 0$ et $C_i = C_i^0$.

Pour ce qui est de l'ordre 2, la solution d'un tel système ne peut être explicitée analytiquement que dans des cas très simples. Cela ne va d'ailleurs pas sans difficultés comme dans le cas de l'intégration de l'équation

d'accumulation des centres actifs

$$\frac{dX}{dt} = k (\mu - 1) IX$$

engendrée par un modèle de ramification directe comportant la seule réaction de propagation



En ce qui concerne l'ordre 1, la recherche d'une expression analytique permettant une meilleure compréhension des phénomènes est envisagée dès 1906 à l'occasion du développement considérable de l'étude des réactions consécutives (qui sont à la base de bon nombre de processus industriels) réalisée par KAUFLEER (3) et RAKOVSKY (4). L'étude des réactions consécutives réversibles et irréversibles, parallèles et conjuguées, est poursuivie classiquement jusqu'en 1955 et 1957 où SNEDDON d'une part (5), PLYUSNIN et RODIGUIN d'autre part (6), introduisent l'emploi de la méthode des opérateurs à l'aide des transformations de LAPLACE et de LAPLACE-CARSON. Une analyse mathématique complète, par cette méthode, des réactions consécutives est publiée en 1964 par RODIGUIN et RODIGUINA (7) avec des applications à la méthylation du xylène, l'éthylation du benzène et l'alkylation du benzène par le propylène en présence de fluorure d'hydrogène.

Rappelons que la transformation de LAPLACE-CARSON consiste à faire correspondre à la fonction $f(t)$, ou ORIGINAL, de la variable réelle t , une fonction $\Phi(p)$, ou IMAGE, de la variable symbolique p (qui est l'opérateur d/dt) telle que

$$\Phi(p) = p \int_0^{\infty} e^{-pt} f(t) dt = L f(t)$$

où L est la TRANSFORMEE.

Ainsi la transformée par LAPLACE-CARSON de $f(t) = e^{-at}$ sera $L = p/(p + a)$.

L'équation différentielle

$$\frac{d(C_0 - C)}{dt} = k C$$

peut s'écrire :

$$\frac{dC}{dt} - \frac{dC_0}{dt} = p (C - C_0) = -k C$$

soit

$$C = \frac{p}{p + k} C_0$$

La connaissance de la transformée $p/(p + k)$ entraîne celle de l'original $C = C_0 e^{-kt}$.

Des tables très complètes de transformées permettent ainsi de connaître facilement l'expression analytique de fonctions complexes.

Quand la solution des systèmes différentiels ne peut être explicitée analytiquement, il est nécessaire d'envisager l'emploi de méthodes numériques de résolution, méthodes qui ne sont en général pas récentes. Outre la méthode de la tangente ou méthode d'EULER qui est historiquement la première méthode d'intégration approchée (1786), nous citerons la méthode de RUNGE-KUTTA, imaginée par RUNGE en 1895 (8) et mise au point par KUTTA en 1901 (9). Ces méthodes n'ont commencé à recevoir leur plein emploi qu'après 1950 lorsque s'est amorcé le fulgurant développement technique et commercial des ordinateurs.

Des traités fort complets (10) (11) présentent ces méthodes et le lecteur pourra les consulter avantageusement. A partir de ces ouvrages et d'un enseignement que nous avons effectué en 1970 au Centre d'Automatique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE (12), nous nous contenterons d'en présenter rapidement les propriétés générales, les avantages et les inconvénients.

4.2.- METHODES NUMERIQUES D'INTEGRATION A PAS SEPARES ET A PAS LIES.

4.2.1.- LES METHODES. PROPRIETES GENERALES. CLASSIFICATION.

4.2.1.1.- Propriétés générales.

a) Ces méthodes ne donnent pas l'intégrale générale mais seulement

une intégrale particulière.

Nous obtenons une solution approchée au sens du calcul numérique, c'est-à-dire que "la solution est définie dans un intervalle fini par un procédé réellement exécutable et que nous possédons certaines informations sur l'erreur dont elle est affectée" (11).

b) Pour ce qui est des conditions initiales, les méthodes de résolution approchée devront autant que possible posséder les deux propriétés suivantes (11) :

- Il est possible de déterminer la solution pour $t_0 \leq t \leq t_1$ sans nécessité de la déterminer pour $t > t_1$;

- la solution pour $t > t_1$ ne dépend que des valeurs pour $t = t_1$.

c) Nous définissons une erreur comme la différence entre la valeur approchée et la valeur exacte. Cette différence peut provenir

- du remplacement de l'intégration exacte par une intégration approchée ce qui engendre une ERREUR DE METHODE ou DE DISCRETISATION ,

- d'un écart sur les données (coefficients, valeurs initiales) qui engendre une ERREUR DE DONNEES ou SYSTEMATIQUE ,

- d'arrondis ou de chutes dans les calculs d'où une ERREUR D'ARRONDI ou DE TRONCATURE.

Toutes ces erreurs ont des répercussions, à des degrés divers, sur les résultats.

d) Convergence et Stabilité. Ces procédés numériques postulent la convergence du procédé, c'est-à-dire que la solution approchée tende vers la solution exacte quand le pas h tend vers zéro.

4.2.1.2.- Classification des METHODES PAR PAS.

Ce sont les procédés d'intégration les plus efficaces et les plus utilisés.

Une méthode par pas est toute méthode susceptible de déterminer une valeur approchée de la solution pour une suite discrète de points.

Deux possibilités se présentent pour calculer t_{i+1} :

- La solution approchée au point t_i et en ce point seulement n'utilise que les résultats obtenus en t_i . Ce sont les méthodes à PAS SEPARES ou à PAS LIBRES.

- La solution approchée au point t_i fait intervenir les résultats obtenus en

$$t_i, t_{i-1}, t_{i-2}, \dots, t_{i-k}$$

le nombre k dépendant des formules utilisées. Ce sont les méthodes à PAS LIES.

Si le pas de calcul h représente la différence $t_{i+1} - t_i$, nous pourrions écrire qu'à pas constant

$$t_i = t_0 + i h$$

METHODES A PAS SEPARES.

a) Série de TAYLOR.

Son emploi nécessite l'évaluation des n dérivés successives au point d'origine. Le passage d'un point M_0 à un point M_1 se fera par le développement

$$y_1 = y_0 + h \left(\frac{dy}{dt} \right)_0 + \frac{h^2}{2!} \left(\frac{d^2y}{dt^2} \right)_0 + \dots + \frac{h^n}{n!} \left(\frac{d^n y}{dt^n} \right)_0 + \dots$$

b) Méthode de la tangente ou méthode d'EULER.

Cette méthode bien connue consiste à approcher un petit arc de courbe par sa tangente, donc à remplacer le point inconnu M_1 par le point de même abscisse situé sur la tangente à la courbe en M_0 .

La pente de cette tangente p_0 peut se calculer à partir de la relation différentielle $y' = f(t, y)$ soit

$$p_0 = f(t_0, y_0)$$

Les coordonnées cherchées seront

$$\begin{cases} t_1 = t_0 + h \\ y_1 = y_0 + \Delta y \quad \Delta y = h f(t_0, y_0) \end{cases}$$

c) Méthode de la tangente améliorée ou méthode d'EULER-CAUCHY.

Elle consiste à approcher un petit arc de courbe non par sa tangente mais par un arc de parabole. A partir de la propriété diamétrale de la parabole, les coordonnées de M_1 peuvent être facilement calculées à partir de M_0 soit

$$\text{Coordonnées de } M_1 \quad \begin{cases} k_1 = h f(t_0, y_0) \\ k_2 = h f(t_0 + h/2, y_0 + k_1/2) \\ y_1 = y_0 + k_2 \end{cases}$$

Utilisant une autre propriété relative à la pente de la corde d'une parabole il est possible de calculer différemment les coordonnées :

$$\text{Coordonnées de } M_1 \quad \begin{cases} k_1 = h f(t_0, y_0) \\ k_2 = h f(t_0 + h, y_0 + k_1) \\ y_1 = y_0 + \frac{1}{2}(k_1 + k_2) \end{cases}$$

d) Méthode de RUNGE-KUTTA.

C'est la généralisation algébrique des procédés géométriques précédents. Elle consiste à définir des coefficients a, b, \dots ; α, β, \dots ; R_1, R_2, \dots tels que la valeur de y définie par les formules utilisées soit aussi proche que possible de la valeur exacte. Nous avons ainsi

$$\begin{cases} k_1 = h f(t_0, y_0) \\ k_2 = h f(t_0 + ah, y_0 + \alpha k_1) \\ k_3 = h f(t_0 + bh, y_0 + \beta k_1 + \gamma k_2) \\ \vdots \\ \Delta y = R_1 k_1 + R_2 k_2 + \dots \end{cases}$$

Pour déterminer ces coefficients, nous cherchons un développement en série de TAYLOR de la solution exacte de l'équation différentielle et de la solution approchée issue des formules précédentes et nous identifions au mieux ces deux développements. Divers auteurs ont proposé des formules à 2, 3, 4 voire 6 approximations (MILNE) d'où le nom de méthodes de RUNGE-KUTTA de rang 2, 3, 4 ou 6.

L'évaluation théorique de l'erreur sur un pas h pour une méthode de RUNGE-KUTTA de rang q s'obtient par comparaison des termes négligés dans les deux développements. Nous en retiendrons que l'erreur est en h^{q+1} sur un pas.

METHODES A PAS LIES.

Intégrons (10) les deux membres de l'équation $y' = f(t, y)$ de t_n à $t_n + h$. Il vient

$$y(t_n + h) - y(t_n) = \int_{t_n}^{t_n + h} f[t, y(t)] dt$$

Ne connaissant pas $f[t, y(t)]$ ou $F(t)$ mais connaissant les valeurs de y en t_0, t_1, \dots, t_n nous en déduisons

$$F_0 = F(t_0) = f[t_0, y(t_0)] = f(t_0, y_0)$$

$$F_1 = F(t_1) = f(t_1, y_1)$$

$$\vdots$$

$$F_n = F(t_n) = f(t_n, y_n)$$

Les méthodes à pas liés consistent à interpoler la fonction $F(t)$ par un polynôme $F^x(t)$ défini à l'aide de F_0, F_1, \dots, F_n puis à remplacer

$$\int_{t_n}^{t_n + h} f(t, y) dt \quad \text{par} \quad \int_{t_n}^{t_n + h} F^x(t) dt$$

Il est alors possible

- soit d'extrapoler $F(t)$ sur (t_n, t_{n+1}) à partir de F_0, F_1, \dots, F_n et d'obtenir $y(t_n + h)$ explicitement,
- soit d'interpoler $F(t)$ à partir de F_0, F_1, \dots, F_n et $F_{n+1} = f(t_{n+1}, y_{n+1})$, $y(t_n + h)$ étant alors définie par une équation implicite qui doit être résolue par approximations successives.

Ces deux procédés présentent des inconvénients (approximation de faible qualité dans le premier cas, résolution d'une équation implicite dans le second cas) et certains auteurs les ont associés, engendrant ainsi les méthodes dites de PREDICTION - CORRECTION .

L'évaluation théorique de l'erreur par pas peut s'obtenir à partir des formules par simple calcul de différences.

4.2.2.- AVANTAGES ET INCONVENIENTS.

A précision comparable et à travail égal, les méthodes à pas séparés du type RUNGE-KUTTA semblent compétitives avec les méthodes à pas liés.

Pour les méthodes à pas liés, citons parmi les avantages

- l'utilisation de toutes les valeurs calculées,
- l'évaluation facile de l'erreur à partir des formules.

Par contre, elles ne sont pas applicables en début de calcul et nécessitent l'emploi d'une méthode auxiliaire et de deux programmes.

Si les méthodes du type RUNGE-KUTTA ont le défaut de nécessiter le calcul de quantités inutilisées dans le résultat final et d'entraîner une augmentation du volume de calcul pour l'évaluation de l'erreur, elles présentent par contre des avantages décisifs :

- Le calcul des valeurs de départ est inutile, ce qui est intéressant quand se présentent en cours de calcul des points de discontinuité ou points de reprise ;
- la longueur du pas peut être modifiée avec souplesse.

Quoi qu'il en soit, pour un problème donné, le choix d'une méthode doit essentiellement dépendre des trois facteurs suivants : RAPIDITE , EXACTITUDE , STABILITE . C'est pourquoi, nous préconiserons l'emploi des méthodes de RUNGE-KUTTA moins rapides peut-être mais plus précises, plus stables et plus faciles à mettre en oeuvre.

Dans le choix d'une méthode, il faut tenir compte également (11) de paramètres tels que le temps de programmation et de mise au point, la préexistence de certains programmes, etc ...

Signalons enfin une étude comparative de ces méthodes publiée par MARTENS en 1969 (13).

4.2.3.- LA METHODE RETENUE.

La plupart de ces méthodes à pas séparés ou à pas liés ont été appliquées, souvent remaniées, à de nombreux modèles chimiques ou biochimiques.

Parmi les essais les plus intéressants, nous citerons ceux de

- PRING (14) pour la catalyse enzymatique (TAYLOR, RUNGE-KUTTA),
- GRIFFITHS, SKIRROW et TIPPER (15) pour l'oxydation de l'acétaldéhyde (RUNGE-KUTTA),
- BALL et GROENWEGHE (16) pour des substitutions radicalaires équilibrées (Prédiction - Correction).

Envisageant de traiter des modèles chimiques ou biologiques de dimensions parfois importantes, nous avons choisi de n'employer que la procédure de RUNGE-KUTTA de rang 4, fort commode à programmer par bouclage à cause de sa simplicité (17). Pour les modèles de grande dimension nécessitant un temps de calcul important, la possibilité de prendre des points de reprise permet un contrôle régulier de la qualité de l'intégration.

En ce qui concerne le choix du pas de calcul, il faut bien observer qu'il doit être suffisamment petit pour que la méthode numérique soit stable mais qu'il ne doit pas être trop petit.

Considérons en effet (figure 34) les courbes d'erreurs proposées par LEGRAS (10). Quand le pas d'intégration h diminue, il faut, pour couvrir

un intervalle donné, augmenter le nombre de points de partage. La diminution de h engendre une diminution de l'erreur de méthode mais une augmentation de l'erreur de calcul ; quand h est suffisamment petit, cette dernière devient prépondérante et il devient alors inutile et même nuisible de diminuer encore le pas. Un compromis raisonnable consiste à choisir un pas de calcul tel que l'erreur de calcul soit faible devant l'erreur de méthode ; le gaspillage de décimales peut être important mais l'évaluation de l'erreur de méthode est bonne. Nous rappellerons que pour le procédé RUNGE-KUTTA de rang 4, l'erreur est en h^4 .

La programmation de ce procédé nécessite une présentation plus générale des coefficients a, b, \dots ; α, β, \dots ; R_1, R_2, \dots .

Le rang de la méthode étant $q = 4$, nous définirons

$$\theta_i = \sum_j A_{ij} \quad \text{avec } 0 \leq i \leq 4 \quad \text{et } 1 \leq j \leq 3$$

soit

$$\theta_1 = A_{10}$$

$$\theta_2 = A_{20} + A_{21}$$

$$\theta_3 = A_{30} + A_{31} + A_{32}$$

$$\theta_4 = A_{40} + A_{41} + A_{42} + A_{43}$$

Cette méthode a l'avantage d'avoir des coefficients simples dont les valeurs sont ici

$$\theta_0 = 0 \quad \theta_1 = \theta_2 = \frac{1}{2} \quad \theta_3 = 1 \quad \theta_4 = 1$$

Les formules sont alors

$$k_1 = h f(t_0, y_0)$$

$$k_2 = h f(t_0 + h/2, y_0 + k_1/2)$$

$$k_3 = h f(t_0 + h/2, y_0 + k_2/2)$$

$$k_4 = h f(t_0 + h, y_0 + k_3)$$

$$\Delta y = k_1/6 + k_2/3 + k_3/3 + k_4/6$$

les coefficients peuvent être présentés sous la forme matricielle

$$\begin{pmatrix}
 1/2 & & & & \\
 0 & 1/2 & & & \\
 0 & 0 & 1 & & \\
 1/6 & 1/3 & 1/3 & 1/6 & \\
 & & & &
 \end{pmatrix}$$

4.3.- METHODES D'ESTIMATION DES VARIABLES DE DECISION.

Nous préférons parler ici de méthodes d'estimation de paramètres ou de variables de décision plutôt que de méthodes d'optimisation, ce terme possédant généralement un sens très précis comme nous le verrons plus loin.

Notre propos sera toutefois de rechercher des critères d'optimisation au sens large, c'est-à-dire de déterminer l'extremum (généralement le minimum) d'une fonction de plusieurs variables indépendantes y_i , fonction unimodale (ne possédant qu'un extremum) ou multimodale (mais considérée comme unimodale dans le domaine étudié) afin d'en estimer les paramètres ou variables de décision.

C'est par exemple le cas de la détermination des constantes cinétiques k_i d'un processus chimique dont nous connaissons l'expression mathématique de l'avancement du système en fonction de certaines variables indépendantes (le temps par exemple).

Réalisant une série d'expériences nous opérons une régression (non linéaire ici) avec notre modèle mathématique et nos points expérimentaux. Si

$$y = f(k_i, t)$$

la fonction à minimiser sera

$$F = \sum_{j=1}^{j=n} \left[y_j - f(k_i, t_j) \right]^2$$

où n est le nombre de points expérimentaux.

Il s'agit là d'une estimation au sens des moindres carrés. Nous reprendrons dans le détail l'étude de cette méthode.

Les méthodes peuvent être en pratique réparties en deux catégories : d'une part des méthodes non susceptibles d'une application générale car possédant un certain degré d'arbitraire mais pouvant conduire à de bons résultats ; d'autre part, celles qui reposent sur une justification mathématique élaborée.

4.3.1.- METHODES HEURISTIQUES.

Au nombre de celles-ci figure une méthode graphique bien connue, dont nous présenterons le principe à propos de l'équation parabolique supposée

$$y = ax^2 + bx + c$$

d'une courbe expérimentale.

Considérons un point expérimental (x_1, y_1) - supposé sur la courbe - dont les coordonnées vérifient l'équation précédente soit

$$y_1 = ax_1^2 + bx_1 + c$$

Il vient

$$\frac{y - y_1}{x - x_1} = a(x + x_1) + b = ax + (b + ax_1)$$

Si nous représentons graphiquement $(y - y_1)/(x - x_1)$ en fonction de x :

- La mesure de la pente de cette droite donne a ;
- la mesure de l'ordonnée à l'origine donne $b + ax_1$, donc b , l'équation fournissant alors c .

Cette méthode n'est pratiquement applicable qu'à des modèles de degré 2 et ne saurait être employée couramment. On peut en dire qu'elle ne tire pas tout le parti du matériel expérimental fourni et que sa précision n'est pas maximale.

Une autre méthode peut être mentionnée ici. Préconisée par certains physico-chimistes (18) elle ne possède pas en fait de raison d'être mathématique, mais sa simplicité autorise son emploi quand la dispersion des points est faible.

Il s'agit de déterminer l'équation de la courbe qui minimise la somme des écarts entre la valeur expérimentale $y_{\text{exp.}}$ et la valeur calculée $y_{\text{calc.}} = ax^2 + bx + c$ soit

$$\sum (y_{\text{exp.}} - y_{\text{calc.}}) = \text{min.}$$

Dans le meilleur cas il vient

$$\sum (y_{\text{exp.}} - y_{\text{calc.}}) = 0$$

ce qui revient à tenter d'équilibrer les erreurs positives et négatives. Il est bien évident que la condition précédente est susceptible d'être réalisée avec des points pouvant être fort éloignés de la courbe expérimentale, ce qui implique une étude préalable de la dispersion des points.

Ce procédé ne doit donc être employé qu'avec beaucoup de précautions.

4.3.2.- METHODES THEORIQUEMENT FONDEES.

La courbe expérimentale représentée par la fonction $y = ax^2 + bx + c$ nous est donnée par les points (x_i, y_i) , i variant de 1 à n .

Le problème serait résolu si le système

$$\begin{aligned} y_1 &= ax_1^2 + bx_1 + c \\ \vdots & \\ y_i &= ax_i^2 + bx_i + c \\ \vdots & \\ y_n &= ax_n^2 + bx_n + c \end{aligned}$$

était vérifié.

Sous forme matricielle, cela revient à calculer Y tel que

$$B = AY$$

avec

$$B = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_i \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}, \quad A = \begin{bmatrix} x_1^2 & x_1 & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_i^2 & x_i & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_n^2 & x_n & 1 \end{bmatrix}, \quad Y = \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

Nous devons donc résoudre le système linéaire surabondant $AY = B$.

Il existe différents critères possibles pour choisir une valeur de Y .
Considérons les résidus

$$r_i = y_i - (ax_i^2 + bx_i + c)$$

Nous aimerions que ces résidus, dans leur ensemble, soient petits et nous pouvons ESSAYER DE RENDRE MINIMALES CERTAINES FONCTIONS DE CES RESIDUS, soit

$$f_1 = \sum_i |r_i| \quad \text{critère des valeurs absolues}$$

$$f_2 = \text{Max}_i |r_i| \quad \text{critère de TCHEBYCHEFF}$$

$$f_3 = \sum_i r_i^2 \quad \text{critère des moindres carrés}$$

où il est possible de remplacer r_i par $q_i r_i$, q étant un coefficient appelé POIDS.

4.3.2.1.- Critères f_1 et f_2 .

La solution préconisée par f_1 est peu pratique et se révèle très lourde au point de vue des calculs, car la fonction

$$\left| y - (ax_i^2 + bx_i + c) \right|$$

est non analytique.

Le critère f_2 est l'approximation polynômiale de TCHEBYCHEFF et conduit à un mode de programmation linéaire, mais nous ne l'envisagerons pas.

4.3.2.2.- Critère des MOINDRES CARRÉS.

a) Principe.

Le problème consiste à minimiser la somme des carrés des résidus, donc à écrire

$$\sum r_i^2 = \min.$$

La loi de probabilité de GAUSS fournit une justification de ce procédé.

Considérons les inconnues a, b, \dots, p que nous voulons déterminer ; des mesures expérimentales y_1, y_2, \dots, y_n nous fournissant des fonctions connues explicitement $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ de ces inconnues, nous pouvons écrire

$$y_1 = \phi_1(a, b, \dots, p)$$

$$y_2 = \phi_2(a, b, \dots, p)$$

$$\vdots$$

$$y_n = \phi_n(a, b, \dots, p)$$

L'expression de la loi de probabilité de GAUSS est de la forme

$$k e^{-k^2 r^2}$$

où k est un écart qui est en relation simple avec l'écart-type et r le résidu.

Nous pouvons considérer alors ces résidus simultanés r_1, r_2, \dots, r_n . La probabilité de l'erreur résultante se met sous cette forme

$$(k e^{-k^2 r_1^2}) \times (k e^{-k^2 r_2^2}) \times \dots \times (k e^{-k^2 r_n^2})$$

soit

$$k^n e^{-k^2 (r_1^2 + r_2^2 + \dots + r_n^2)}$$

LA PROBABILITE D'AVOIR L'ERREUR MINIMALE AURA LA PLUS GRANDE VALEUR POSSIBLE SI LA SOMME $(r_1^2 + r_2^2 + \dots + r_n^2)$ A LA PLUS PETITE VALEUR POSSIBLE.

Les valeurs des inconnues doivent être choisies de façon à rendre minimale la somme S des carrés des erreurs

$$S = (y_1 - \phi_1)^2 + (y_2 - \phi_2)^2 + \dots + (y_n - \phi_n)^2$$

Ce critère est celui des moindres carrés dont nous présenterons plus loin une application que nous avons étudiée sur ordinateur.

Si B^T , Y^T et A^T sont les matrices transposées de B , Y et A , il faut rendre minimal le produit

$$(B^T - Y^T A^T) (B - AY)$$

L'écriture matricielle des moindres carrés consiste donc en la relation

$$(B^T - Y^T A^T) (B - AY) = \text{minimum}$$

ce qui équivaut au système

$$A^T AY = A^T B$$

Dans le cas particulier envisagé plus haut, nous pouvons expliciter le système de la manière suivante

$$\begin{bmatrix} x_1^2 & \dots & x_i^2 & \dots & x_n^2 \\ x_1 & \dots & x_i & \dots & x_n \\ 1 & \dots & 1 & \dots & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_1^2 \\ \vdots \\ x_i^2 \\ \vdots \\ x_n^2 \\ x_1 \\ \vdots \\ x_i \\ \vdots \\ x_n \\ 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1^2 & \dots & x_i^2 & \dots & x_n^2 \\ x_1 & \dots & x_i & \dots & x_n \\ 1 & \dots & 1 & \dots & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_i \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}$$

Cela revient à faire des multiplications de matrices et à résoudre un système de trois équations à trois inconnues a , b , c .

b) Présentation plus générale. Evaluation des erreurs.

Pour traiter de cette question, nous ferons appel à des considérations plus théoriques qui sont à la base de la réalisation du programme utilisé pour le traitement sur ordinateur.

b.1.- Considérons un système linéaire de p équations à n inconnues $AY = B$ où $n < p$. Au sens strict, il n'a en général pas de solution. Le problème est de rechercher une solution approchée, la meilleure possible.

Les résidus correspondant à une approximation Y sont définis comme

$$R = B - AY$$

Nous pouvons dire que la solution optimale minimise une norme de R ; s'il s'agit de la norme euclidienne, la solution est celle des moindres carrés qui minimise, comme son nom l'indique, la somme des carrés des résidus.

Cette solution présente un intérêt tout particulier lorsque les éléments de la matrice $A(p, n)$ étant bien définis, ceux du vecteur B sont sujets à des erreurs aléatoires du type GAUSS. Nous pouvons montrer que la solution par moindres carrés présente certaines qualités (consistance, correction, efficacité) que nous ne définirons pas mais qui, dans ce cas, justifient pleinement son choix.

Par contre, si la distribution d'erreurs n'est pas gaussienne, la solution par moindres carrés peut ne plus présenter ces qualités et même s'avérer absurde. Ce peut être le cas lorsque, outre les erreurs aléatoires ordinaires, les mesures de B sont affectées d'erreurs dites "grossières" (également aléatoires) telles que : erreur sur la position d'une virgule (erreur d'unité), erreur dans le chiffre de poids le plus fort d'un nombre (erreur de recopie), permutation de deux éléments de B , etc ... De telles erreurs, mêmes rares, perturbent totalement la distribution gaussienne initiale, en introduisant, avec une probabilité non nulle, des erreurs égales, par exemple, à 1 000 fois l'écart-type. L'algorithme des moindres carrés, alors appliqué brutalement est aberrant ; un autre algorithme est souhaitable qui, par exemple, recherche les mesures grossièrement erronées, les supprime, les rectifie éventuellement et applique ensuite l'algorithme des moindres carrés dans de meilleures conditions.

b.2.- Algorithme des moindres carrés.

Soit la matrice $A(p, n)$ et $A1$ la matrice $(p, n + 1)$ obtenue en adjoignant à A la colonne B .

Soit $C1 = A1^T \cdot A$ une matrice carrée, symétrique, d'ordre $n + 1$. Soit C la sous-matrice carrée symétrique, d'ordre n , obtenue en supprimant dans $C1$ la dernière ligne et la dernière colonne ; soit L le vecteur formé par les n premiers éléments de la dernière colonne de $C1$. La solution des moindres carrés est alors la solution du système linéaire

$$CY = L$$

qui est, sauf singularité, définie et unique.

b.3.- Poids.

La solution précédente suppose que toutes les équations du système

$AY = B$ sont de même valeur, c'est-à-dire que le paramètre "écart-type" de chaque élément de B est le même.

Mais il n'en est pas toujours ainsi et nous avons parfois de bonnes raisons de penser que ces écart-types sont divers. Par exemple, si nous effectuons, dans les mêmes conditions, q mesures de la même chose, nous pourrions :

- Soit introduire dans $AY = B$ un nombre q d'équations ayant même premier membre et q seconds membres aléatoirement différents, ces équations ayant même valeur ;

- soit les grouper en une équation de même premier membre et dont le second membre soit la moyenne arithmétique des q valeurs de B . Mais le second membre possède alors un écart-type \sqrt{q} fois plus petit que dans le cas précédent. L'équation devant compter davantage nous dirons qu'elle a le poids q au lieu du poids 1 ; nous pourrions l'introduire dans l'algorithme des moindres carrés mais après l'avoir multipliée membre à membre par \sqrt{q} .

De façon générale, l'algorithme des moindres carrés est valable sur des équations de poids quelconque, à condition de multiplier au préalable les deux membres de chaque équation par la racine carrée de son poids.

L'algorithme des moindres carrés peut être aussi présenté de la façon suivante : si P est le vecteur des poids de p équations $AY = B$, nous formons

$$C1 = A1^T (P I_p) A$$

où I_p est le vecteur formé de p éléments égaux à 1, et nous continuons comme précédemment.

b.4.- Evaluation de l'écart-type.

Le calcul de la solution Y conduit au calcul des résidus R . Le produit $S = R^T R$ (carré scalaire de R) donne une idée de la précision des mesures B . La meilleure évaluation possible de l'écart-type sur un élément de B est prise égale à :

$$h = \sqrt{\frac{S}{p - n}}$$

Dans le cas d'équations pondérées, cette expression donnera l'écart-type correspondant au poids 1 en y faisant

$$S = R^T (P I_p) R$$

Pour un poids q , l'écart-type sera h/\sqrt{q} .

Nous devons bien souligner que nous obtenons seulement une EVALUATION de cet écart-type : en effet, l'information que nous en avons provient de la surabondance (donc de l'incompatibilité) des p équations initiales et son évaluation sera d'autant meilleure que cette surabondance sera plus grande ($p \gg n$).

Mais si la surabondance est faible, les bases d'évaluation de l'écart-type sont incertaines. A la limite, si $p = n$, la méthode des moindres carrés équivaut à la résolution pure et simple du système $AY = B$ de n équations à n inconnues, tous les résidus sont nuls et $S = 0$. Mais l'évaluation de l'écart-type n'est pas nulle pour autant : le dénominateur $p-n = 0$ conduit à un h indéterminé et nous ne possédons plus aucune surabondance pouvant servir de base à la détermination de h .

b.5.- Erreur à craindre sur les résultats.

Évaluées à partir de données sujettes à erreur, les inconnues Y le sont aussi. Il convient d'évaluer cette erreur à craindre sur les résultats, ou leur intervalle de confiance, ou leur écart-type, ou leur erreur quadratique moyenne (tous ces termes sont synonymes).

Cette erreur est proportionnelle à l'écart-type sur les éléments de B . L'évaluation que nous en ferons est proportionnelle à l'évaluation h ; il reste donc à déterminer le coefficient de proportionnalité.

Plus généralement, nous pouvons rechercher l'erreur à craindre sur une combinaison linéaire déterminée des inconnues Y , soit KY (où K est le vecteur ligne des coefficients de cette combinaison linéaire), d'autant que l'erreur sur une combinaison ne résulte pas simplement des erreurs à craindre sur chacune des inconnues qui y figure.

Si C^{-1} est la matrice inverse de C et g la forme quadratique associée

$$g(u_1, u_2, \dots, u_n) = \sum_{i,j} \gamma_{ij} u_i u_j$$

où les γ_{ij} sont les éléments de C^{-1} , nous montrons que le coefficient de

h dans l'erreur à craindre sur la combinaison linéaire KY est

$$\sqrt{g(K)} = \sqrt{K C^{-1} K^{-1}}$$

Quand nous cherchons l'erreur sur une variable seule, la combinaison KY se réduit à un élément de Y , le vecteur K a tous ses termes nuls sauf un, qui est 1, et $g(K)$ se réduit à un des termes diagonaux de la matrice C^{-1} .

Les coefficients des erreurs à craindre sur les inconnues sont ainsi les racines carrées des éléments diagonaux de la matrice C^{-1} .

b.6.- Conditionnement.

Il arrive souvent que la matrice C soit bien conditionnée, et notamment que sa diagonale soit prépondérante. Dans ce cas, la matrice C^{-1} est aussi à diagonale prépondérante, avec des termes diagonaux voisins des inverses de C .

L'ERREUR A CRAINDRE SUR CHAQUE ELEMENT DE Y EST ALORS A PEU PRES INVERSEMENT PROPORTIONNELLE A LA RACINE CARREE DE L'ELEMENT DIAGONAL CORRESPONDANT DANS C .

Cette mise au point théorique concernant cet intéressant critère des moindres carrés nous a paru indispensable pour une utilisation optimale sur ordinateur, et ce, malgré les nombreux articles et ouvrages -parfois fort complets (19)- dont il a fait l'objet.

4.3.3.- APPLICATIONS DU CRITERE DES MOINDRES CARRÉS.

Selon qu'il est possible ou non d'explicitier analytiquement le modèle, l'estimation des paramètres ou variables de décision peut être :

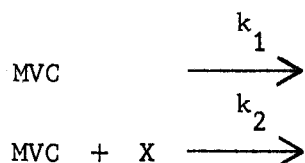
- LINEAIRE, le modèle étant linéarisé par rapport aux paramètres ;
- NON-LINEAIRE, quand nous disposons seulement d'une relation fonctionnelle $f(k_i, t)$; c'est sous cette forme, nous l'avons vu, que se présentent généralement les processus chimiques dont nous connaissons l'expression mathématique de l'avancement, expression généralement non intégrable analytiquement.

4.3.3.1.- Estimation linéaire.

Le principe de la méthode a été présenté plus haut pour une interpolation parabolique d'ordre 2.

Toute fonction continue peut être approchée sur un intervalle fini par une parabole d'ordre n , à condition que l'ordre soit convenablement choisi ; ce doit être L'ORDRE LE PLUS PETIT POSSIBLE PERMETTANT UN AJUSTEMENT OPTIMAL DES VALEURS EXPERIMENTALES ET CALCULEES.

COME (20) présente un exemple d'ajustement de constantes de vitesses par interpolation parabolique concernant l'addition, sur la méthyl-vinyl-cétone (MVC), de composés carbonylés ayant un hydrogène acide en α (21). Cette addition est catalysée par une base; à pH élevé, la réaction est accompagnée d'une réaction de décomposition de la MVC. Le schéma se présentant sous la forme



les auteurs - déterminent au préalable k_1 expérimentalement,
 - effectuent des analyses de MVC en fonction du temps à partir de conditions initiales $(\text{MVC})_0$ et X_0 données,
 - représentent enfin la concentration (MVC) par un polynôme d'ordre 9 dont ils déterminent les coefficients par moindres carrés ce qui leur fournit k_2 .

4.3.3.2.- Estimation non-linéaire.

Dans ce cas, nous devons minimaliser directement la somme des carrés des résidus. Le problème consiste d'abord à calculer des corrections qui rendent cette somme minimale et ce, à partir d'une estimation initiale des paramètres aussi proche que possible de l'estimation optimale ; puis, le modèle n'étant pas linéaire, ces corrections fournissent des valeurs des paramètres qui permettent de recommencer le calcul. On procède alors par itérations jusqu'à obtention de l'approximation désirée.

De nombreuses méthodes itératives dites d'optimalisation ou de recherche d'un extremum ont été proposées. Nous les passerons rapidement en revue.

4.3.4.- METHODES PARTICULIERES DE RECHERCHE D'UN EXTREMUM.

Les auteurs anglo-saxons ont proposé de si nombreuses méthodes qu'il s'avère difficile d'en réaliser une présentation rationnelle. C'est pourquoi, nous nous référerons à deux synthèses effectuées récemment par des auteurs français, ce qu'il eût été dommage de ne point signaler.

COME (20) distingue deux groupes essentiels de méthodes :

- La méthode proposée initialement par GAUSS (22) qui consiste à linéariser le modèle par rapport aux paramètres par un développement limité du premier ordre au voisinage du vecteur des paramètres ; cette méthode a été abondamment utilisée et améliorée, notamment par MARQUARDT (21) et KITTRELL, MEZAKI et WATSON (29) ; la convergence est rapide si l'estimation initiale des paramètres est bonne ;

- les méthodes empiriques parmi lesquelles la "méthode de rotations des coordonnées" de ROSENBROCK (25) qui consiste à faire tourner les axes de façon à placer l'un d'eux dans la direction définie à l'itération précédente.

VIGNES (26) classe ces méthodes en trois catégories :

- Les méthodes "directes" n'utilisant pas le calcul des dérivées partielles et basées sur des algorithmes telles que la méthode du "pas à pas" de FLETCHER et SAVAGE (27) qui consiste à ne faire varier qu'une variable à la fois en maintenant toutes les autres constantes et la méthode de ROSENBROCK citée également par COME (20) ;

- les méthodes utilisant les dérivées partielles qui consistent à se déplacer dans la direction du gradient de la fonction de réponse ; dans cette direction, nous cherchons l'optimum (méthode de "la plus grande pente") ou nous nous déplaçons d'une longueur constante ; ce sont la méthode du "gradient" et la méthode de MARQUARDT (21) citée par COME (20) ;

- les méthodes de recherches de racines appliquées à la recherche d'un optimum.

4.3.5.- CONCLUSIONS.

Il semble en premier lieu que la linéarisation des modèles mathématiques soit susceptible d'être une méthode dangereuse ; en effet, si les informations ne sont pas traitées dans leur totalité, le risque existe d'aboutir à

des conclusions erronées. Le fait de fournir des informations en quantité insuffisante peut conduire à des modèles qui "ne sont pas assez mauvais pour que l'on puisse les rejeter" (26).

Pour ce qui est de l'interpolation polynômiale, il faut bien considérer que l'ordre du polynôme doit être le plus petit possible satisfaisant le meilleur ajustement des valeurs expérimentales et calculées.

Dans cet ordre d'idées, nous comparerons au chapitre 5 les résultats obtenus avec des modèles de degrés 2 et 3 traités sur ordinateur.

Quant aux méthodes itératives d'optimisation, nous ne pouvons les considérer comme efficaces que si elles sont (28) :

- SURES , c'est-à-dire si elles peuvent déterminer le minimum local sans risque de divergence ;

- RAPIDES , c'est-à-dire dans un temps machine aussi court que possible ;

- PERFORMANTES , c'est-à-dire nécessitant un nombre d'itérations aussi faible que possible.

La recherche de ces qualités réduit considérablement les possibilités d'emploi de ces méthodes d'autant plus que la multidimensionnalité (c'est le cas de la plupart des problèmes qui se posent dans ce domaine) réduit considérablement les chances de succès dans la recherche du "minimum minimorum" et avec VIGNES (26) nous pouvons nous demander si une telle recherche qui est coûteuse est au fond très intéressante".

Nous en venons à penser qu'il s'agit là de méthodes plus ou moins "académiques" susceptibles de résoudre un type de problèmes très particulier ou de permettre d'optimiser des fonctions dépendant d'un nombre restreint de paramètres (6 au maximum). A cet égard, nous pouvons citer un travail d'estimation des 6 constantes de vitesses d'un modèle chimique expérimental réalisé par BALL et GROENWEGHE (16) ; mais ces auteurs mettent en oeuvre trois méthodes pour étudier un modèle dont les valeurs extrêmes des constantes de vitesses sont dans un faible rapport (environ 300) , ce qui facilite la recherche de la solution.

Il apparaît donc que l'estimation des paramètres d'un modèle d'oxydation d'hydrocarbures tel que celui que nous envisageons à propos du méthane ne puisse se satisfaire de ces méthodes numériques peu susceptibles, semble-t-il, de généralisation.

- o o o -

B I B L I O G R A P H I E

- (1) GULDBERG C.M. et WAAGE P.- Etudes sur les affinités chimiques - Brøgger et Christie, OSLO, 1867.
- (2) BODENSTEIN M.- Z. Phys. Chem., 1913, 85, 329.
- (3) KAUFLEF F.- Z. Phys. Chem., 1906, A 55, 502.
- (4) RAKOVSKY A.- Z. Phys. Chem., 1906, A 57, 321.
- (5) SNEDDON I.- Fourier transforms - Mc Graw Hill, NEW-YORK, 1951.
- (6) PLYUSNIN V.G. et RODIGUIN N.M.- Zh. Fiz. Khim., 1957, 31, 2066.
- (7) RODIGUIN N.M. et RODIGUINA E.N.- Consecutive chemical reactions ; mathematical analysis and development - Van Nostrand, PRINCETON (New Jersey), U.S.A., 1964.
- (8) RUNGE C.- Math. Annln., 1895, 46, 167.
- (9) KUTTA J.- Z. Math. Phys., 1901, 46, 435.
- (10) LEGRAS J.- Précis d'analyse numérique - Dunod, PARIS, 1963.
- (11) CESCHINO F. et KUNTZMANN J.- Problèmes différentiels de conditions initiales - Dunod, PARIS, 1963.
- (12) MONTASTIER J.- Emploi en cinétique chimique des méthodes numériques de simulation et d'optimalisation - Cours d'A.E.A. d'Automatique, Centre d'Automatique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, 1970.
- (13) MARTENS H.R.- Simulation, 1969, 2, 87.
- (14) PRING M.- J. Theoret. Biol., 1967, 17, 421.
- (15) GRIFFITHS J.F., SKIRROW G. et TIPPER C.F.H.- Comb. and Flame, 1968, 8, 360.
- (16) BALL W.E. et GROENWEGHE L.C.D.- Ind. Eng. Chem. Fund., 1966, 5, 121, 181.

- (17) VILAIN J.M.- Procédures Algol en analyse numérique - Editions du C.N.R.S., PARIS, 1967, 178.
- (18) ANDERSON K.P. et SNOW R.L.- J. Chem. Educ., 1967, 44, 12.
- (19) LINNIK Y.V.- La méthode des moindres carrés - Dunod, PARIS, 1963.
- (20) COME G.M.- 2ème Thèse, NANCY, 1968.
- (21) MARKISZ J.A. et GETTLER J.D.- J. Phys. Chem., 1967, 71, 9, 3053.
- (22) GAUSS C.F.- Theory of least squares - Traduction anglaise par H.F.TROTTER, Princeton University, PRINCETON (New Jersey), U.S.A. ; Stat. Tech. Res. Group, Techn. Rpt. no. 5. [Date de parution non précisée par KITTRELL, MEZAKI et WATSON (23)] .
- (23) KITTRELL J.R., MEZAKI R. et WATSON C.C.- Ind. Eng. Chem., 1965, 57, 12, 18.
- (24) MARQUARDT D.W.- Chem. Eng. Progr., 1959, 55, 6, 65.
- (25) ROSENBROCK H.H. et STOREY C.- Computational techniques for chemical engineers - Pergamon Press, LONDRES, 1966.
- (26) VIGNES J.- Chimie et Industrie - Génie Chimique, 1967, 97, 8, 1264.
- (27) FLETCHER R. et SAVAGE L.S.- Selected techniques of statistical analysis - Mc Graw Hill, NEW-YORK, 1947.
- (28) VIGNES J.- Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 1968, XXIII, 4, 537.
-

C H A P I T R E 5

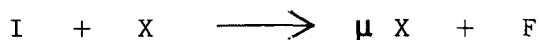
SIMULATION SUR ORDINATEUR DE MODELES SIMPLES DE PROCESSUS EN CHAINES RAMIFIEES

5.1.- SIMULATION DE MODELES THEORIQUES DE RAMIFICATION DIRECTE.

Le paragraphe 5.1.1. constitue le résumé d'un travail de simulation et de présentation simplifiée et systématisée de la théorie des réactions en chaînes ramifiées effectué en collaboration au laboratoire (1).

5.1.1.- PRESENTATION ET MISE EN OEUVRE DES MODELES.

Un processus élémentaire fondamental à ramification directe (ou continue) très simple est celui où un centre actif X attaque un réactif initial I pour donner μ centres actifs et éventuellement un produit final F

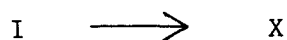


où le facteur de multiplication μ est un nombre entier qui ne peut prendre que des valeurs égale ou supérieures à 2, faute de quoi la chaîne serait linéaire au lieu d'être ramifiée.

Ce mode de ramification très simple a été envisagé très schématiquement par SEMENOV. A l'origine (2, p. 41) cet auteur envisageait le processus $X \longrightarrow 2 X$ et plus tard (3), il proposait le processus $X \longrightarrow \mu X$ se produisant avec une certaine probabilité de ramification.

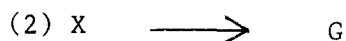
A ce processus fondamental, il y a lieu d'ajouter éventuellement d'autres processus qui ne sont pas toujours présents :

- La réaction d'initiation



pouvant être remplacée par un apport initial en centres actifs X_0 ,

- la réaction de rupture

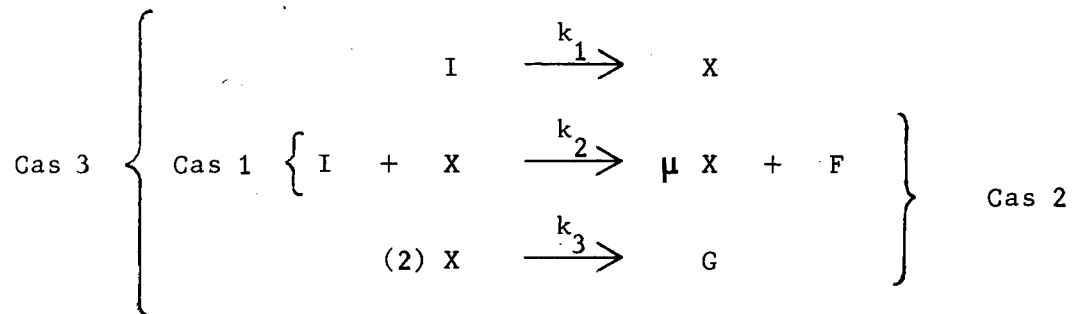


d'ordre 1 ou 2.

Nous voyons donc apparaître trois cas de ramification directe :

- Ramification sans initiation ni rupture, mais avec apport initial X_0 (cas 1) ;
- ramification sans initiation, mais avec apport initial X_0 et rupture (cas 2) ;
- ramification avec initiation et rupture (cas 3).

Nous pouvons les schématiser de la manière suivante



Si nous appliquons les lois de la cinétique chimique au modèle complet, nous obtenons une formulation mathématique constituée d'un système de 4 équations différentielles non linéaires qui représentent les lois d'évolution des espèces I, X, F et G

$$\frac{dI}{dt} = -k_1 I - k_2 IX$$

$$\frac{dX}{dt} = k_1 X + k_2 (\mu - 1) IX - k_3 X$$

$$\frac{dF}{dt} = k_2 IX$$

$$\frac{dG}{dt} = k_3 X$$

La non-existence d'une ou de plusieurs de ces réactions nous amène à annuler la ou les constantes de vitesses correspondantes.

Nous avons ainsi

$$\begin{array}{l} \text{pour le cas 1} \quad k_1 = 0 ; k_3 = 0 \text{ et } X_0 \neq 0 \\ \text{et pour le cas 2} \quad k_1 = 0 ; X_0 \neq 0. \end{array}$$

Un tel modèle mathématique pourtant relativement simple n'est pas intégrable analytiquement. Nous l'avons résolu sur ordinateur HONEYWELL BULL de type M40 à l'aide d'une procédure RUNGE-KUTTA d'ordre 4.

Les valeurs des constantes de vitesse sont comprises entre 1 et 10^3 , donc éloignées des valeurs réelles. Mais nous avons pris soin de respecter les rapports généralement reconnus entre les constantes de vitesses. Elles sont homogènes à des valeurs exprimées en temps⁻¹.

Nous avons utilisé un pas de calcul de 0,01.

5.1.2.- RESULTATS.

La figure 35 présente les courbes de variations de I et X en fonction du temps pour $\mu = 2$ (figure 35a) et $\mu = 5$ (figure 35b) obtenues pour

$$k_2 = 10 \quad ; \quad I_0 = 1 \quad \text{et} \quad X_0 = 0,001.$$

Il s'agit de courbes en S classiques. Pour $\mu = 5$, la multiplication est évidemment plus rapide que pour $\mu = 2$. Nous avons indiqué dans les deux cas les valeurs finales

$$X_\infty = (\mu - 1)I_0 + X_0$$

Nous avons agrandi le démarrage des courbes avec indication de l'intervalle de temps $\Delta\tau_1$ pour lequel X passe de X_0 à $X_1 = \mu X_0$ soit

$$\Delta\tau_1 = 0,069 \quad \text{pour} \quad \mu = 2$$

$$\text{et} \quad \Delta\tau_1 = 0,0405 \quad \text{pour} \quad \mu = 5.$$

Aucune réaction en chaînes ramifiées radicalaires ne se comportant suivant un schéma aussi simple, nous examinerons avec plus d'attention le faisceau des courbes $X(t)$ obtenues par intégration numérique des équations différentielles cinétiques du cas 2 avec

$$k_1 = 0 \quad ; \quad k_2 = 10 \quad \text{et} \quad k_3 = 1 \quad \text{ou} \quad 10$$

suivant que la rupture est d'ordre 1 ou 2,

et $\mu = 2$; $I_0 = 1$; $X_0 = 0,001$ et $F_0 = G_0 = 0$.

L'évolution des centres actifs pour une rupture d'ordre 1 est régie par l'équation

$$\frac{dX}{dt} = \left[k_2 (\mu - 1) I - k_3 \right] X = \Phi X$$

Si nous nous intéressons aux conditions initiales, la condition critique de ramification

$$\Phi_0 = k_2 (\mu - 1) (I_0)_{\text{crit.}} - k_3 = 0$$

engendre

$$(I_0)_{\text{crit.}} = \frac{k_3}{k_2 (\mu - 1)} = 0,1$$

Pour I_0 variable, le faisceau $X(t)$ de la figure 36 présente trois types de courbes :

- Les courbes du régime sur-critique obtenues pour $\Phi_0 > 0$ soit $I_0 > 0,1$;
- la courbe critique obtenue pour $\Phi_0 = 0$ soit $I_0 = 0,1$;
- les courbes du régime sous-critique correspondant à $\Phi_0 < 0$ soit $I_0 < 0,1$.

Les courbes de la première catégorie passent par un maximum. Elles sont faciles à interpréter en tenant compte d'une part de la multiplication des centres actifs et d'autre part de la raréfaction du réactif initial.

La condition critique correspond à une pente initiale nulle. La concentration des centres actifs semble décroître dès le début, d'autant plus rapidement que la valeur de X_0 est plus grande.

Dans le régime sous-critique, les courbes ne font que décroître. La réaction de rupture est ici prépondérante.

La figure 37 présente la courbe des variations de la période d'induction $\tau_M(I_0)$ où nous observons une brusque décroissance au voisinage de la condition critique (figure 37a) et la courbe $X_M(\tau_M)$ (figure 37b) que nous avons tracée, en trait mixte, sur la figure 36.

5.1.3.- GENERALISATION DES MODELES.

Il faut bien considérer qu'il s'agit là de modèles théoriques dotés de constantes de vitesses arbitraires, susceptibles de représenter des phénomènes très divers. Il semble possible d'envisager ainsi (1) (4) un rapprochement formel de phénomènes cristallins, biologiques, nucléaires correspondant respectivement aux trois types de modèles proposés :

- Cristallisation d'une solution sursaturée amorcée par une concentration X_0 de cristaux (5) (6), où le centre actif X est le cristal et I la sursaturation de la solution ;

- développement de populations animales ou végétales à reproduction asexuée (comprenant une seule catégorie d'individus X , par exemple des bactéries) à partir d'une population X_0 , où I représente la concentration de la nourriture "limitante" (un sucre, par exemple, dans le cas des bactéries) ;

- multiplication des neutrons dans certaines réactions en chaînes ramifiées nucléaires où X est la concentration des neutrons et I la concentration de la matière fissile (uranium 235 par exemple).

Nous avons réservé une place particulière à la simulation des modèles du cas 2, susceptibles de représenter des croissances de cultures bactériennes, en raison des études qui ont été consacrées à ces dernières, par MONOD (7) et HINSHELWOOD (8) notamment. La comparaison des résultats fournis par l'expérience et la simulation est susceptible d'amener une meilleure compréhension des modes de développements de populations à reproduction asexuée. Un premier essai a été réalisé par GUILLAUME, LUCQUIN et coll. (9) pour la mise en évidence d'une condition critique dans la concentration de la nourriture limitante.

Une analyse de tels modèles, que nous appellerons "modèles biologiques", sera reprise sur calculatrice hybride au chapitre 6.

5.2.- SIMULATION DE MODELES THEORIQUES DE RAMIFICATION INDIRECTE.

5.2.1.- PRESENTATION ET MISE EN OEUVRE DES MODELES.

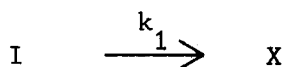
La simulation de modèles de ramification indirecte a fait l'objet au laboratoire de plusieurs travaux réalisés sur calculatrice analogique (15). Pour notre part, nous avons exclusivement effectué à ce propos un travail de simulation sur ordinateur.

Les processus de ramification indirecte proposés sont des processus dégénérés au sens de SEMENOV (3) et de VAN TIGGELEN (10), c'est-à-dire des processus où le composé intermédiaire non radicalaire D, initiateur de nouvelles chaînes, disparaît par une réaction d'ordre 1 par rapport aux radicaux R[•] soit

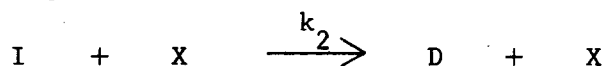


Un tel modèle de ramification indirecte pourra comporter les étapes suivantes :

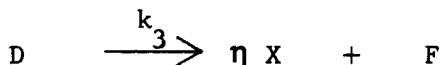
- Initiation



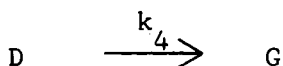
- Chaîne primaire



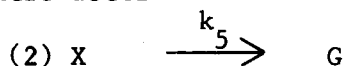
- Ramification



- Disparition du composé intermédiaire



- Disparition du centre actif



Utilisant la terminologie de VAN TIGGELEN, nous considérons trois types de ramification :

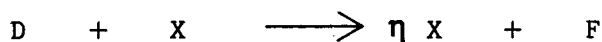
- Ramification dégénérée simple (ou D S)



- Ramification dégénérée quadratique (ou D Q)



- Ramification dégénérée croisée sur le produit initial (D C I)
ou sur le centre actif (D C X)



Si nous représentons par 0 ou 1 l'absence ou la présence de la réaction d'initiation, et par 1 ou 2 la présence d'une réaction de rupture simple ou quadratique, un modèle de ramification croisée sur le produit initial, avec initiation et rupture d'ordre 2, sera ainsi identifié par (1, DCI, 2).

L'intégration du système d'équations différentielles engendré par un tel modèle a été réalisée sur ordinateur dans les mêmes conditions que la ramification directe.

5.2.2.- RESULTATS.

La figure 38 présente les courbes d'évolutions $I(t)$, $D(t)$, $X(t)$, $F(t)$ et $G(t)$ pour quatre modèles avec rupture simple ayant en commun

$$k_1 = 1 \quad ; \quad k_2 = 100 \quad ; \quad k_4 = 1 \quad \text{et} \quad k_5 = 100$$

mais différant par la seule réaction 3 de ramification.

Une telle étude comparative permet notamment d'observer :

- L'importance relative des maximums de $D(t)$ et $X(t)$ où D_M est nettement plus important que X_M pour (DS), (DQ), et (DCX) et du même ordre de grandeur que X_M pour (DCI), ce qui s'explique alors par une moindre formation de D par la propagation ;

- le décalage temporel de D_M et X_M qui est à peu près nul pour (DS), (DQ) et (DCI) où $D(t)$ et $X(t)$ sont liés directement mais important lorsque la ramification est croisée sur X , D_M survenant au bout d'un temps nettement plus long que X_M ;

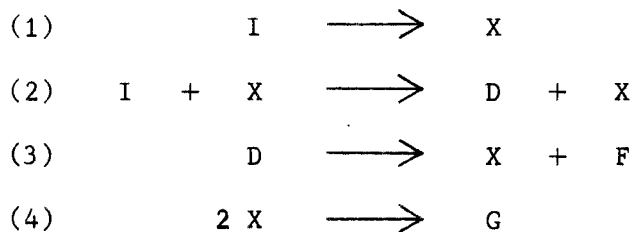
- l'apparition de la chaîne primaire sur la courbe $X(t)$ sous forme d'un dédoublement dans le cas de dégénérescences simple et quadratique alors que quand il y a croisement, I et X interviennent trop rapidement dans la ramification pour que la chaîne primaire puisse se manifester.

Nous avons pu également mettre en évidence le passage par un maximum du rapport F/G des produits finaux engendrés par la ramification et les ruptures de D et X . Ce maximum est mieux marqué et plus proche de l'origine dans le cas de la rupture quadratique (figure 39).

5.2.3.- POSSIBILITES D'EXTENSIONS DES MODELES.

Il apparaît possible d'étudier de cette manière l'influence, sur l'évolution des courbes, de la réaction d'initiation et de la réaction de rupture des centres actifs. Une telle démarche n'est évidemment pas exempte d'arrière-pensées expérimentales.

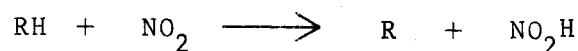
Utilisant des valeurs de constantes de vitesses fournies par la littérature, nous avons ainsi simulé sur ordinateur (11) un modèle de ramification indirecte proposé par LANGRAND et susceptible de représenter l'oxydation des hydrocarbures ou des aldéhydes



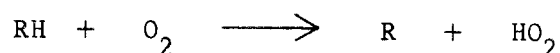
où, pour des concentrations élevées en oxygène, I représente le réactif minoritaire (hydrocarbure ou aldéhyde), D représente l'hydroperoxyde intermédiaire ROOH et X les radicaux peroxyde .

Pour une faible vitesse d'initiation, soit $k_1 = 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ (cas des hydrocarbures), nous avons observé que les maximums de D et X étaient simultanés et que la concentration maximale des centres actifs était très faible devant la concentration maximale du composé intermédiaire, la valeur calculée de la période étant du même ordre que celle mesurée expérimentalement (12).

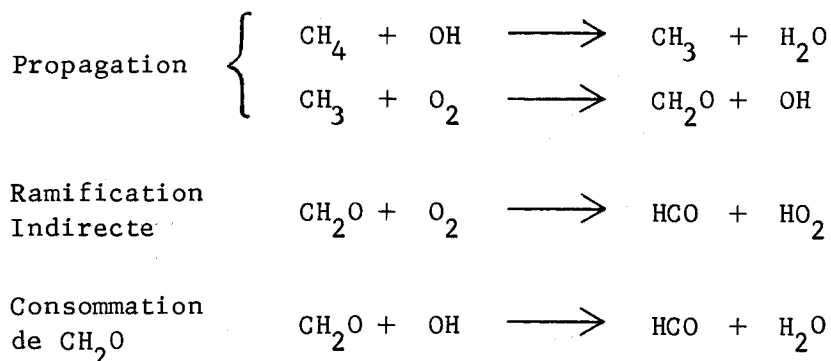
Quand l'initiation est importante, soit $k_1 = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (cas des aldéhydes), le caractère auto-accélééré disparaît, I se consommant avec une vitesse pratiquement maximale au début ; ceci confirme les résultats expérimentaux obtenus avec l'acétaldéhyde (13). Ce fait a été mentionné par SHTERN (14) à propos de l'oxydation d'hydrocarbures catalysés par NO_2 : il attribue la suppression de la courbe en S à l'initiation



plus rapide que l'initiation de la réaction non catalysée



Pour notre part nous considérons cette étude de modèles de ramification indirecte comme une première étape importante vers la simulation du modèle d'oxydation lente du méthane que nous présenterons au chapitre 7 et dont il est possible d'écrire dans cette optique le mécanisme simplifié (3) suivant



Un tel système de réactions correspond à un mécanisme en chaînes à ramification dégénérée simple.

5.3.- SIMULATION D'UN MODELE EXPERIMENTAL DE BROMURATION DE L'ACIDE ACETIQUE.

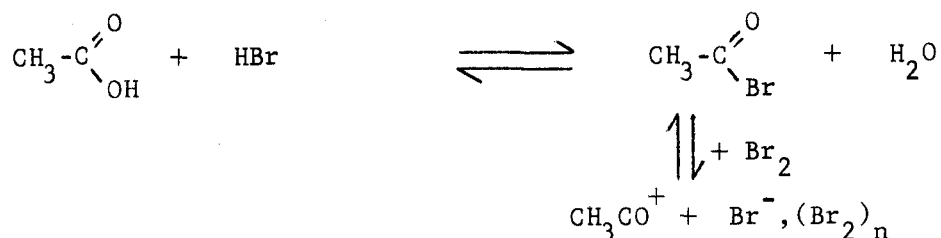
5.3.1.- PRESENTATION ET MISE EN OEUVRE DU MODELE.

Des études récentes par spectrométrie Raman ont permis à LANDAIS^x et HECQUET^x (16) (17) d'envisager que la bromuration de l'acide acétique se faisait par attaque de l'ion acétylium solvato CH_3CO^+ par une des trois formes associées du brome : $\text{Br}^- + \text{Br}_2$, Br_3^- ou Br_5^- . Ne pouvant identifier par des critères physiques ou chimiques la forme active concernée, ces auteurs souhaitaient retrouver, par simulation des trois modèles correspondant à ces formes du brome, les évolutions expérimentales des composés qu'ils pouvaient doser, c'est-à-dire le brome total, le brome moléculaire, l'acide monobromacétique, Br_3^- et Br_5^- . C'est ce que nous avons cherché à réaliser sur ordinateur en collaboration avec eux (18).

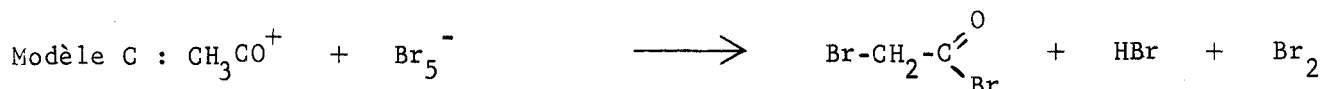
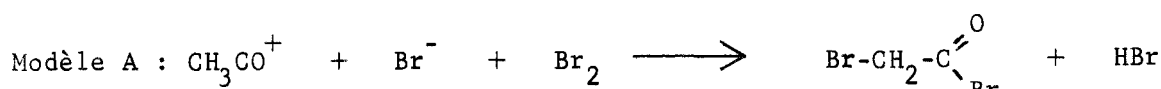
(x) Laboratoire de Chimie Organique III, Université des Sciences et Techniques de LILLE.

Schématiquement, nous avons donc envisagé

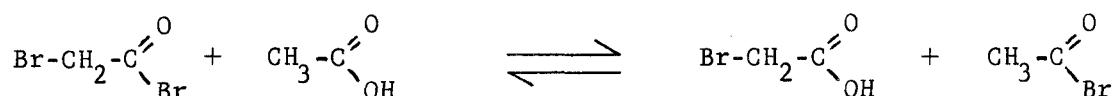
- une réaction d'initiation



- une des trois réactions d'attaque de l'ion acétylium qui différencient les trois modèles



- une réaction d'échange final rapide



5.3.2.- RESULTATS.

Nous avons intégré sur ordinateur avec un pas de calcul égal à 0,01 un système de 9 équations différentielles régissant l'évolution dans le temps de Br_2 , Br_3^- , Br_5^- , Br^- , CH_3CO^+ , CH_3COBr , HBr , BrCH_2COOH et H_2O .

Les constantes de vitesses ont des valeurs comprises entre 0,01 et 31 mn^{-1} ou $1 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$. La seule condition initiale non nulle est

$$(\text{Br}_2)_0 = 1 \text{ mole/litre}$$

Les figures 40 et 41 présentent les courbes d'évolutions, expérimentales et simulées pour les trois modèles, du brome moléculaire et de l'acide monobromacétique. Nous noterons immédiatement le bon accord existant entre les

courbes expérimentales et les courbes des modèles A et B tandis que l'allure des courbes du modèle C semble exclure toute attaque de l'ion CH_3CO^+ par Br_5^- .

La figure 42 présente les courbes $\text{Br}_5^- = f(t)$ obtenues par l'expérience et par la simulation des modèles A et B.

Afin de choisir entre les modèles A et B, nous avons effectué une deuxième simulation pour étudier les effets de la catalyse du système par le bromure d'acétyle. Les résultats obtenus par exemple pour $\text{Br}_5^- = f(\text{temps})$ montrent (figure 43) que le modèle B, proche de l'expérience, est seul susceptible d'être retenu.

Nous avons donc pu en conclure que la forme associée du brome capable d'attaquer l'ion acétylium avec la plus grande efficacité était l'ion Br_3^- .

Nous avons pu observer enfin, avec LUCQUIN (18), que l'ensemble du processus pouvait être considéré comme un mécanisme en chaînes à ramification indirecte (au sens large) où les centres actifs sont des réactifs acides et basiques de LEWIS. Le composé responsable de la dégénérescence du processus est le bromure d'acétyle, plus stable que tous les autres centres actifs. Bien qu'une chaîne primaire "classique" n'y apparaisse pas clairement, nous pouvons insérer ce processus dans la classification des réactions en chaînes ramifiées indirectes.

5.4.- UTILISATION DES TECHNIQUES NUMERIQUES D'ESTIMATION LINEAIRE DES VARIABLES DE DECISION.

Il s'agit ici d'un type particulier de simulation qui concerne le calcul sur ordinateur, par la méthode des moindres carrés, des coefficients d'une expression polynômiale de la période d'induction d'un mélange propane - propylène.

Ces considérations s'inscrivent dans le cadre de l'étude du comportement des éthyléniques dans l'oxydation des hydrocarbures saturés où il a été montré que la période d'induction jouait un grand rôle.

Ayant défini la composition d'un mélange propane - propylène - oxygène à l'aide des deux paramètres u et v

$$u = \frac{P(C_3H_6)}{P(C_3H_6) + P(C_3H_8)} \quad \text{et} \quad v = \frac{P(C_3H_6) + P(C_3H_8)}{P(C_3H_6) + P(C_3H_8) + P(O_2)}$$

représentant respectivement les pourcentages de propylène et de combustible, NGUYEN a pu tracer au laboratoire (19) (20) les courbes d'évolutions à 430°C et 220 torr de la période d'induction en fonction du pourcentage u de propylène pour six valeurs du pourcentage v de combustible (figure 44). Nous avons cherché à déterminer une expression analytique de $\tau = f(u)$.

Utilisant au préalable la méthode heuristique proposée au chapitre 4, nous avons tracé (figure 45) les courbes

$$\frac{\tau - \tau_1}{u - u_1} = f(u)$$

où (u_1, τ_1) est un point expérimental supposé sur la courbe d'équation

$$\tau = a u^2 + b u + c$$

et vérifié - sauf pour $v = 0,90$ - la validité d'un modèle d'ordre 2 que nous avons traité sur ordinateur.

Avec les nouvelles notations, l'écriture matricielle des moindres carrés proposée au chapitre 4, s'écrit, i variant de 1 à 9 dans cet exemple

$$\begin{bmatrix} u_1^2 & \dots & u_i^2 & \dots & u_9^2 \\ u_1 & \dots & u_i & \dots & u_9 \\ 1 & \dots & 1 & \dots & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} u_1^2 & u_1 & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ u_i^2 & u_i & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ u_9^2 & u_9 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_1^2 & \dots & u_i^2 & \dots & u_9^2 \\ u_1 & \dots & u_i & \dots & u_9 \\ 1 & \dots & 1 & \dots & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \tau_1 \\ \vdots \\ \tau_i \\ \vdots \\ \tau_9 \end{bmatrix}$$

Nous avons également étudié sur ordinateur la possibilité de représenter les courbes de la figure 44 par un modèle d'ordre 3 tel que

$$\tau = a u^3 + b u^2 + c u + d$$

La figure 46 présente les résultats obtenus pour $v = 0,35$ avec les deux modèles ; nous y trouvons notamment les valeurs des coefficients et des erreurs réalisées sur ces coefficients.

Le tableau de la figure 47 compare les valeurs, obtenues dans les deux cas, de la somme des carrés des résidus et de l'écart-type pour les six valeurs de v envisagées. Nous voyons une amélioration sensible de l'écart-type avec le modèle d'ordre 3, principalement pour $v = 0,80$ et $v = 0,90$.

Nous avons donc préféré envisager pour $T = f(u)$ une expression polynômiale d'ordre 3.

Nous avons recherché une bonne visualisation des résidus par enregistrement, sur une table traçante placée en sortie d'ordinateur, des courbes expérimentales et calculées.

La figure 48 donne les positions respectives des courbes expérimentales et calculées avec l'ordre 2 pour les six valeurs de v envisagées. Ces courbes sont présentées sous la forme discontinue d'une succession de 8 segments de droite joignant les 9 points déterminés. Les deux échelles utilisées suivant l'axe des T et l'axe des u sont identiques pour les 6 séries et ont été envisagées lors de la confection du programme.

La figure 49, enfin, présente pour $v = 0,90$ les positions respectives de la courbe expérimentale et des courbes calculées dans les deux cas. Nous y trouvons confirmation de l'amélioration sensible apportée par le modèle d'ordre 3.

L'utilisation du critère des moindres carrés se justifie donc grandement par le fait qu'il donne une indication de l'incertitude sur les coefficients. Moins lourd et plus précis que les autres procédés pouvant être envisagés, le procédé des moindres carrés constitue, moyennant quelques précautions, un outil mathématique parfaitement valable. De plus, l'utilisation d'un ordinateur supprime le problème de la complexité des calculs, calculs qu'il serait déplaisant d'entreprendre manuellement ou à l'aide d'une calculatrice électromécanique.

Quoiqu'il en soit, une utilisation judicieuse du procédé consiste à rechercher le modèle le plus compliqué fournissant des résidus qui ne s'améliorent plus. L'ordinateur apparaît comme un outil de travail permettant de multiplier les essais et de déterminer rapidement le modèle optimal.

5.5.- CONCLUSIONS.

L'utilisation des techniques numériques de simulation nous a permis de jeter les bases d'une étude systématique des réactions en chaînes ramifiées directe et indirecte et de déterminer, à deux reprises, le modèle optimal permettant de rendre compte de résultats expérimentaux simples.

En raison de la simplicité des modèles choisis et de la petitesse des valeurs des constantes de vitesses, nous avons pu employer des pas de calcul compris généralement entre 0,01 et 1. Ainsi il nous a été possible de mener ce travail d'intégration numérique avec rapidité et précision à l'aide d'une procédure RUNGE-KUTTA mise au point en langage ALGOL par VILAIN^x (21).

Une telle utilisation des méthodes numériques apparaît d'une grande utilité avant la mise en oeuvre de la simulation d'un modèle d'oxydation de haute température du méthane qui demeure notre but essentiel. Toutefois, la complexité des calculs numériques allant de pair avec l'accroissement de la dimension des modèles, nous allons d'abord étudier les possibilités d'adaptation à ces problèmes de simulation des techniques analogiques et hybrides.

- o O o -

^x Laboratoire de Calcul Numérique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) LUCQUIN M., MONTASTIER J., LANGRAND F. et PERCHE A.- J. Chim. Phys., 1969, 66, 7-8, 1389.
- (2) SEMENOV N.N.- Chemical kinetics and chain reactions - Clarendon Press, OXFORD, 1935.
- (3) SEMENOV N.N.- Some problems of chemical kinetics and reactivity - Pergamon Press, LONDRES, 1958, I.
- (4) LUCQUIN M.- Unichimie, 1971, 4, 25.
- (5) DEVRAINNE P.- Thèse, LILLE, 1965.
- (6) NIELSEN A.E.- Croatica chemica acta, 1970, 42, 319.
- (7) MONOD J.- Recherches sur la croissance des cultures bactériennes - Thèse, Hermann et Cie Editeurs, PARIS, 1942.
- (8) HINSHELWOOD C.N.- The chemical kinetics of the bacteria cells - Oxford Univ. Press, LONDRES, 1947.
- (9) PLICHON B., LUCQUIN M. et GUILLAUME J.B.- Ann. Inst. Pasteur de LILLE, 1971, 22, 37.
- (10) VAN TIGGELEN A.- Oxydations et combustions - Ed. Technip, PARIS, 1968, Tome 1.
- (11) LANGRAND F., MONTASTIER J. et LUCQUIN M.- C. R. Acad. Sc. PARIS, Série C, 1970, 270, 1913.
- (12) LEFEBVRE M. et LUCQUIN M.- J. Chim. Phys., 1965, 62, 784.
- (13) VIOSSAT V., CHAMBOUX J. et LUCQUIN M.- Bull. Soc. Chim. France, 1966, 11, 3585.
- (14) SHTERN V.Ya.- The gas phase oxidation of hydrocarbons - Pergamon Press, NEW YORK, 1964.

- (15) PEREZ A., PERCHE A. et LUCQUIN M.- J. Chim. Phys., 1971, 68, 4, 637.
- (16) HECQUET B. et LANDAIS J.- C. R. Acad. Sci. PARIS, Série C, 1972, 274, 1353.
- (17) HECQUET B.- Thèse 3ème Cycle, LILLE, 1972.
- (18) HECQUET B., LANDAIS J., MONTASTIER J. et LUCQUIN M.- J. Chim. Phys., 1972, 69, 11-12, 1688.
- (19) NGUYEN V.H.- Thèse Docteur-Ingénieur, LILLE, 1969.
- (20) NGUYEN V.H., ANTONIK S., SOCHET L.R. et LUCQUIN M.- Bull. Soc. Chim. France, 1970, 6, 2150.
- (21) VILAIN J.M.- Procédures Algol en analyse numérique - Ed. C.N.R.S., PARIS, 1967, p. 178.
-

C H A P I T R E 6

RECHERCHE ET ANALYSE DE MODELES CONTINUS 'SIMPLES PAR LES TECHNIQUES ANALOGIQUES ET HYBRIDES

6.1.- RECHERCHE D'UN MODELE CONTINU.

6.1.1.- UTILISATION DES TECHNIQUES ANALOGIQUES POUR LA SIMULATION DE MODELES DOTES DE COEFFICIENTS ARBITRAIRES.

Il est aisé de trouver dans la littérature spécialisée des tableaux comparatifs fort complets des avantages et inconvénients respectifs du calcul numérique et du calcul analogique (1) (2). Nous pouvons ainsi observer que les problème-types pouvant être traités sur une calculatrice analogique, travaillant en parallèle sur variables continues, sont ceux susceptibles d'être ramenés à un système d'équations différentielles à conditions initiales. Si la taille des problèmes abordables semble limitée par la quantité de matériel disponible, en revanche la vitesse d'exécution est indépendante du nombre d'opérateurs et apparaît supérieure à la vitesse du calcul numérique. Toutefois, il faut bien noter que cette notion de vitesse du calcul analogique est liée à la notion de précision : les tensions évoluant dans le temps, deux sortes d'erreurs peuvent se manifester, des erreurs sur les tensions et des erreurs ou des irrégularités dans l'échelle des temps.

Permettant d'intégrer simultanément un certain nombre de fonctions par rapport à une variable indépendante, la calculatrice analogique est parfaitement adaptée à résoudre les problèmes posés par la cinétique chimique (3) (4) (5) mais aussi par la cinétique de développements de populations diverses, bactériennes (6) par exemple.

Les machines du même type que la calculatrice NADAC 20 que nous avons utilisée permettent la réalisation simple de trois opérations fondamentales

- la multiplication d'un nombre par une constante à l'aide d'un potentiomètre,

- la sommation de plusieurs grandeurs,
- l'intégration d'une somme de variables par rapport au temps propre de la machine.

Ces derniers organes impliquent l'utilisation de composants d'excellente qualité et en particulier dans chaque cas d'un amplificateur opérationnel très performant.

Un certain nombre d'opérateurs non linéaires sont également à notre disposition. La plupart de ceux-ci sont réalisés à l'aide de traducteurs de fonctions à diodes et la juxtaposition de deux de ces derniers permet en particulier d'effectuer le produit de deux variables quelconques x et y en utilisant l'identité

$$x y \equiv \frac{1}{4} [(x + y)^2 - (x - y)^2]$$

L'organe qui permet d'effectuer cette opération est, en raison de son importance, directement disponible sur la calculatrice.

La réalisation d'un modèle électrique régi par les mêmes équations différentielles que le système simulé implique une adaptation particulière. En effet, l'opération de dérivation est délicate sur calculatrice analogique et il est indispensable de se ramener à une description qui ne met en oeuvre que la notion d'intégration.

Les signaux fournis par le modèle représentent l'évolution des variables en système réel. Les courbes sont visualisées sur oscilloscope. L'utilisation en fonctionnement répétitif qui réitère en permanence la résolution du problème permet ainsi d'évaluer l'effet d'un changement de structure dans le modèle. Cette exploration paramétrique amène à choisir des solutions optimales. Dans une deuxième phase, il est bien entendu possible d'automatiser cette dernière opération à l'aide d'échantillonneurs du type T-S.

Les valeurs des constantes de vitesses choisies sont généralement comprises entre 10^{-3} et 1 ; elles ont les dimensions d'une fréquence et sont homogènes à des valeurs exprimées en temps⁻¹.

Quant aux diverses concentrations, elles sont représentées par des nombres sans dimension. Dans la machine, les variables sont représentées par des tensions qui sont des fractions de la tension de référence ; il est donc

nécessaire d'effectuer des changements de variables pour adapter les valeurs réelles.

Si la variable indépendante est le temps, on le contracte ou le dilate de façon à obtenir une durée de calcul raisonnable.

Nous recommanderons ici un certain nombre d'ouvrages consacrés au calcul analogique, en particulier ceux de LAURENT (7) (8) et de BEKEY et KARPLUS (9).

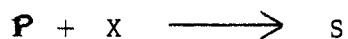
6.1.2.- SIMULATION DE MODELES DE RAMIFICATION DIRECTE AVEC EMPOISONNEMENT DES CENTRES ACTIFS.

L'emploi des techniques analogiques nous a permis de reprendre en collaboration avec LANGRAND, PERCHE et PEREZ (10) l'étude des modèles de ramification directe sur ordinateur présentée au chapitre 5.

Dans une telle étude, deux centres d'intérêt apparaissent :

- Le comportement comparé des centres actifs dans les trois cas de ramification directe définis précédemment ;
- l'introduction de réactions d'inhibition et de promotion.

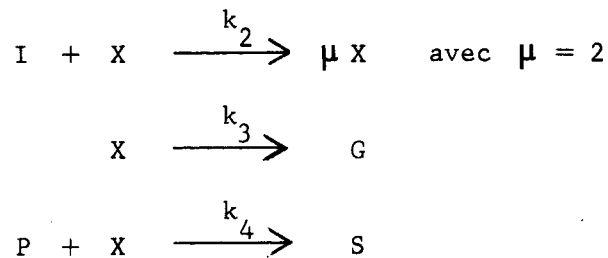
Nous nous contenterons de présenter ici les résultats de l'étude de modèles de processus de ramification directe perturbés par une ou plusieurs réactions d'empoisonnement (ou d'inhibition) des centres actifs. A ces modèles nous adjoindrons ainsi la réaction



où P représente le poison, X le centre actif et S le produit final formé. Initialement, le poison intervient avec une concentration P_0 .

Ce mécanisme n'est évidemment pas le seul pouvant être envisagé, mais il possède le double avantage d'être simple et fréquent (11), d'où son choix.

Nous envisagerons d'abord un modèle avec ramification et rupture
soit



L'équation d'accumulation des centres actifs s'écrit :

$$\frac{dX}{dt} = (k_2 I - k_3 - k_4 P)X = \Phi X$$

La figure 50 montre l'influence de la concentration initiale P_0 sur les évolutions de $I(t)$ et $X(t)$ avec X_0 faible et une valeur de la constante k_4 grande devant celle de la constante k_2 de ramification, soit avec

$$I_0 = 1 \quad ; \quad X_0 = 0,005 \quad ; \quad k_2 = 10^{-1} \quad ; \quad k_3 = 10^{-2} \quad \text{et} \quad k_4 = 5 \cdot 10^{-1}$$

Considérons les trois types de courbes présentées.

- Le poison P se détruit d'abord lentement, puis chute brutalement et tend vers 0 ; à ce moment seulement X commence à croître de façon appréciable. A ce propos, nous noterons que la littérature présente deux types de courbes expérimentales $P(t)$:

. Le poison disparaît d'abord lentement, parfois avec une accélération initiale au cours de la période d'induction, rapidement ensuite (12) ;

. le poison semble ne pas être du tout consommé pendant une grande partie de la période d'induction (13) ce qui s'explique plus difficilement.

- Pour $X(t)$, nous n'observons plus de sigmoïdes mais des courbes en cloche puisqu'il y a rupture des centres actifs. L'influence du poison se fait sentir à la fois sur l'amplitude de X_M et sur la valeur T_M de son abscisse; cet effet est représenté par la courbe $T_M(P_0)$.

- La courbe $I(t)$ évolue lentement initialement, le poison consommant des centres actifs, la ramification ne se produit que faiblement. Quand le poison disparaît, la consommation de I s'accélère au moment où l'accumulation des centres actifs prend de l'importance.

La figure 51 présente l'influence du réactif initial sur l'accumulation des centres actifs dans le cas d'un apport X_0 important, soit avec

$$X_0 = 0,25 \quad ; \quad P_0 = 0,15 \quad ; \quad k_2 = 10^{-1} \quad ; \quad k_3 = 10^{-2} \quad \text{et} \quad k_4 = 1.$$

L'influence du poison apparaît bien dans la première partie des courbes qui présentent un minimum pour $I_0 < 1,6$ (valeur critique apparente obtenue pour $\Phi_0 = 0$) : ce minimum se déplace quand I_0 varie, il est possible d'en tracer le lieu ainsi que celui des maximums de X . Les deux extremums se rapprochent l'un de l'autre et se confondent pour une valeur de I_0 inférieure à 0,20 en un point M où la pente est nulle.

En présence de poison nous obtenons

$$(I_0)_{\text{crit.}} = \frac{k_3 + k_4 P_0}{k_2} = 1,6$$

et en absence de poison

$$(I_0)_{\text{crit.}} = \frac{k_3}{k_2} = 0,1$$

Nous pouvons donc considérer que le point M marque la limite de l'influence du poison. Le lieu des extremums est tangent en M à une courbe $X(t)$ correspondant à $I_0 = 0,1 + \epsilon$ (avec $\epsilon = 10 P$) et présentant un point d'inflexion à tangente horizontale (partiellement tracée en trait pointillé). Nous considérerons $I_0 = 0,1 + 10 P$ comme la véritable condition critique : en M, où l'action du poison est négligeable la courbe $X(t)$ possède une pente nulle et une accélération négative, ce qui correspond à la condition critique telle que nous l'avons définie (14).

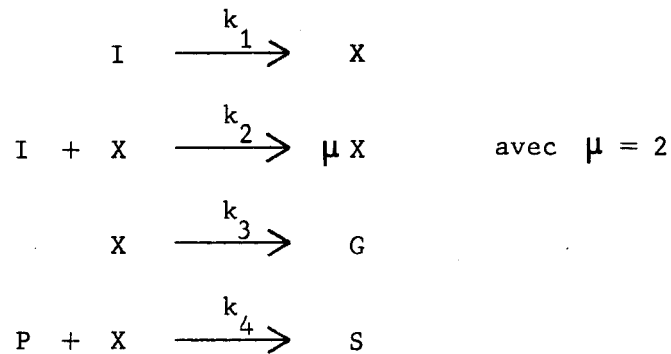
Le lieu des extremums de $X(t)$ quand I_0 varie est le lieu des points pour lesquels la tangente à la courbe est horizontale

$$\frac{dX}{dt} = \Phi X = 0 \quad \text{soit} \quad \Phi = 0$$

c'est-à-dire le lieu des points pour lesquels le facteur de ramification est nul.

Nous envisageons enfin l'adjonction d'une réaction d'empoisonnement à

un modèle comprenant initiation et rupture, donc sans apport initial X_0 :



avec

$$X_0 = 0 ; k_1 = 10^{-2} ; k_2 = 10^{-1} ; k_3 = 10^{-2} \text{ et } k_4 = 1.$$

Le facteur de ramification a pour expression

$$\Phi = k_2 I - k_3 - k_4 P$$

Les figures 52a et 52b montrent l'influence du poison ($0 \leq P_0 \leq 0,05$) sur l'évolution du facteur de ramification $\Phi(t)$ et des centres actifs $X(t)$.

Le faisceau $\Phi(t)$ est intéressant. Pour des valeurs importantes de P_0 , nous observons une augmentation momentanée de Φ due à la disparition momentanée du poison alors que dans les autres conditions Φ ne fait que décroître. Nous voyons ainsi combien est précaire l'approximation qui consiste à supposer que Φ reste constant, même dans les premières étapes.

Conformément à certains auteurs (15), nous avons déterminé la condition critique en poison correspondant à $\Phi_0 = 0$. Nous avons trouvé

$$(P_0)_{\text{crit.}} = \frac{k_2 I_0 - k_3}{k_4} = 0,03$$

Cette valeur de P_0 ne semble correspondre à aucun fait intéressant. Nous devons donc envisager une définition de la condition critique de ramification plus adaptée au cas présent.

Nous avons enfin collaboré à la simulation d'un modèle comprenant deux réactions d'initiation auquel nous avons ajouté plusieurs réactions de promotion des centres actifs (10). Faisant varier la valeur de la constante de vitesse d'une des réactions de ramification, nous avons tracé la période d'induction mesurée sur les faisceaux $X(t)$ obtenus par simulation. Opérant un rapprochement avec des résultats expérimentaux obtenus par LUCQUIN et coll. (16), nous avons pu mettre en évidence l'importance des réactions d'initiation et en particulier de la co-initiation dans l'oxydation du propane et des mélanges propane-propylène.

6.1.3.- POSSIBILITES D'EXTENSION DE L'EMPLOI DE LA METHODE.

Le travail effectué sur calculatrice analogique nous a donc permis de préciser, d'un point de vue théorique, les notions de facteur de ramification et de condition critique de ramification.

L'adjonction aux modèles de base de réactions d'inhibition montre qu'il n'est plus possible de définir la condition critique de ramification à partir de $\Phi_0 = 0$. Nous pouvons alors proposer (10) la définition plus générale suivante : les valeurs critiques de I_0 , Φ_0 , ... sont celles qui permettent au facteur de ramification d'atteindre la valeur maximale $\Phi = 0$ soit au début, soit au cours de l'évolution de la réaction.

Enfin, par une exploration rapide et continue des modèles présentés, il s'est avéré possible de choisir un mécanisme cinétique et d'effectuer à propos de l'oxydation d'hydrocarbures une confrontation avec l'expérience.

Rapidité du calcul, possibilité de modifier facilement les constantes de vitesses et les concentrations initiales, tracé direct des courbes : tels apparaissent les avantages du calcul analogique.

Toutefois, l'extension de l'emploi de ces méthodes à des modèles théoriques ou expérimentaux se heurte à deux difficultés principales :

- D'une part, l'impossibilité pratique de résoudre en continu au-delà d'un gain de l'ordre de 10^4 ;
- d'autre part, le manque de souplesse d'opérations, effectuées manuellement, telles que l'exploration paramétrique et la détection des lieux des maximums et des points d'inflexion.

L'extension de cette étude à de tels modèles nécessite l'adjonction d'une nouvelle dimension au calcul analogique. Cet apport peut être réalisé par le calcul hybride qui permet de travailler en calcul multivitesse et de commander individuellement, à l'aide d'une logique annexe élaborée, les organes périphériques et les divers opérateurs d'une calculatrice analogique classique.

6.2.- TECHNIQUES HYBRIDES DE SIMULATION.

6.2.1.- INTRODUCTION.

La grande vitesse du calcul analogique à courant continu a conduit à développer des machines cherchant à exploiter cette possibilité et l'apparition du calcul hybride, qui intègre dans un même système des techniques analogiques et des techniques numériques, peut être située vers 1960.

L'idée de les associer pour bénéficier des avantages des unes et des autres pose des problèmes délicats en raison de la nature différente des grandeurs mises en oeuvre dans les deux cas.

La solution envisagée initialement pour résoudre le problème posé par la difficulté de ce couplage consiste à introduire une logique annexe élaborée permettant une commande individuelle des organes périphériques et des divers opérateurs d'une calculatrice analogique classique. Une telle réalisation est généralement appelée "Hybride de type I" ; c'est la solution que nous utilisons dans cette étude.

Pour remplir ces fonctions, les éléments logiques devront élaborer des signaux

- à partir de niveaux analogiques,
- à partir d'états logiques des organes logiques associés,
- à partir d'un temps de calcul.

Ceci rend nécessaire la présence

- d'une HORLOGE qui implique une logique synchrone et qui délivre des impulsions périodiques,
- de COMPTEURS et de REGISTRES qui permettent de compter les impulsions des horloges et de déclencher un signal logique quand ils arrivent à une valeur préétablie,



- d' OPERATEURS LOGIQUES à deux états stables 0 et 1 dont les principaux sont l'inverseur, le circuit ET et le circuit OU,
- d'éléments permettant la liaison entre organes logiques tels que le BISTABLE , élément de logique séquentielle dont la sortie est fonction des états passés de ses entrées (FLIP - FLOP),
- d'éléments permettant la liaison logique-analogique tels que l' INTERRUPTEUR NUMERIQUE-ANALOGIQUE,
- d'éléments permettant la liaison analogique-logique tels que le COMPAREUR qui fournit un signal logique fonction de l'état de la comparaison de deux niveaux analogiques.

Les éléments de logique et de mémoire élémentaire sont synchronisés par l'horloge, à partir de laquelle on peut opérer les contrôles

- STOP (impulsions d'horloges non transmises, donc état figé des éléments logiques),
- MARCHE (impulsions transmises normalement),
- INITIALISATION (dévérrouillage des éléments logiques).

Ces trois positions peuvent être respectivement associées aux positions analogiques : MEMOIRE , CALCUL , CONDITIONS INITIALES .

Cette technologie hybride peut essentiellement permettre

- de faire subir à la partie analogique une variation discontinue de structure (Exploration paramétrique),
- de "stocker" le résultat d'un calcul rapide à l'aide d'échantillonneurs du type TRACK AND STORE (ou POURSUITE ET MEMORISATION) dont le contenu est analysé par la partie lente de la machine selon une stratégie bien définie (Calcul itératif).

Le lecteur pourra trouver par ailleurs (1) (7) (17) des développements de ces notions.

6.2.2.- ANALYSE DE MODELES BIOLOGIQUES CONTINUS PAR L'HYBRIDE.

Cette étude a été réalisée sur calculatrice hybride TELEFUNKEN de type RA 770 en collaboration avec F.LAURENT, C.MELIN et J.M.TOULOTTE * (18).

Nous en avons présenté personnellement les résultats au 6ème Congrès de l'Association Internationale de Calcul Analogique (Section Biologie) qui s'est tenu à MUNICH en Septembre 1970.

Nous avons qualifié ces modèles de biologiques en raison d'analogies observées entre les courbes $X(t)$ obtenues par simulation et les courbes expérimentales de croissances de cultures de *B. SUBTILIS* en milieu synthétique tracées par MONOD (19). Ainsi les courbes de la figure 53, correspondant à deux types de cultures, présentent successivement :

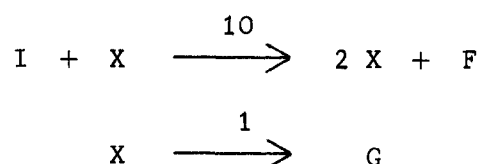
- Une phase de latence où la croissance est nulle ou faiblement positive ;
- une phase exponentielle où la culture croît à taux constant ;
- une phase de décroissance due principalement à la disparition des aliments.

De plus, au cours d'expériences réalisées dans un milieu synthétique où variait seulement la concentration de la source carbonée (Mannite et Glucose pour *B. COLI*, Saccharose pour *B. SUBTILIS*), MONOD a constaté qu'il existait une relation linéaire entre la croissance totale des cultures étudiées (différence entre le nombre d'individus au maximum du développement et à l'origine de la culture) et la concentration initiale de la source carbonée.

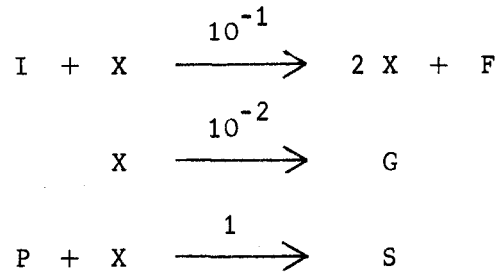
Par ailleurs, HINSHELWOOD (20) a constaté que la Proflavine, agissant comme poison, affectait de façon manifeste la division du *BACT. LACTIS AEROGENES* et pouvait allonger considérablement sa période de latence (d'un facteur 10 pour une souche peu âgée).

Nous avons étudié deux types de modèles.

Le modèle 1 est composé d'une réaction de ramification et d'une réaction de rupture



Le modèle 2 est constitué des mêmes réactions et d'une réaction d'inhibition ou d'empoisonnement des bactéries



Le but de l'étude de ces modèles sur calculatrice hybride était de réaliser

- un tracé automatique des faisceaux représentatifs de l'évolution des bactéries X en régimes sur-critique et sous-critique, et de l'évolution du poison P pour des quantités initiales de nourriture I_0 variables,

- une détection automatique par points des lieux des maximums, des minimums et des points d'inflexion des courbes de croissances bactériennes.

Nous avons opéré les changements de variables suivants :

$$i = \frac{I}{I_{\max}} \quad x = \frac{X}{X_{\max}} \quad p = \frac{P}{P_{\max}} \quad \tau = \frac{t}{a}$$

où τ est le temps réduit.

Les schémas analogiques des deux modèles sont représentés sur les figures 54 et 55. Nous observons qu'avec les valeurs choisies, le modèle 1 a été ralenti 10 fois et le modèle 2 accéléré 5 fois. Nous signalerons que pour le modèle 2 l'obtention d'une précision maximale pendant toute la durée du calcul a nécessité un changement intermédiaire d'échelle d'amplitude .

La figure 56 présente le schéma logique. Pour effectuer le balayage paramétrique automatique, nous utilisons un montage de TRACK AND STORE bouclé : un amplificateur est en mode "Mémorisation" tandis que l'autre est en "Poursuite" , le passage d'un mode à l'autre étant commandé par le comparateur. Nous disposons d'un échantillonneur-bloqueur qui permet de détecter le maximum ou le point d'inflexion suivant que nous agissons sur $X(t)$ ou sur $\dot{X}(t)$.

6.2.2.1.- Tracé automatique des faisceaux.

Pour le modèle 1, nous avons enregistré :

. $X = f(\text{temps})$ en régimes sur-critique et sous-critique avec $X_0 = 0,30$ (figure 57) ;

. $X = f(\text{temps})$ en régime sous-critique avec $X_0 = 0,10$ (figure 58) ; dans ce dernier cas, la visualisation des différentes allures de courbes observables en régime sous-critique est particulièrement bonne.

Pour le modèle 2 :

. $X = f(\text{temps})$ avec $X_0 = 0,25$ et $P_0 = 0,15$ (figure 59) ; nous remarquerons à nouveau l'influence bien nette du poison dans les premières étapes qui se traduit par l'existence d'un minimum pour $I_0 < 1,6$;

. $P = f(\text{temps})$ avec $X_0 = 0,25$ et $P_0 = 0,15$ (figure 60) ; nous noterons que pour une concentration initiale de nourriture importante ($I_0 = 1,6$ et $2,0$), le poison disparaît rapidement, ce qui explique l'absence d'un minimum à cet endroit (figure 59).

6.2.2.2.- Détection automatique des maximums et des points d'inflexion.

Nous avons enregistré :

- Le lieu des maximums X_{\max} en régime sur-critique, pour le modèle 1 (figure 61), qui représente en fait l'évolution du rendement maximal d'une culture bactérienne en fonction de la concentration initiale de nourriture (19) ; nous observons que, pour les plus fortes valeurs de I_0 , le rendement maximal croît linéairement avec I_0 ;

- le lieu des maximums et des minimums X_{\max} et X_{\min} des courbes du faisceau de la figure 59 obtenu avec le modèle 2 (figure 62) ; nous observons que ces deux courbes se rejoignent en $I_0 = 0,20$ et que, lorsque I_0 augmente, X_{\min} tend vers la valeur initiale $X_0 = 0,25$;

- le lieu des points d'inflexion des courbes de croissances bactériennes en régimes sur-critique et sous-critique pour le modèle 1 (figure 63), tracé qui permet de distinguer facilement les différents régimes de croissances dont nous avons réalisé l'étude par ailleurs (10).

6.2.2.3.- Conclusions.

L'apport des méthodes hybrides pour l'analyse de tels modèles biologiques est considérable. Il n'est certes pas encore prépondérant en raison de la pénurie de données expérimentales dans ce domaine. Mais les quelques résultats déjà publiés (21) nous permettent de penser que dans un prochain avenir il sera possible d'utiliser cette méthode pour identifier des modèles de croissances de cultures bactériennes et permettre aux biologistes de gagner un temps considérable.

Le calcul hybride peut constituer un puissant moyen de détermination des mécanismes cinétiques, en raison des extensions qu'il autorise, "à condition d'être utilisé en liaison étroite et constante avec l'expérience, et d'être confronté avec des mesures en nombre suffisant" (5).

C'est dans cet esprit que nous avons entrepris la simulation du modèle d'oxydation de haute température du méthane qui fait l'objet du prochain chapitre.

- o O o -

B I B L I O G R A P H I E

- (1) STEINBERG N.- Machines analogiques et hybrides - A.Colin, PARIS, 1969.
- (2) DANLOUX-DUMESNILS M.- Le calcul analogique par courants continus - Dunod, PARIS, 1964.
- (3) GRISWOLD R. et HAUGH J.F.- J. Chem. Educ., 1968, 45, 9.
- (4) MALENGE J.P.- Chimie et Industrie - Génie Chimique, 1966, 95, 3.
- (5) VILLERMAUX S., GIBERT R., VILLERMAUX J. et MALENGE J.P.- Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 1967, XXII, 1, 114.
- (6) ANDREWS J.F.- Biotechnol. Bioeng., 1968, 10, 707.
- (7) LAURENT F.- Les machines hybrides et leurs applications - Deuxième Thèse, LILLE, 1968.
- (8) LAURENT F.- Cours de Modèles Mathématiques, A.E.A. d'Automatique du Centre d'Automatique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, 1970.
- (9) BEKEY G.A. et KARPLUS W.J.- Hybrid computation - J.Wiley and Sons, NEW-YORK, 1968.
- (10) LUCQUIN M., MONTASTIER J., LANGRAND F., PEREZ A. et PERCHE A.- J. Chim. Phys., 1969, 66, 10, 1714.
- (11) HERMANT G., DECHAUX J.C. et LUCQUIN M.- Bull. Soc. Chim. France, 1970, 2, 473.
- (12) WADDINGTON D.J.- Proc. Roy. Soc., A, 1962, 265, 436.
- (13) HARLE O.L. et THOMAS J.R.- J.A.C.S., 1957, 79, 2973.
- (14) LUCQUIN M., MONTASTIER J., LANGRAND F. et PERCHE A.- J. Chim. Phys., 1969, 66, 1389.

- (15) EMANUEL N.M. et GAGARINA A.B.- Russ. Chem. Rev., 1966, 35, 4.
- (16) NGUYEN V.H., ANTONIK S., SOCHET L.R. et LUCQUIN M.- Bull. Soc. Chim. France, 1970, 6, 2150.
- (17) MELIN C. et TOULOTTE J.M.- Les machines hybrides - Publication interne du Centre d'Automatique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, 1969.
- ~~(18) STEINBERG N. Machines analogiques et hybrides - A. Colin, PARIS, 1969.~~
- (19) MELIN C., TOULOTTE J.M., LAURENT F., VIDAL P., MONTASTIER J. et LUCQUIN M.- Compte-Rendus de l'Association Internationale de Calcul Analogique, 1971.
- (20) MONOD J.- Recherches sur la croissance des cultures bactériennes - Thèse, Hermann et Cie Ed., PARIS, 1942.
- (21) HINSHELWOOD C.N.- The chemical kinetics of the bacteria cells - Oxford University Press, LONDRES, 1947.
- (22) PLICHON B., LUCQUIN M. et GUILLAUME J.B.- Ann. Inst. Pasteur de LILLE, 1971, 22, 37.
-

C H A P I T R E 7

SIMULATION ET ESSAI D'IDENTIFICATION SUR ORDINATEUR

ET CALCULATRICE HYBRIDE D'UN MODELE D'OXYDATION DE HAUTE TEMPERATURE DU METHANE

7.1.- SUPPORT EXPERIMENTAL ET PRESENTATION DU MODELE CHIMIQUE.

Pour simuler un modèle d'oxydation du méthane dans les meilleures conditions, nous devons choisir, d'une part une température assez élevée pour que le modèle ne soit pas trop compliqué mais assez basse pour que l'influence de la pyrolyse oxydante ne se fasse pas trop sentir et, d'autre part une pression assez élevée pour que la réaction soit rapide et que certaines réactions d'ordre 3 puissent être considérées comme étant d'ordre 2.

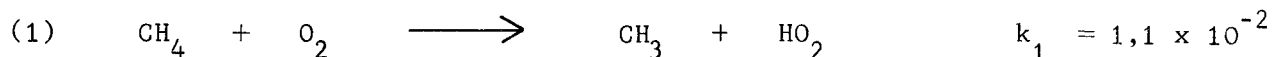
Choisissant de réaliser notre étude analytique à 650°C et 450 torr avec un mélange à 66,7 % de méthane, nous avons pu doser par polarographie, chromatographie et spectrométrie de masse (voir Annexe 2), le méthane et l'oxygène, le formaldéhyde et le peroxyde d'hydrogène, le monoxyde et le dioxyde de carbone, l'hydrogène et la vapeur d'eau, ainsi qu'en faibles quantités, l'éthane et l'éthylène.

Les évolutions de la plupart de ces composés sont représentées sur les figures 64, 65, 66 et 67 où nous avons indiqué l'emplacement du maximum de vitesse de la réaction qui se produit environ 9 secondes après l'introduction des gaz dans le réacteur.

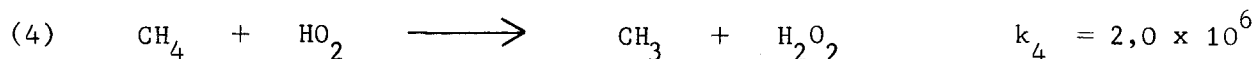
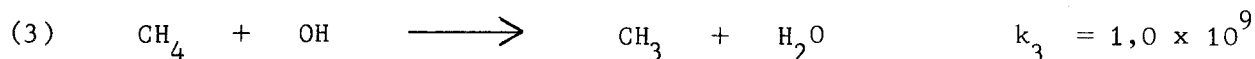
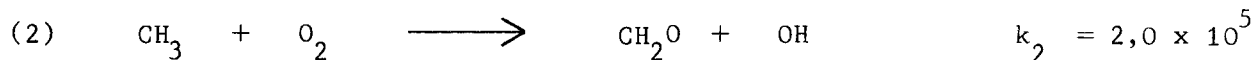
Les constantes de vitesses ont été calculées à partir de données bibliographiques proposées notamment par SEMENOV (1), TROTMAN-DICKENSON (2), MARI (3), BAULCH, DRYSDALE et LLOYD (4), HOARE (5), BUKHMAN, MELAMED et POLAK (6) : elles sont exprimées en litre mole⁻¹ seconde⁻¹.

Nous avons donc envisagé les réactions suivantes

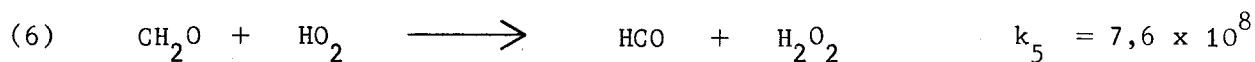
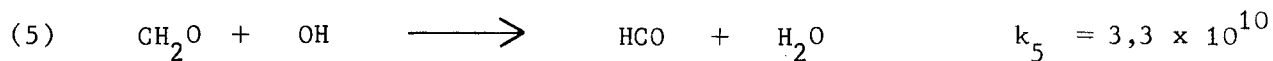
Initiation



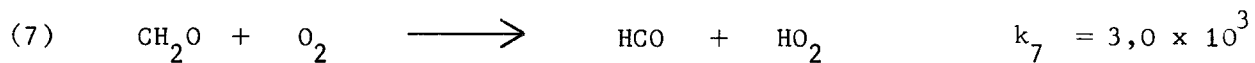
Propagation



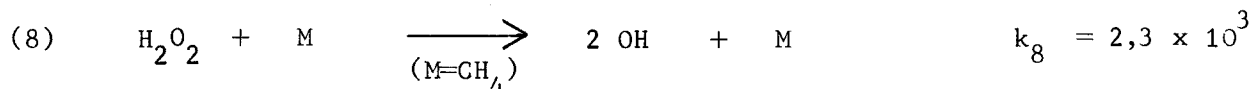
Consommation du formaldéhyde



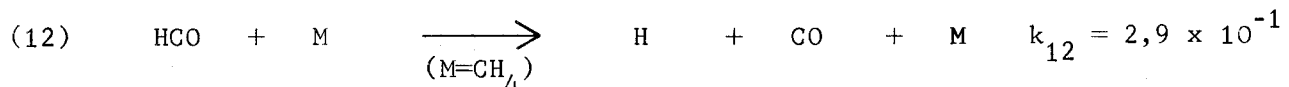
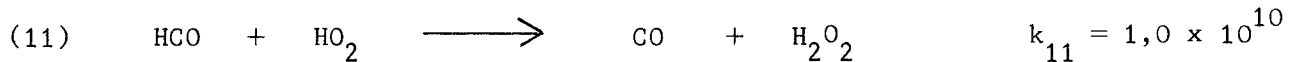
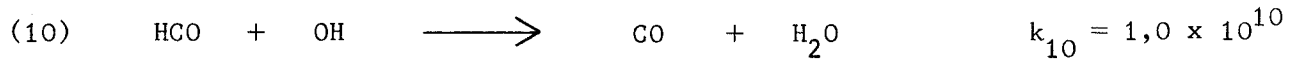
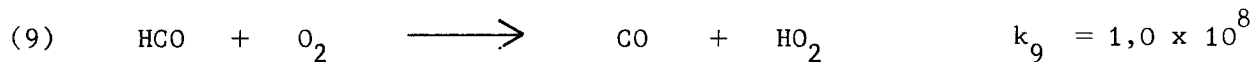
Ramification par le formaldéhyde



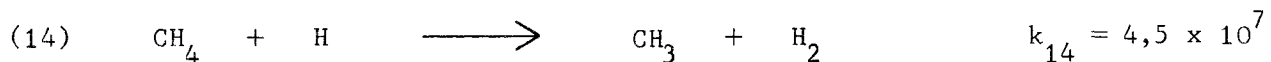
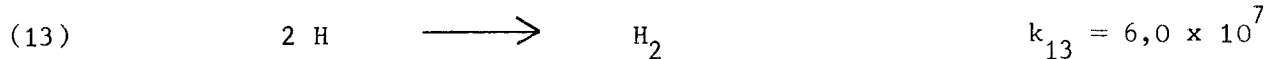
Ramification indirecte par le peroxyde d'hydrogène



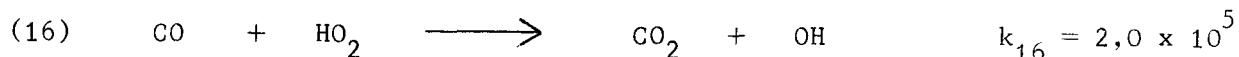
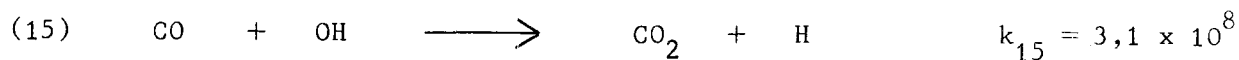
Réactions du radical formyle



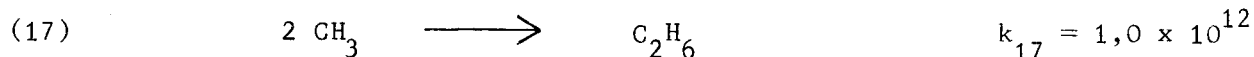
Formation de l'hydrogène



Formation du dioxyde de carbone

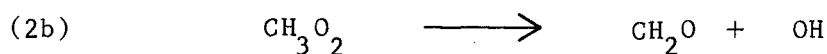
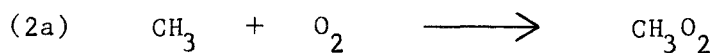


Rupture homogène des radicaux méthyle



Cet ensemble de 17 réactions constitue le modèle 1. Sa définition appelle les remarques suivantes :

a) La réaction 2 est en fait la résultante des deux réactions



le radical CH_3O_2 pouvant être négligé dans les conditions choisies (7).

b) La réaction 8 de ramification indirecte par le peroxyde d'hydrogène a été envisagée en raison du fait que la concentration du peroxyde d'hydrogène dans le milieu n'est pas a priori négligeable devant celle du formaldéhyde. La participation de ce processus a été suggérée par EGERTON et coll. (8) et MARI (3).

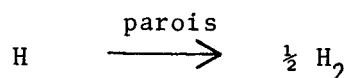
c) Les réactions de dissociation du radical formyle HCO et du peroxyde d'hydrogène sont considérées comme étant d'ordre 2, à la pression choisie, par HOARE (5) et HOARE et WALSH (9).

Nous supposons donc que ces réactions se produisent sous l'action d'un partenaire M de collision capable d'agir comme catalyseur de transfert d'énergie. Il est admis que toutes les entités présentes dans le milieu peuvent jouer ce rôle et que la différenciation est régie non par l'efficacité des collisions, mais par leur fréquence. C'est pourquoi nous avons choisi pour M le méthane dont la concentration dans le milieu est la plus forte.

d) Avec MARI (3) nous admettons que la vapeur d'eau, présente en quantités relativement importantes dans nos conditions expérimentales, tend à "empoisonner" la paroi de telle manière que les porteurs de chaînes OH et OH_2 , subissant un choc sur cette paroi, n'ont qu'une faible probabilité d'y disparaître. Nous n'envisageons donc pas de rupture hétérogène pour ces deux espèces.

e) Avec NICLAUSE et COMBE (7), nous pouvons prévoir que la concentration des radicaux CH_3 est importante et supposer que la rupture des chaînes relève de processus auxquels ces radicaux participent. C'est pourquoi nous proposons la réaction 17 de rupture quadratique des radicaux CH_3 en phase homogène, seule réaction susceptible, à nos yeux, d'expliquer la formation d'éthane que nous avons observée.

f) Nous supposons que la réaction 13 de recombinaison des atomes d'hydrogène s'effectue en phase homogène. Peut-être pourrions-nous envisager de remplacer cette réaction par le processus hétérogène



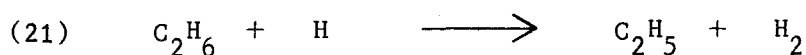
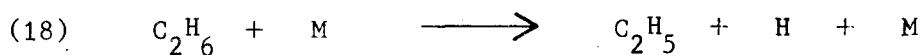
comme le suggère NICLAUSE (10) ? Ce processus hétérogène pourrait, en effet, participer à la terminaison des chaînes car les atomes libres H , en raison de leur coefficient de diffusion élevé, sont détruits plus efficacement aux parois que des radicaux libres hydrocarbonés.

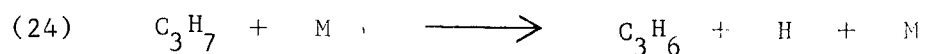
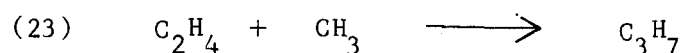
La simulation du modèle 1 consiste donc à intégrer, par des méthodes numériques ou analogiques, les équations différentielles régissant l'évolution dans le temps des espèces en présence, à savoir CH_4 , O_2 , CH_2O , H_2O_2 , H , OH , HO_2 , HCO , CH_3 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O et C_2H_6 .

Nous avons envisagé également la simulation de deux extensions de ce modèle :

- Un modèle 1 "accélééré", cette accélération étant obtenue principalement en multipliant la constante de vitesse de la réaction d'initiation par 1 000 environ ;

- un modèle 1 "accélééré", comprenant 7 réactions supplémentaires susceptibles de rendre compte du phénomène de pyrolyse oxydante





Le modèle 1 demeurera toutefois au centre de nos préoccupations.

7.2.- SIMULATION SUR ORDINATEUR

7.2.1.- PROBLEMES POSES PAR LA SIMULATION.

Nous utilisons la méthode d'intégration numérique de RUNGE-KUTTA de rang 4 que nous avons présentée au chapitre 4. Cette méthode est moins rapide qu'une méthode à pas liés telle que celle de MILNE mais elle est plus précise. De plus, son programme en ALGOL a le mérite d'exister (11).

Nous avons utilisé le même ordinateur que pour les simulations précédentes c'est-à-dire un HONEYWELL BULL de type M 40.

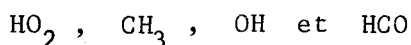
La difficulté de l'intégration provient bien sûr du rapport élevé existant entre les valeurs extrêmes des constantes de vitesses (environ 10^{14}). Nous avons dû diminuer progressivement la valeur du pas de calcul choisie initialement, soit 5×10^{-7} , et travailler la plupart du temps avec un pas de 10^{-8} , les risques de divergence augmentant avec la croissance des courbes d'évolutions des espèces radicalaires. En raison de la fréquence très faible des changements de pas, nous n'avons pas surchargé le programme avec une procédure de pas variable comme cela a été proposé dans des cas simples (12).

Nous avons appris plus haut que le pas optimal, correspondant à l'erreur résultante minimale, ne devait être ni trop fort pour éviter les erreurs de méthode, ni trop faible pour éviter les erreurs d'arrondi. Aucune considération théorique ne nous permettant d'optimiser le pas, nous avons dû opérer des contrôles réguliers avec des pas de valeurs de 10 à 100 fois plus fortes et 10 à 100 fois plus faibles de façon à maintenir à un faible niveau l'amplitude des erreurs aléatoires.

7.2.2.- RESULTATS OBTENUS DANS LES PREMIERES ETAPES DU PROCESSUS.

7.2.2.1.- Modèle 1.

La figure 68 présente les évolutions des quatre principaux composés radicalaires soit OH et HO₂ (figure 68a), CH₃ et HCO (figure 68b) jusqu'à 0,04 seconde, ce qui correspond à peu près à la chaîne primaire. Dilatent le premier millième de seconde avec une échelle logarithmique des temps (courbes encadrées), nous avons pu classer ces radicaux, par réactivités décroissantes, dans l'ordre



Par ailleurs, à 10⁻³ seconde, nous obtenons, ramenées à la même puissance de 10, les valeurs suivantes des concentrations radicalaires classées par ordre décroissant

$$\text{CH}_3 = 243 \quad \times 10^{-12}$$

$$\text{HO}_2 = 14,5 \quad \times 10^{-12}$$

$$\text{OH} = 0,025 \quad \times 10^{-12}$$

$$\text{HCO} = 0,002 \quad \times 10^{-12}$$

La figure 69 présente :

- d'une part la courbe d'évolution du rapport HO₂/OH = f(t) dont la valeur, après la chaîne primaire, semble se stabiliser à environ 300,

- d'autre part la courbe d'évolution du rapport CO/CO₂ = f(t) qui suivant nos conventions (chapitre 2) représente l'inverse de la réactivité du milieu : nous observons une très forte réactivité initiale (chaîne primaire) qui tend à se stabiliser au-delà de 0,01 seconde.

7.2.2.2.- Modèle 1 "accélééré".

La figure 70 présente les courbes d'évolutions de CH₂O et HO₂ d'une part (figure 70a), CH₃, OH et HCO d'autre part (figure 70b).

Nous observerons avec intérêt le passage par un maximum à 38,6 ms non seulement du formaldéhyde mais aussi des composés radicalaires HO₂, CH₃ et HCO tandis que la courbe OH = f(t) continue à croître.

A ce maximum supposé de vitesse nous obtenons

$$(\text{CH}_3)_{\text{max}} = 44,5 \quad \times 10^{-7}$$

$$(\text{HO}_2)_{\text{max}} = 2,3 \quad \times 10^{-7}$$

$$(\text{HCO})_{\text{max}} = 0,09 \quad \times 10^{-7}$$

Nous obtenons à 208 ms

$$(\text{OH})_{\text{max}} = 0,0053 \quad \times 10^{-7}$$

7.2.2.3.- Modèle 1 "accéléré" avec pyrolyse oxydante.

La figure 71 présente, avec une échelle logarithmique des temps, l'évolution jusqu'à 11 ms de

- CH_3O_2 , CH_3 et HCO (figure 71a) ;
- C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_5 et C_3H_7 (figure 71b) ;
- OH , HO_2 et HO_2/OH (figure 71c).

Nous observerons simplement les valeurs relatives initiales des composés radicalaires.

7.2.3.- INTERET DE LA METHODE.

L'utilisation sur ordinateur des techniques numériques d'intégration nous a permis de mettre en évidence avec précision les réactivités et concentrations relatives des composés radicalaires présents dans le milieu, ce dont nous n'avions jusqu'alors qu'une idée assez peu précise.

Quoi qu'il en soit, contrairement à ce qui a été affirmé par ailleurs (13), la résolution dans leur intégralité de tels modèles est parfaitement possible. Sans doute apparaît-elle de mise en oeuvre plus facile dans le cas de modèles théoriques ou de modèles expérimentaux dotés de rapports plus faibles entre les valeurs extrêmes des constantes de vitesse ? Mais, dans tous les cas, l'intérêt de la méthode est indéniable.

Il faut noter toutefois qu'avec le modèle d'oxydation du méthane, il est possible d'augmenter la vitesse de calcul au-delà du maximum des courbes d'évolutions des composés radicalaires : les fonctions semblent alors se com-

porter à peu près comme des fonctions monotones décroissantes, les risques d'instabilité s'atténuent et le pas de calcul peut être augmenté.

Sans doute la puissance relativement faible de l'ordinateur utilisé est-elle en cause, en dépit de son fonctionnement optimal ? Mais ce n'est sans doute pas là le problème fondamental, car la vitesse de calcul sur cet ordinateur, n'est, dans le cas de notre problème, que de 20 fois inférieure à la vitesse de calcul d'un puissant ordinateur 6600 de CONTROL DATA ; nous avons pu le vérifier lors d'un essai que la Société FRANLAB nous a aimablement permis d'effectuer en son Centre de RUEIL-MALMAISON.

La description de la structure du programme ALGOL que nous avons mis au point fait l'objet de l'Annexe 3.

Nous avons donc pu visualiser avec précision, dans les premières étapes d'un processus d'oxydation du méthane à haute température, le comportement de toutes les espèces en présence et notamment des radicaux libres. Ce bilan positif ne doit toutefois pas cacher les difficultés rencontrées pour généraliser l'emploi de ces méthodes à la résolution de modèles d'oxydation d'hydrocarbures constitués à partir de résultats expérimentaux. Si nous ajoutons à cela l'impossibilité quasi-totale d'optimiser de tels modèles, nous voyons apparaître la nécessité de tenter de compléter cette étude par la mise en oeuvre de méthodes continues de simulation sur calculatrices analogique et hybride.

7.3.- SIMULATION ET ESSAI D'IDENTIFICATION SUR CALCULATRICE HYBRIDE.

7.3.1.- METHODE DE SIMULATION. RESULTATS.

Ce travail a été réalisé en collaboration au Centre d'Automatique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

Dans une première étape nous avons cherché à réaliser la simulation

complète sur calculatrice hybride E.A.I. 580 à partir des valeurs des constantes de vitesses calculées initialement (modèle 1).

Le principe consiste à rapporter chaque variable à son maximum déterminé expérimentalement (CH_4 , O_2 , CH_2O , H_2O_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O) ou évalué à partir de la simulation sur ordinateur (H , OH , HO_2 , HCO , CH_3).

Les problèmes qui se posent immédiatement proviennent, d'une part de la dimension du système qui conduit à un câblage important et, d'autre part du rapport extrême des gains initiaux avant changement d'échelle qui est de l'ordre de 10^{14} . Après passage en variables réduites, ce rapport est encore égal à 5×10^{10} ce qui exclut a priori la possibilité de résolution en continu puisque le gain maximal autorisé est égal à 5×10^4 et la limite inférieure de précision à 10^{-3} .

En fait, une étude plus approfondie de l'ensemble des équations permet de les diviser en trois groupes :

- Les équations à évolution rapide (gain compris entre 500 et 50 000) où les variables concernées sont H , OH , HO_2 , HCO et CH_3 ;
- les équations à vitesse d'évolution moyenne (gain ≈ 1) pour les variables CH_2O et H_2O_2 ;
- les équations à évolution très lente (gain de l'ordre de 10^{-6}) pour CH_4 , O_2 , CO , CO_2 , H_2 et H_2O .

Pour les deux premiers groupes, la simulation peut se faire directement, mais les variables du troisième groupe nécessitent l'emploi d'un artifice. Ainsi, pour déterminer l'évolution réelle de CH_4 en cours de simulation, sur un intervalle $[t_0, t_1]$, on bloque d'abord la valeur $\text{CH}_4 = \text{CH}_4(t_0)$ dans l'intervalle $[t_0, t_1 - \Delta t]$; puis, dans l'intervalle $[t_1 - \Delta t, t_1]$, on détermine $\text{CH}_4(t_1)$ par une évolution accélérée au moyen d'un coefficient d'échelle K tel que

$$K = \frac{\Delta t}{t_1}$$

La simulation sur calculatrice hybride de CH_4 , O_2 et CO oblige à prendre la valeur $K = 10^4$.

La figure 72 représente le schéma de principe général où les fonctions $f(Y,Z)$ et $g(Y,Z)$ sont des matrices à coefficients non constants dont la structure décrit les équations régissant le fonctionnement du système.

La figure 73 rassemble les schémas de câblage relatifs à chacune des variables jouant un rôle dans l'évolution du processus. Cela donne une idée des difficultés rencontrées.

La mise en oeuvre d'un dispositif de commande logique approprié permet de gérer le fonctionnement des blocs relatifs aux deux types de résolutions. La figure 74 représente le dispositif correspondant non pas au modèle 1 mais au modèle 3 étudié ci-dessous.

RESULTATS.

Nous avons rapidement constaté qu'avec les constantes de vitesses calculées d'après la littérature, l'évolution du processus était environ 100 fois trop lente. C'est pourquoi nous ne présentons (figures 75 et 76) que les résultats relatifs à quelques composés (CH_4 , O_2 , CH_2O) dont la concentration est connue avec une bonne précision. Relativement aux courbes expérimentales, nous observons

- une faible consommation du méthane et de l'oxygène,
- une très faible accumulation du formaldéhyde (avec un maximum vers 100 secondes).

Il n'y avait pas lieu de suspecter a priori la validité de la structure du modèle, choisi aussi complet que possible. Il convenait donc de mettre au point une méthode nous permettant d'améliorer les valeurs de certaines constantes de vitesses afin d'aboutir à un modèle plus conforme aux résultats expérimentaux.

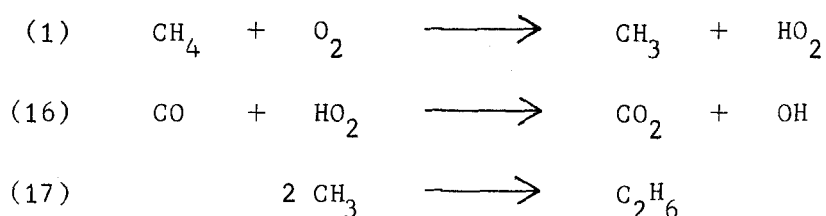
7.3.2.- ESSAIS D'IDENTIFICATION. RESULTATS.

Ces essais d'identification se sont déroulés en deux temps.

Dans la première étape - effectuée sur machine E.A.I. 580 - nous avons poursuivi l'effort précédent en cherchant à minimiser l'écart entre évolution simulée et évolution réelle (du moins pour les variables accessibles) à partir d'une idée basée sur la Théorie de la Similitude. Il n'est pas en effet indispensable de déterminer toutes les relations mathématiques régissant le système réel ou le modèle, il suffit de définir les variables intervenant dans le phénomène physique et le changement d'échelle s'effectue simplement sur des équations aux dimensions.

Ces considérations d'échelles, tant sur la localisation temporelle des divers maximums que sur la connaissance de leur amplitude, nous permettent deux approches successives du processus (modèles 2 et 3) par l'adaptation de certaines constantes de vitesses.

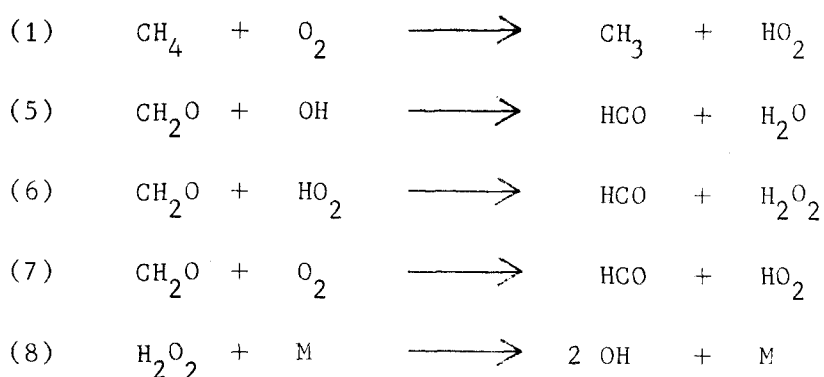
Le modèle 2 se distingue du modèle 1 par des valeurs différentes des constantes de vitesses k_1 , k_{16} et k_{17} des réactions



Ces valeurs ont été reportées dans le tableau de la figure 78. Nous remarquons que la constante de vitesse k_1 de la réaction d'initiation semble jouer un rôle très important.

Ces modifications amènent un progrès sensible dans les évolutions de la consommation du méthane et de l'oxygène (figure 75). Toutefois l'accumulation du formaldéhyde s'avérant encore insuffisante (figure 76), nous avons cherché à réajuster principalement les constantes de vitesses des réactions 5, 6 et 7 de consommation du formaldéhyde.

Dans le modèle 3 nous avons modifié les valeurs des constantes de vitesses des cinq réactions



Ces valeurs sont reportées dans le tableau de la figure 78.

Les consommations du méthane et de l'oxygène sont à peu près dans un rapport de 1 à 2 avec les valeurs expérimentales (figure 75).

L'accumulation du monoxyde de carbone (figure 77) est environ cinq fois trop faible.

En revanche, la courbe d'accumulation du formaldéhyde (figure 76) dénote une amélioration sensible : les concentrations maximales sont de 7×10^{-5} mole par la simulation et 13×10^{-5} mole par l'expérience.

Nous observons une accélération générale du processus dans un rapport de 3 si on juge par la valeur des rapports des abscisses des maximums du formaldéhyde et des points d'inflexion de l'oxygène (3 secondes par la simulation et 9 secondes par l'expérience).

La figure 79 présente les courbes d'évolutions de :

- CH_2O et HO_2 (figure 79a) qui passent par un maximum en même temps,
- H_2O_2 et OH (figure 79b),
- CH_3 et HCO (figure 79c),

avec indication de l'abscisse de chaque maximum.

Nous avons également tracé les courbes d'évolutions des rapports HO_2/OH et HO_2/HCO (figure 80). Au maximum supposé de vitesse (3 secondes) les valeurs de ces rapports sont de 170 et 20 ; la première valeur est égale à celle obtenue par simulation du modèle 1 "accélééré" sur ordinateur (paragraphe 7.2.2.2.).

Plusieurs conclusions, chimiquement intéressantes, peuvent être tirées de cette étude.

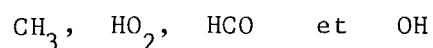
Au maximum de vitesse, les valeurs des concentrations radicalaires sont les suivantes

$$\begin{aligned} \text{CH}_3 &= 4,7 \times 10^{-7} \\ \text{HO}_2 &= 4,3 \times 10^{-9} \\ \text{HCO} &= 2,1 \times 10^{-10} \\ \text{OH} &= 2,9 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

ce qui donne les rapports suivants

$$\begin{aligned} \frac{\text{CH}_3}{\text{HO}_2} &= 10,9 & \frac{\text{CH}_3}{\text{HCO}} &= 221 & \frac{\text{CH}_3}{\text{OH}} &= 1614 \\ \frac{\text{HO}_2}{\text{HCO}} &= 20,1 & \frac{\text{HO}_2}{\text{OH}} &= 147 \\ \frac{\text{HCO}}{\text{OH}} &= 7,3 \end{aligned}$$

Les concentrations radicalaires, par importances décroissantes, sont donc classées dans l'ordre



Sur ordinateur, nous avons observé le même ordre au maximum de vitesse du modèle 1 "accéléré", mais un ordre un peu différent dans les toutes premières étapes (0,001 seconde) où il y avait inversion de OH et HCO.

En résumé, nous pouvons conclure de cette étude que :

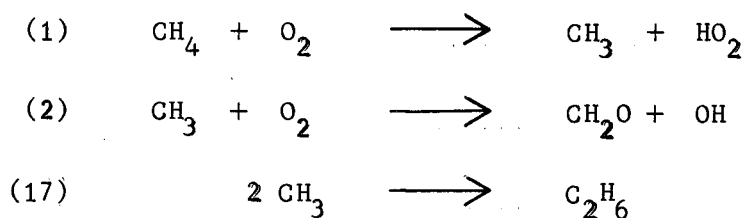
- Pendant toute la durée de la réaction, ce sont les radicaux CH_3 et HO_2 qui sont en plus grande quantité ;
- dans les premières étapes, CH_3 et HO_2 sont les espèces les plus réactives, OH et HCO venant ensuite.

L'importance des concentrations des radicaux CH_3 et HO_2 peut ainsi permettre d'envisager l'existence de réactions non proposées dans le

modèle telles que $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 \longrightarrow$ et $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow$.

La seconde étape a été effectuée dans un esprit différent sur calculatrice hybride A(pplied) D(ynamics) 32. Nous avons "construit" les courbes expérimentales par interpolation parabolique à l'aide de générateurs de fonctions à dix segments. Ceci permet une excellente visualisation sur oscilloscope des positions relatives des courbes expérimentales et simulées.

Le modèle 4 qui résulte de cette étude diffère des modèles précédents par une modification notable des constantes de vitesses des réactions



Les figures 81 et 82 présentent les courbes expérimentales et simulées obtenues pour le méthane, l'oxygène et le formaldéhyde. La qualité de l'ajustement obtenu apparaît tout-à-fait satisfaisante.

Le tableau de la figure 83 présente les valeurs des constantes du modèle 4 ainsi que leurs facteurs propres de correction par rapport à celles du modèle 1. Nous noterons en particulier l'importance des modifications apportées aux valeurs initiales de k_1 et de k_7 .

REMARQUES SUR LES VALEURS DES CONSTANTES DU MODELE 4.

Nous préciserons d'abord que les valeurs fournies par le modèle 4 sont des valeurs moyennes obtenues pour un ajustement que nous avons jugé optimal à l'intérieur d'un faisceau de courbes tracées par balayage paramétrique. Ainsi pour $k_7 = 1,1 \times 10^2$, il est plus réaliste de donner les valeurs limites correspondant aux courbes extrêmes du faisceau, soit

$$0,89 \times 10^2 < k_7 < 1,31 \times 10^2$$

$$\text{ou } k_7 = (1,10 \pm 0,21) \times 10^2$$

Par ailleurs, certaines valeurs (telles que k_1 , k_2 , k_6 , k_7 et k_8) obtenues par simulation apparaissent différentes des valeurs calculées à partir des données bibliographiques qui sont, pour la plupart, des valeurs consacrées par l'usage, mais déterminées dans des conditions parfois fort différentes de nos conditions expérimentales.

Ceci n'est pas particulièrement étonnant dans la mesure où la précision sur la mesure des facteurs préexponentiels est souvent de l'ordre d'une puissance de 10. Par ailleurs, un écart important Δk sur la valeur d'une constante de vitesse peut se traduire, à facteur préexponentiel égal, par un écart

ΔE de l'ordre de quelques kcal seulement sur la valeur de l'énergie d'activation correspondante. Ainsi la valeur de k_7 fournie par le modèle 4 soit $1,1 \times 10^2$ correspond à une énergie d'activation de 38 kcal au lieu de la valeur de 32 kcal choisie initialement.

Une étude critique systématique des valeurs des constantes de vitesses obtenues par simulation sera prochainement publiée par ailleurs.

7.3.3.- AVANTAGES DES METHODES HYBRIDES.

Le calcul hybride nous a donc permis de simuler en plusieurs étapes, dans son intégralité, un modèle d'oxydation de haute température du méthane. Il nous a également permis, par ajustement des courbes simulées et des courbes expérimentales des réactifs initiaux, des produits intermédiaires et des principaux produits finaux, d'établir (figure 83) de nouvelles valeurs pour certaines constantes de vitesses calculées initialement à partir des données de la littérature. Ces modifications concernent principalement la réaction d'initiation ou d'amorçage des centres actifs, les réactions de consommation du formaldéhyde par les radicaux hydroxyle et perhydroxyle et les réactions de ramifications par le formaldéhyde et par le peroxyde d'hydrogène. Il semble bien que ce ne soit pas là le résultat le moins important de ce travail et l'exploitation de ces nouvelles données reste à faire.

Nous avons pu également visualiser l'évolution des centres actifs tout au long de la réaction, déterminer les valeurs de leurs concentrations et les rapport existant entre elles.

Ce travail nous amène enfin à envisager d'étudier plusieurs points particuliers tels que :

- Le calcul sur ordinateur des évolutions des centres actifs du modèle 4 dans les premières étapes ;
- l'incidence, sur les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels, des modifications apportées aux constantes de vitesses ;
- l'intérêt de l'adjonction au modèle de réactions telles que

$$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{et } \text{HO}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow$$
 faisant intervenir les espèces radicalaires les plus abondantes ;
- l'introduction de réactions de ruptures radicalaires hétérogènes comme cela nous a été suggéré par NICLAUSE.

Certes une telle simulation oblige à mettre en oeuvre des compétences éprouvées et un matériel important et ne saurait être réalisée fréquemment. Mais nous observerons que, disposant désormais des résultats de la simulation intégrale de notre modèle, nous pouvons envisager de réduire sa dimension de manière rigoureuse afin de rendre sa simulation plus opérationnelle.

Le calcul hybride constitue un puissant moyen de recherche, dans la détermination de mécanismes cinétiques, "à condition d'être utilisé en liaison étroite et constante avec l'expérience, et d'être confronté avec des mesures en nombre suffisant" (14).

7.4.- CONCLUSIONS.

Les techniques numériques et hybrides apparaissent donc parfaitement complémentaires pour la simulation, en liaison avec l'expérience, d'un modèle de dimension importante susceptible de représenter l'évolution d'un processus d'oxydation d'hydrocarbure.

DAUDEL (15) écrit : "On peut difficilement arriver à une certitude en matière de mécanisme. On peut démontrer qu'un mécanisme est faux : on ne saurait prouver qu'un mécanisme est vrai ; on peut se considérer satisfait quand on a trouvé un mécanisme aussi simple que possible en interprétant tous les faits connus" . Les idées contenues dans ces lignes, dont la publication remonte à 1967, ne sont certes pas sans fondement ni bon sens. Elles sont en accord avec les conclusions d'un travail publié en 1967 également par VILLERMAUX, GIBERT, VILLERMAUX et MALENGE (14) pour qui "la coïncidence entre une courbe expérimentale et une courbe calculée ne saurait constituer un argument décisif en faveur d'un mécanisme" .

Ces réflexions nous amènent à envisager trois sujets d'études importants que nous ne saurions dissocier désormais d'un travail de simulation semblable à celui que nous avons réalisé.

En premier lieu, il nous paraît important de définir une ECHELLE DE SENSIBILITES du modèle à ses paramètres, la suppression de paramètres figurant en bas de l'échelle n'ayant que peu (ou pas) d'incidence sur la validité du modèle. Il est possible ainsi de diminuer la dimension d'un modèle en n'envisageant, à partir du haut de l'échelle, qu'un nombre limité de paramètres, plus ou moins important suivant la précision souhaitée pour l'ajustement.

Nous exposerons brièvement le principe du calcul de sensibilité de l'état $x(t)$ d'un système par rapport à un paramètre a susceptible de varier, pour un état initial supposé fixe (voir chapitre 3).

Si u est le vecteur des entrées et commandes, l'équation d'état s'écrit

$$\dot{x} = f(x, u, a)$$

Si a prend la valeur $(a + \Delta a)$ la solution perturbée est $x(t) + \Delta x(t)$ et l'équation d'état devient

$$\dot{x} + \Delta \dot{x} = f(x + \Delta x, u, a + \Delta a)$$

Si f est dérivable par rapport à x et a , il vient

$$\Delta \dot{x} = F_x \Delta x + f_a \Delta a$$

et le VECTEUR DE SENSIBILITE, représentant la dérivée partielle de $x(t)$ par rapport à a , se définit comme

$$\sigma = \frac{\Delta x}{\Delta a}$$

satisfaisant l' EQUATION DE SENSIBILITE

$$\dot{\sigma} = F_x \sigma + f_a$$

dont l'intégration donne la FONCTION DE SENSIBILITE $\sigma(t)$ qui permet alors de calculer

$$\Delta x(t) \approx \Delta a \cdot \sigma(t).$$

Dans le cas de plusieurs paramètres a_i susceptibles de varier, nous calculerons pour chacun une fonction de sensibilité $\sigma_i(t)$ permettant de calculer

$$\Delta x(t) \approx \Delta a_i \cdot \sum_i \sigma_i(t)$$

Il apparaît ensuite que la thermodynamique doit intervenir dans le traitement d'un modèle chimique sous deux formes.

En premier lieu, la thermodynamique statistique nous permet de calculer la valeur absolue de l'enthalpie libre d'un système. Il est ainsi possible de vérifier qu'en fin de réaction, si nous rendons minimale cette valeur de l'enthal-

pie, le système simulé est thermodynamiquement stable. Ceci rejoint la notion de stabilité non asymptotique envisagée au chapitre 3.

Il est ensuite possible d'utiliser la thermodynamique des processus irréversibles développée par PRIGOGINE pour opérer une "réduction thermodynamique" du système chimique. La description du système initial est remplacée par la description d'un "système équivalent", c'est-à-dire une description réduite et MACROSCOPIQUEMENT EQUIVALENTE telle que la production d'entropie est maintenue invariante entre les deux systèmes.

Nous exposerons au chapitre 8 le principe de ces deux types de calculs dont la mise en oeuvre à propos de notre modèle n'a pu encore être réalisée.

- o O o -

B I B L I O G R A P H I E

- (1) SEMENOV N.N.- Some problems of chemical kinetics and reactivity - Pergamon Press, LONDRES, 1958, I et 1959, II.
 - (2) TROTMAN-DICKENSON A.F.- Gas kinetics - Butterworth, LONDRES, 1955.
 - (3) MARI R.- Thèse, NANCY, 1960.
 - (4) BAULCH D.L., DRYSDALE D.D. et LLOYD A.C.- High temperature reaction rate data - Publication du Département de Chimie-Physique de l'Université de LEEDS, 1968, 1 et 1969,3.
 - (5) HOARE D.E.- Low temperature oxidation - Gordon and Breach Science Publishers, NEW YORK, 1965, chap. 6.
 - (6) BUKHMAN F.A., MELAMED V.G. et POLAK L.S.- Khim. Vys. Energ., 1968, 2, 5, 395.
 - (7) NICLAUSE M. et COMBE A.- Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 1953, VIII, 7, 311.
 - (8) EGERTON A., MINKOFF G.J. et SALOOJA K.C.- Comb. and Flame, 1957, 1, 25.
 - (9) HOARE D.E. et WALSH A.D.- Reactions of free radicals in the gas phase - The Chemical Society, LONDRES, 1957.
 - (10) NICLAUSE M.- Bull. Soc. Chim. France, 1968, 4, 1599.
 - (11) VILAIN J.M.- Procédures Algol en analyse numérique- Editions du C.N.R.S., PARIS, 1967, 178.
 - (12) MENTZEN B.- Chimie et Industrie - Génie Chimique, 1969, 102, 1, 37.
 - (13) SOCHET L.R.- La cinétique des réactions en chaînes - Dunod, PARIS, 1971.
 - (14) VILLERMAUX S., GIBERT R., VILLERMAUX J. et MALENGE J.P.- Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 1967, XXII, 1, 114.
 - (15) DAUDEL R.- Théorie quantique de la réactivité chimique - Gauthier-Villars, PARIS, 1967.
-

C H A P I T R E 8

POSSIBILITES D'EXTENSIONS DES METHODES DE RECHERCHE ET D'EXPLOITATION DES MODELES

8.1.- MODELES BIOLOGIQUES.

8.1.1.- MODELES DE REPRODUCTIONS ASEXUEES.

La simulation de modèles simples de reproductions asexuées par des méthodes discrètes et continues permet, nous l'avons vu, de tenter d'interpréter des phénomènes bien connus expérimentalement. Elle permet également de préciser certains éléments caractéristiques tels que la condition et la concentration critiques, mais aussi le taux de croissance et le rendement maximal. Il est ainsi possible, à partir de là, soit d'envisager de nouvelles expériences, soit de réduire le nombre des expériences d'une même série par analyse du modèle, par balayage paramétrique automatique par exemple.

Ainsi, nous pouvons envisager d'interpréter par cette méthode certains phénomènes d'empoisonnement ou d'inhibition des croissances de cultures bactériennes tels que :

- Le phénomène de croissance double ou DIAUXIE observé en présence d'un mélange de deux sucres par MONOD (1) qui suppose une inhibition par l'un des sucres des enzymes de l'autre ;
- le ralentissement de la division du BACT. LACTIS AEROGENES par la Proflavine (2) ;
- l'influence du D.D.T. sur la vitesse de croissance (3).

Nous rappellerons que la simulation des modèles de ramification directe présentée au chapitre 5 a été à l'origine d'une première étude expérimentale à l'Institut PASTEUR de LILLE, publiée en 1971 par GUILLAUME, LUCQUIN et coll. (4). Ces auteurs ont pu mettre en évidence dans le cas d'une culture d'E. COLI les deux types de courbes obtenues par simulation de part et d'autre de la concentration critique du substrat.

8.1.2.- MODELES DE TRAITEMENT DE LA POLLUTION.

Sans vouloir sacrifier à un problème d'actualité, mais conformément à un récent article (5) "suggérant aux chercheurs de faire preuve d'imagination" dans ce domaine, nous proposerons l'adaptation des méthodes de simulation à la résolution des problèmes de pollution.

Il est par exemple possible, pour une espèce connue, dans un environnement déterminé, de proposer un modèle décrivant son évolution et permettant de calculer les concentrations critiques de poisons au-delà desquelles la survie de l'espèce est menacée.

Nous évoquerons ainsi le problème, mis en évidence depuis peu (6) (7), de la contamination des "chaînes alimentaires" par les composés organo-mercuriels. Dans ce cas, il est possible à partir d'un nombre réduit de paramètres (durée des générations des espèces de la chaîne, notamment) de suivre le développement du processus de concentration du poison.

Les méthodes de simulation peuvent être également employées à la recherche de solutions au problème de l'élimination de la pollution organique de l'eau par épuration biologique.

Dans un article publié en 1968 dans la revue ATOMES (8), J.BEBIN écrit ainsi que "les considérations théoriques relatives à la cinétique et à la thermodynamique de la croissance bactérienne permettent de définir un certain nombre de paramètres dont la connaissance doit offrir la possibilité de calculer une installation de traitement biologique d'épuration et d'en prévoir les caractéristiques de marche". Un de ces paramètres importants est la "Demande Biochimique en Oxygène" ou D.B.O. qui est définie comme la quantité d'oxygène que demande la pollution organique pour être dégradée par des micro-organismes aérobies. La valeur de ce paramètre mesurée au bout de cinq jours (D.B.O.₅) correspond pratiquement à l'oxydation de l'essentiel des matières carbonées polluantes. La figure 84, extraite de cet article, donne une représentation schématique d'une telle réduction de pollution obtenue à partir d'une formation mathématique donnée par MONOD dans sa théorie de la Technique de Culture Continue (9).

Nous nous en tiendrons à ces deux exemples d'emplois possibles de modèles mathématiques dans le traitement de la pollution. Cette idée semble être depuis quelques années à l'origine d'études importantes et G.ELTON a pu écrire

(10) que "les modèles mathématiques constituaient un immense stimulant de la pensée écologique" .

8.1.3.- SIMULATION SUR ORDINATEUR DE MODELES DE REPRODUCTIONS DE POPULATIONS SEXUEES.

Fidèle à notre idée d'utiliser un langage identique en cinétique chimique et en cinétique biologique, nous avons cherché à simuler des développements de populations à reproductions sexuées c'est-à-dire, suivant nos conventions, de processus de multiplication faisant intervenir plusieurs sortes de centres actifs.

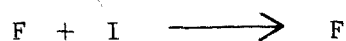
Nous avons essentiellement simulé sur ordinateur (11) un modèle proposé par LUCQUIN et dont le principe de ramification est présenté sur la figure 85.

Un type particulier de société est ainsi envisagé où interviennent les concentrations par unité de volume (ou de surface) M en mâles adultes et F en femelles adultes, m en mâles jeunes et f en femelles jeunes, F^* en femelles fécondées. I est la concentration de la nourriture mise à la disposition de cette population P qui est à l'instant t

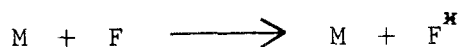
$$P(t) = M(t) + F(t) + m(t) + f(t) + F^*(t).$$

Il s'agit alors d'établir un "schéma réactionnel" aussi représentatif que possible d'une population "fermée" dont l'effectif ne peut s'accroître que par des naissances et ne décroître que par des décès, et disposant au temps $t = 0$ d'une quantité de nourriture donnée. Ce schéma peut être constitué des "réactions élémentaires" suivantes :

- "Réactions" 1 de consommation de nourriture par les cinq catégories d'individus en présence, par exemple



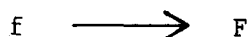
- "Réaction" 2 de fécondation



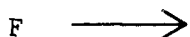
- "Réactions" 3 de naissance, par exemple



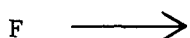
- "Réactions" 4 de transformation des jeunes en adultes, par exemple



- "Réactions" 5 de mortalité naturelle ou "endogène" envisagée seulement pour M et F, par exemple



- "Réactions" 6 de mortalité par privation de nourriture, envisagée seulement pour M, F, m et f, par exemple



Nous ne tiendrons pas compte de la mortalité infantile ni de la mortalité des femelles fécondées.

Les "constantes de vitesse" sont choisies arbitrairement, mais aussi proches que possible de celles constituant une moyenne pour les êtres humains. L'unité de temps est l'année.

La figure 86 présente le modèle continu où toutes les réactions sont envisagées dès l'instant initial avec un échantillonnage de la population

$$\text{soit réduit} \quad P_0 = M_0 + F_0$$

$$\text{soit complet} \quad P_0 = M_0 + F_0 + m_0 + f_0 + F_0^*$$

Nous remarquerons que la "constante de vitesse" de la "réaction" 6 n'est pas une véritable constante puisque son expression varie avec la "concentration" de la nourriture I. Les "réactions" correspondantes sont relatives à la mort par privation de nourriture. L'expression que nous proposons traduit bien le fait que d'une part, pour des concentrations élevées de nourriture il n'y a pas de mort par faim, et que d'autre part, pour de faibles concentrations cette mort par faim est prépondérante. Un modèle plus élaboré peut rendre compte théoriquement de cette relation empirique.

Nous nous proposons simplement de présenter quelques résultats de la simulation que nous avons effectuée sur ordinateur HONEYWELL BULL de type M 40.

Cette simulation a été réalisée de deux manières différentes, en continu et en discontinu.

Nous avons ainsi mis en évidence :

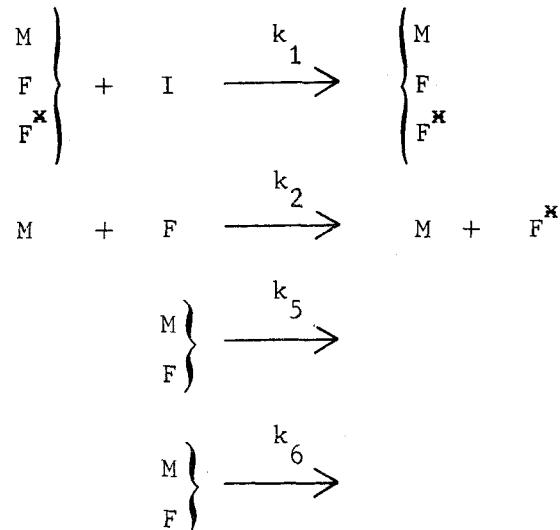
- L'influence du rapport F_0/M_0 sur les évolutions de $I(t)$, $M(t)$, $F(t)$ et $F^x(t)$ pour une population réduite $p_0 = M_0 + F_0 = 20$ (figure 87) ;

- l'influence de la "concentration" initiale I_0 de l'aliment limitant sur les évolutions de $F(t)$ et $P(t)$ pour une population complète $P_0 = M_0 + F_0 + m_0 + f_0 + F_0^x = 20$ (figure 88) ;

- l'influence de la "constante" k_6 de mortalité par privation de nourriture sur les évolutions de $P(t)$ et des valeurs maximales de M , F , m , f , F^x et P pour $P_0 = 20$ et $F_0 = 10000$ (figure 89).

La figure 90 compare les courbes d'évolutions de $I(t)$, $M(t)$, $F(t)$, $m(t)$, $f(t)$ et $F^x(t)$ obtenues par simulation du modèle continu et d'un modèle discontinu où sont envisagées successivement les trois périodes "0 - 1 an", "1 an - 20 ans" et "20 ans et au-delà", chaque période correspondant à un certain nombre de "réactions" donc à un certain sous-modèle. La population initiale est une population réduite $p_0 = M_0 + F_0 = 20$.

Ainsi le sous-modèle de la période "0 - 1 an" est constitué des "réactions"



Pour la période "1 an - 20 ans" nous ajoutons à ce sous-modèle les "réactions" de fécondation, de consommation de nourriture par les jeunes et de mortalité des jeunes par privation de nourriture. Pour constituer le sous-modèle "20 ans et au-delà" nous ajoutons enfin à toutes ces "réactions" la transformation des jeunes en adultes.

Cette manière de faire, bien que peu satisfaisante dans la réalité, permet une bonne visualisation des influences des diverses "réactions" à l'intérieur des périodes envisagées.

Alors que la plupart des études de populations faites à ce jour introduisaient des modèles stochastiques (12), nous cherchons ici à travailler en "déterministes" dans le même esprit que LOTKA qui, dès 1934 (13), envisageait de "profiter des modèles physico-chimiques" pour "concevoir la marche de l'évolution du monde organique". Appliquant les lois de la cinétique chimique à des modèles biologiques, nous pouvons envisager d'étudier, avec un modèle et des hypothèses sans doute plus élaborés, l'influence sur l'évolution d'une population des processus de naissance et de mortalité et de la quantité de nourriture mise à sa disposition. En ce qui concerne ce dernier point, nous pensons qu'une vérification expérimentale, concernant des populations animales isolées, présenterait un intérêt certain.

Nous pourrions certes généraliser un tel travail en introduisant par exemple une réaction d'empoisonnement comme nous l'avons fait dans le cas de réactions en chaînes à ramification directe. Mais dans le cas de populations humaines il est possible de lui donner une dimension "économique" en envisageant l'influence sur leur évolution de facteurs aussi importants que la production industrielle et la pollution.

8.1.4.- MODELES DE CROISSANCE ECONOMIQUE.

La figure 91 présente le diagramme d'un "Ecosystème mondial" envisagé et simulé récemment (14) par des chercheurs de l'Institut de Technologie du Massachusetts. Ce modèle dynamique établi à partir de "boucles" positives (ou d'amplification) et négatives (ou de régulation) envisage l'incidence sur la croissance de la population humaine, entre les années 1900 et 2100, de facteurs tels

que le capital industriel ou agricole, la production agricole et la pollution. La figure 92 présente de telles courbes d'évolutions obtenues par simulation sur ordinateur à partir d'une quantité considérable de données statistiques.

Bien que considéré comme "imparfait, schématique et incomplet" (!) par ses auteurs, ce premier modèle suscite un intérêt considérable pour des problèmes dont nous n'aurions sans doute pas pris conscience sans les possibilités modernes de simulation des modèles.

8.2.- MODELES CHIMIQUES.

8.2.1.- COMPLEXITE DES MODELES D'OXYDATION D'HYDROCARBURES.

De tels modèles se caractérisent bien souvent, nous l'avons vu, soit par un nombre important de réactions élémentaires à basse température, soit par un rapport élevé des valeurs extrêmes des constantes de vitesses à haute température.

Leur simulation sur ordinateur ou calculatrice hybride est susceptible de s'avérer de mise en oeuvre coûteuse, longue ou difficile.

Par ailleurs, les risques d'instabilités dans les calculs ne sont pas négligeables et les résultats obtenus par la seule intégration des équations différentielles cinétiques doivent être examinés avec un sens critique développé.

En outre, une telle simulation ne présentant d'intérêt véritable qu'en liaison permanente avec les résultats expérimentaux, il se pose un problème d'identification du modèle qu'on ne peut envisager de résoudre par les méthodes classiques d'optimisation.

Il apparaît donc indispensable d'oeuvrer d'une part pour une plus grande sécurité du résultat et d'autre part pour une simplification rationnelle du modèle.

8.2.2.- SOLUTIONS PROPOSEES POUR UNE EXPLOITATION SIMPLE ET RATIONNELLE.

Pour ce qui est de la plus grande sécurité du résultat, il est nécessaire de s'assurer que les valeurs calculées des concentrations en fin de

réaction permettent de vérifier les relations exprimant l'état d'équilibre thermodynamique. Nous présentons ci-après le principe de ce calcul de thermodynamique statistique.

Par simplification rationnelle du modèle, nous entendons réduction et non pas remplacement par un modèle plus ou moins équivalent issu de considérations dénuées de toute rigueur. Cette réduction peut s'opérer de deux manières différentes.

Quand une étude complète est réalisable (cas de l'oxydation du méthane à haute température), il est possible, en comparant les sensibilités du modèle aux divers paramètres, de réduire ce modèle à un modèle où n'interviennent que les réactions auxquelles le modèle est sensible.

Quand une étude complète n'est pas possible, il est intéressant, d'un point de vue thermodynamique, de remplacer la description d'un système par une description, macroscopiquement équivalente, telle que la production d'entropie soit maintenue invariante entre les deux systèmes. C'est là un problème de thermodynamique des processus irréversibles qui a été développé par PRIGOGINE (15). Nous présenterons plus loin le principe de cette réduction.

8.3.- INTRODUCTION DE CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES.

Nous ne présenterons, dans l'un et l'autre cas, que le principe des calculs - effectués sur ordinateur - qui seront prochainement développés par ailleurs en complément de la simulation hybride du modèle d'oxydation du méthane dont nous avons présenté les résultats cinétiques au chapitre 7.

8.3.1.- THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE.

SUTRE et MALENGE (16) (17) ont réalisé sur ordinateur le calcul de l'équilibre thermodynamique de systèmes chimiques soumis à des transformations isothermes ou isobares. Le problème consiste à calculer, pour un mélange de composition initiale donnée, la composition du mélange obtenu lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.

Dans les conditions indiquées, la thermodynamique montre que la stabilité de l'équilibre entraîne pour la fonction Enthalpie Libre (Fonction de GIBBS)

$$G = H - T S$$

une valeur stationnaire et minimale à l'équilibre. Le système étant supposé n'absorber ou ne céder d'autre travail que le travail mécanique par unité de volume, l'enthalpie libre satisfait alors à

$$d G_{T,p} = 0$$

En thermodynamique statistique, nous pouvons exprimer G par rapport à la fonction de partition

$$Z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

où ϵ_i est l'énergie d'une particule dans le niveau d'énergie i ,

g_i le nombre d'états quantiques ayant le même niveau d'énergie ϵ_i ,

k la constante de BOLTZMAN, \sum_i représentant la somme sur tous les niveaux énergétiques i .

Calculant pour chaque constituant présent à l'équilibre thermodynamique les fonctions de partition électronique, nucléaire, de translation, de rotation et de vibration, notre problème consiste à trouver la suite des constituants minimisant

$$\frac{G}{R T} = F$$

par une méthode de plus grande pente, par exemple, et satisfaisant aux relations de conservation de la masse.

Il est ainsi possible de s'assurer que les valeurs des concentrations obtenues par simulation vérifient la stabilité de l'équilibre thermodynamique.

SUTRE et MALENGE ont obtenu pour des problèmes complexes (20 constituants, 5 constituants principaux et 5 réactifs initiaux) des temps de calculs de l'ordre d'une minute sur I.B.M. 1130 dont le cycle de base a une durée de 3,6 microsecondes.

9.3.2.- THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRREVERSIBLES.

Nous exposons ci-après le principe de l'équivalence thermodynamique d'un processus chimique irréversible en reprenant le schéma simple proposé par PRIGOGINE lui-même (15). Ces notions sont enseignées à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE par Monsieur le Professeur GOUDMAND^{*} (18) qui a bien voulu nous aider à entreprendre, sur ces bases, la réduction du modèle d'oxydation de haute température du méthane.

Nous considérons le processus simple



où les affinités chimiques sont

$$A_1 = \mu_A - \mu_B \quad \text{et} \quad A_2 = \mu_B - \mu_C$$

les variations par unité de temps du nombre de moles

$$\frac{dn_A}{dt} = -v_1, \quad \frac{dn_B}{dt} = v_1 - v_2 \quad \text{et} \quad \frac{dn_C}{dt} = v_2$$

et la production d'entropie correspondante

$$T \frac{d_i S}{dt} = A_1 v_1 + A_2 v_2 > 0$$

D'un point de vue macroscopique, les réactions (1) et (2) peuvent être remplacées par les réactions (1') et (2')



qui en sont des combinaisons linéaires.

^{*} Laboratoire de Physicochimie des Etats Excités et des Radicaux Libres, Université des Sciences et Techniques de LILLE.

Les nouvelles affinités sont reliées aux anciennes par

$$A'_1 = \mu_A - \mu_C = A_1 + A_2$$

$$A'_2 = \mu_B - \mu_C = A_2$$

Les nouvelles vitesses de réactions

$$\frac{dn_A}{dt} = -v'_1, \quad \frac{dn_B}{dt} = -v'_2 \quad \text{et} \quad \frac{dn_C}{dt} = v'_1 + v'_2$$

sont telles que

$$v_1 = v'_1$$

$$v_2 = v'_1 + v'_2$$

Ainsi, la production d'entropie est maintenue invariante entre les deux systèmes

$$T \frac{d_i S}{dt} = A_1 v_1 + A_2 v_2 = A'_1 v'_1 + A'_2 v'_2$$

Les deux systèmes (1) (2) et (1') (2') sont d'un point de vue thermodynamique appelés "systèmes équivalents".

Cette notion peut être facilement généralisée. La production d'entropie se traduisant par

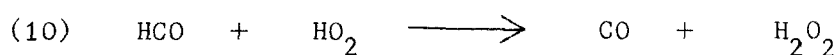
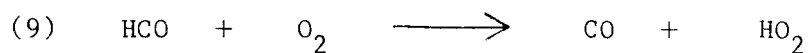
$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k J_k X_k > 0$$

pour une série donnée d'affinités X_k et de vitesses correspondantes J_k , nous introduisons une nouvelle série d'affinités X'_k qui sont des combinaisons linéaires des précédentes et nous choisissons une nouvelle série de vitesses J'_k telles que la production d'entropie soit invariante

$$\sum_k J_k X_k = \sum_k J'_k X'_k$$

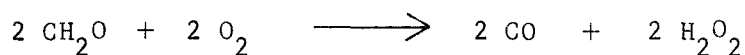
Les deux descriptions du système sont macroscopiquement équivalentes.

A titre d'exemple d'application, considérons 4 réactions choisies judicieusement dans le modèle d'oxydation de haute température du méthane présenté au paragraphe 7.1.



dont nous désignerons les affinités et les vitesses par a_i et v_i .

D'un point de vue macroscopique, ces réactions peuvent être remplacées par la réaction



d'affinité A et de vitesse V .

L'affinité A est reliée aux affinités a_i par la relation

$$2 A = a_4 + a_7 + a_9 + a_{11}$$

La vitesse V doit être choisie de façon à ce que la production d'entropie soit invariante entre les deux descriptions et elle doit par conséquent vérifier la relation

$$a_4 v_4 + a_7 v_7 + a_9 v_9 + a_{11} v_{11} = A V$$

Ainsi considérée, la thermodynamique apparaît à nos yeux comme un aspect indispensable de toute étude cinétique sérieuse d'un processus chimique réalisée sur ordinateur ou calculatrice hybride.

Il nous semble important de remarquer que PRIGOGINE a récemment (19) développé l'idée d'un rapprochement thermodynamique entre les systèmes chimiques isolés qui tendent vers un état permanent univoque - qui est l'équilibre thermodynamique - et les systèmes vivants assimilés à des systèmes ouverts dont le fonctionnement s'effectue dans des conditions de non-équilibre. Aux structures ordonnées

des premiers, il oppose des "structures dissipatives" qui engendrent un "ordre de fluctuation" , le passage du non-équilibre biologique à l'équilibre chimique s'effectuant par une succession d'instabilités.

Ayant, pour notre part, travaillé à la mise en oeuvre de modèles cinétiques uniques pouvant représenter des processus à la fois chimiques et biologiques, cette tentative de rapprochement par un thermodynamicien apparaît particulièrement agréable.

- o o o -

B I B L I O G R A P H I E

- (1) MONOD J.- Recherches sur la croissance des cultures bactériennes - Thèse, Hermann et Cie Ed., PARIS, 1942.
- (2) HINSHELWOOD C.N.- The chemical kinetics of the bacteria cells - Oxford Univ. Press, LONDRES, 1947.
- (3) DEKONING H.W. et MORTIMER D.C.- Bull. Envir. Contamin. and Toxicol., 1971, 6, 3, 244.
- (4) PLICHON B., LUCQUIN M. et GUILLAUME J.B.- Ann. Inst. Pasteur de LILLE, 1971, 22, 37.
- (5) COLAS A.- Chimie et Industrie - Génie Chimique, 1971, 104, 13, 1620.
- (6) TOKUOMI H.- Rev. Intern. Ocean. Med., 1969, 13-14, 5.
- (7) CUMONT G.- Chimie Analytique, 1971, 53, 10, 634.
- (8) BEBIN J.- Atomes, 1968, 23, 260, 721.
- (9) MONOD J.- Ann. Inst. Pasteur de PARIS, 1950, 79, 390.
- (10) ELTON C.- Animal ecology - Methuen Publ., LONDRES, 1966.
- (11) LUCQUIN M. et MONTASTIER J.- C. R. Acad. Sci. PARIS, série D, 1972, 274, 146.
- (12) HARRIS T.E.- Les processus de ramification - Dunod, PARIS, 1969.
- (13) LOTKA A.J.- Théorie analytique des associations biologiques - Hermann, PARIS, 1934, 187 et 1939, 780 (Actualités Scientifiques et Industrielles).
- (14) MEADOWS D.H., MEADOWS D.L., RANGERS J. et BEHRENS K.W.- The limits to growth - Wright Allen Press, CAMBRIDGE (Mass.), 1972.
Halte à la croissance ? - Traduction de l'ouvrage ci-dessus, Fayard, PARIS, 1972.
- (15) PRIGOGINE I.- Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles - Dunod, PARIS, 1968.

- (16) SUTRE P. et MALENGE J.P.- J. Chim. Phys., 1969, 66, 285.
- (17) SUTRE P.- Thèse, NICE, 1971.
- (18) GOUDMAND P.- Cours de Thermodynamique, Maîtrise de Chimie-Physique de l'U.E.R. de Chimie de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, 1971.
- (19) PRIGOGINE I.- La Recherche, 1972, 3, 24, 547.
-

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

Concernant l'oxydation du méthane, nos études morphologiques et analytiques nous ont permis, d'une part, d'étudier et de préciser les caractères de phénomènes tels que Flammes à Long Retard, Flammes Froides et Ralentissement et, d'autre part, de mettre en oeuvre et de simuler sur ordinateur et calculatrice hybride un modèle d'oxydation de haute température.

Pour ce qui est de l'apparition et de l'importance du Ralentissement, nous observons donc les faits suivants :

- Le Ralentissement se manifeste comme une zone de réactivité minimale entre les mécanismes de basse et de haute températures ;
- sa "largeur" en température et son "amplitude" en pression croissent avec la concentration du méthane ;
- les consommations de méthane et d'oxygène ne varient pas, les produits finaux, soit le monoxyde et le dioxyde de carbone, se forment en quantités minimales tandis que le formaldéhyde s'accumule nettement.

Nous avons rapproché ces résultats particulièrement importants de résultats semblables obtenus dans les Flammes Froides et esquissé une explication commune à ces deux phénomènes. Ainsi, au vu des comportements parallèles, dans les deux cas, du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène, il est permis de penser que si ces derniers ne sont pas responsables directement de l'Explosion Froide, ils peuvent contribuer à la formation d'un composé dont l'instabilité est susceptible de la provoquer. Ce composé pourrait être soit l'acide performique, soit un peroxyde mis récemment en évidence par spectrométrie de masse, le dioxydiméthyl peroxyde.

Le Ralentissement apparaît comme un coefficient négatif de température, très atténué dans la plus grande partie du domaine de concentrations étudié, mais bien marqué au-delà de 75 % de méthane à pression élevée. En dépit de résultats sensiblement différents obtenus avec d'autres hydrocarbures saturés plus lourds, un rapprochement entre les divers types de coefficients négatifs de température observés nous paraît désormais d'un grand intérêt.

En liaison avec l'expérience, nous avons simulé sur ordinateur et calculatrice hybride un modèle d'oxydation de haute température du méthane comprenant 17 réactions et reposant sur l'existence de deux réactions de ramifications, par le formaldéhyde et par le peroxyde d'hydrogène.

Nous avons pu déterminer ainsi, dans les premières étapes sur ordinateur, et tout au long de la réaction sur calculatrice hybride, les valeurs des concentrations et les réactivités des principales entités radicalaires OH , HO_2 , CH_3 et HCO à 650°C et 450 torr. Dans les premières étapes, nous avons pu classer par réactivités décroissantes les radicaux dans l'ordre HO_2 , CH_3 , OH et HCO . Au maximum de vitesse, nous les avons classés par concentrations décroissantes dans l'ordre CH_3 , HO_2 , HCO et OH .

Les méthodes hybrides nous ont permis une bonne approche des résultats expérimentaux obtenus à 450°C et 650 torr. Nous avons pu ainsi, en quatre étapes, déterminer un vecteur de constantes de vitesses sensiblement différent du vecteur initial ; les principales constantes de vitesses modifiées sont celles de la réaction d'initiation des centres actifs et des réactions de décomposition du formaldéhyde par l'oxygène et les radicaux hydroxyle et perhydroxyle.

Il est dans nos intentions de rendre désormais une telle simulation plus opérationnelle en réduisant "a posteriori" le modèle simulé par des considérations cinétiques ou thermodynamiques.

Au terme de l'exposé de ce travail que nous avons souhaité aussi "pratique" que possible, il nous paraît désormais indispensable, avant d'entreprendre l'étude cinétique sérieuse d'un processus chimique en général et d'un processus d'oxydation d'hydrocarbures en particulier, de prendre en considération les trois idées essentielles que sont

- le développement des méthodes physiques d'analyse,
- l'utilisation simultanée des méthodes discrètes et continues de simulation,
- l'introduction systématique de la thermodynamique.

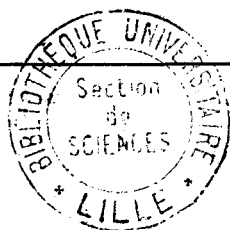
En particulier l'emploi rationnel de la spectrométrie de masse peut faire progresser considérablement la qualité et la précision, souvent insuffisantes

des études analytiques. Il faut espérer, à ce propos, que le développement des spectromètres de masse à temps de vol permettra, dans un proche avenir, d'étudier "in situ" l'abondance et l'évolution des intermédiaires radicalaires d'une manière nettement plus rigoureuse que ne peut le faire actuellement la résonance paramagnétique électronique.

La simulation d'un modèle unique et de grande dimension présente l'intérêt d'envisager l'étude de tous les phénomènes relatifs à un même composé chimique par variation paramétrique ou suppression "locale" de sous-modèles. Il est ainsi permis de supposer qu'il sera prochainement possible de résoudre le problème de "manifestations secondaires" telles que les Flammes Froides dont la solution ne peut que se trouver dans la structure d'un modèle fondamental.

L'idée de traiter des modèles chimiques ou biologiques "élémentaires" se révèle une source d'enrichissement considérable nous confirmant qu'efficacité de l'action et simplicité du raisonnement ne sont pas choses incompatibles. Il est désormais permis de préconiser l'emploi de telles méthodes pour aider à résoudre certains problèmes de lutttes biologiques ou de croissances économiques.

La simulation des processus réels nous apparaît désormais comme un point de passage obligé sur le chemin de la recherche. Et peut-on trouver une meilleure image de cette idée que cette phrase de COCTEAU : "Puisque le phénomène nous dépasse, feignons d'en être l'organisateur" ?



D e u x i è m e T h è s e

ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES EN CHIMIE ANALYTIQUE PHYSIQUE.

CAS DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

ET DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE.

- o o o -

