

# Optimisation de paramètres

## Confrontation théorie - expérience

### Le critère quadratique

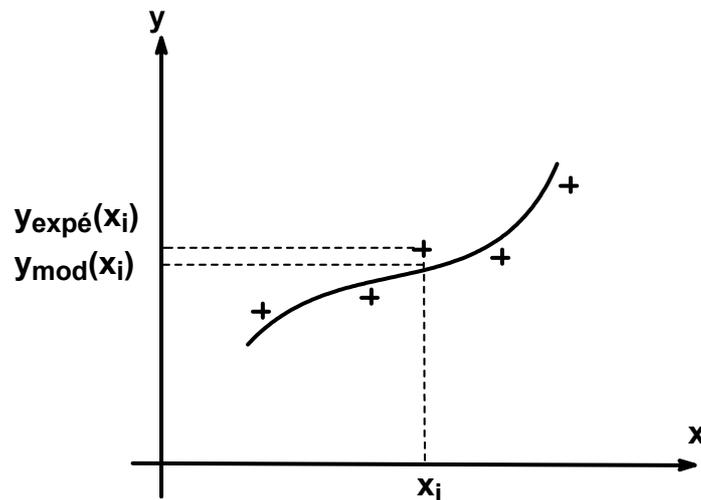
Considérons une série de couples de résultats expérimentaux

$$(x, y_{\text{expé}})$$

que l'on cherche à modéliser par une relation du type

$$y_{\text{mod}} = f(x, a, b, \dots)$$

a, b, .. désignant des paramètres dont on cherche les valeurs.



Un algorithme de modélisation optimise les valeurs des paramètres a, b, ... de façon à minimiser la somme S :

$S = \sum_i (y_{\text{expé}} - y_{\text{modèle}})^2$
Critère quadratique

## Le solveur d'EXCEL

### Sélection Solveur

Affiche la boîte de dialogue Paramètres du Solveur dans laquelle vous définissez le problème que vous voulez résoudre.

Avec le Solveur de Microsoft Excel, vous pouvez résoudre des problèmes complexes en créant un modèle de feuille de calcul avec des cellules variables multiples. Vous pouvez définir des contraintes à satisfaire sur le problème avant qu'une solution ne soit trouvée.

### Cellule à définir

Spécifie la cellule devant atteindre une certaine valeur, ou dont la valeur doit être maximisée ou minimisée.

### Egale à

Spécifie si vous souhaitez que la valeur de la cellule identifiée dans la zone "Cellule à définir" soit maximisée, minimisée ou atteigne une certaine valeur.

### Cellules variables

Spécifie les cellules variables, Une cellule variable est une cellule que le Solveur peut modifier jusqu'à ce que les contraintes du problème soient satisfaites et que la cellule de la zone Cellule à définir atteigne sa cible.

**Paramètres du Solveur**

Cellule cible à définir:  **Résoudre**

Egale à:  Max  Min  Valeur:  **Fermer**

Cellules variables:  **Proposer**

Contraintes:  **Ajouter...**

**Modifier...**

**Supprimer**

**Options...**

**Rétablir**

**Aide**

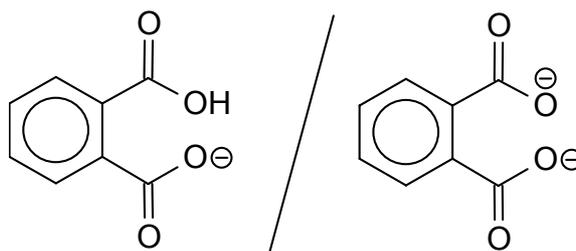
Pour résoudre ces problèmes,

- Entrer des valeurs d'essai de a,b,.. dans des cellules ( futures cellules variables)
- Créer une colonne ymod utilisant les valeurs de a,b,.. ci-dessus pour calculer les valeurs  
 $y_{\text{mod}} = f(x, a, b, \dots)$
- Créer une colonne  $(y_{\text{expé}} - y_{\text{mod}})^2$
- Calculer  $S = \sum_i (y_{\text{expé}} - y_{\text{mod}})^2$

Remarque : EXCEL dispose d'une fonction qui réalise le calcul de S :  
SOMME.XMY2(matrice colonne des valeurs expé;matrice colonne des valeurs calculées)

- Utiliser le Solveur pour minimiser S, La cellule contenant S sera la cellule à définir.

## Exercice Mod1 : Détermination du pKa d'un acide faible



On dispose de couples de valeurs expérimentales (x, pH) avec  $x = V_b/V_{b_{eq}}$ .

x	pH
0,10	4,19
0,14	4,32
0,19	4,43
0,24	4,54
0,29	4,63
0,34	4,73
0,38	4,81
0,43	4,89
0,48	4,97
0,53	5,05
0,58	5,13
0,63	5,22
0,67	5,40
0,77	5,51
0,82	5,64
0,87	5,79
0,91	6,03

$$S = \sum_i \left[ \text{pH}_{i(\text{expé})} - \left( \text{pKa} + \log \left( \frac{x_i}{1-x_i} \right) \right) \right]^2$$

$$S = \sum_i \text{pH}_{i(\text{expé})}^2 + N \times \text{pKa}^2 + 2 \times \text{pKa} \times \sum_i \log \left( \frac{x_i}{1-x_i} \right) + \dots$$

$$\dots - \sum_i \left[ \log \left( \frac{x_i}{1-x_i} \right) \right]^2 - 2 \times \text{pKa} \times \sum_i \text{pH}_{i(\text{expé})} - 2 \times \sum_i \left[ \text{pH}_{i(\text{expé})} \times \log \left( \frac{x_i}{1-x_i} \right) \right]$$

Cette relation permet de calculer la valeur de S pour une valeur d'essai de pKa..

	A	B	C	D	E	F	G
1	<b>pH=f(x,pKa)</b>						
2	x	log(x/(1-x))	pH	pH (calculé)			
3	0,10	-0,97	4,19	4,05			
4	0,14	-0,77	4,32	4,25			
5	0,19	-0,62	4,43	4,40			
6	0,24	-0,50	4,54	4,53			
7	0,29	-0,39	4,63	4,64			
8	0,34	-0,29	4,73	4,73			
9	0,38	-0,20	4,81	4,82			
10	0,43	-0,12	4,89	4,91			
11	0,48	-0,03	4,97	4,99			
12	0,53	0,05	5,05	5,08			
13	0,58	0,13	5,13	5,16			
14	0,63	0,22	5,22	5,25			
15	0,67	0,31	5,40	5,34			
16	0,77	0,52	5,51	5,55			
17	0,82	0,65	5,64	5,68			
18	0,87	0,81	5,79	5,84			
19	0,91	1,02	6,03	6,05			
20			<b>J</b>	<b>0,0365</b>			
21			somme des carrés des écarts entre V expé et V calculé				
22			<b>pKa(optim)</b>	<b>5,03</b>			
23			ajustée pour minimiser J(SOLVEUR)				
24	Traçons J = f(pKa) pour des valeurs de pKa comprises entre pKa(optim)-0,4 et pKa(optim)+0,4						
25							
26							
27							
28	pKa	J	J=SOMME CARRES (pH )+17*pKa*pKa+2*pKa*SOMME (\$B\$3:\$B\$19)+SOMME CARRES (\$B\$3:\$B\$19)-2*pKa*SOMME (pH )-2*SOMMEPROD (pH \$B\$3:\$B\$19)				
29	4,6	3,142					
30	4,65	2,458					
31	4,7	1,859					
32	4,75	1,345					
33	4,8	0,916					
34	4,85	0,572					
35	4,9	0,312					
36	4,95	0,138					
37	5	0,049					
38	5,05	0,045					
39	5,1	0,126					
40	5,15	0,292					
41	5,2	0,543					
42	5,25	0,879					
43	5,3	1,300					
44	5,35	1,806					
45	5,4	2,396					
46	5,45	3,072					
47	5,5	3,833					
48							
49	On met bien en évidence que J est minimal pour pKa=pKa(optim).						
50							

pKa+LOG(x/(1-x))

**J** **0,0365**

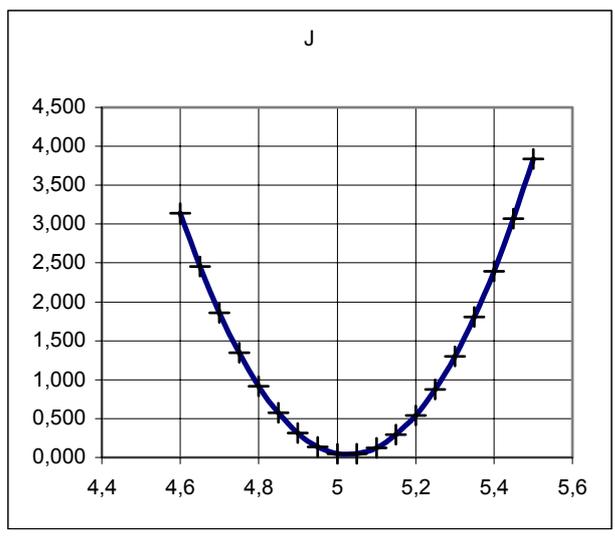
somme des carrés des écarts entre V expé et V calculé

**pKa(optim)** **5,03**

ajustée pour minimiser J(SOLVEUR)

Traçons J = f(pKa) pour des valeurs de pKa comprises entre pKa(optim)-0,4 et pKa(optim)+0,4

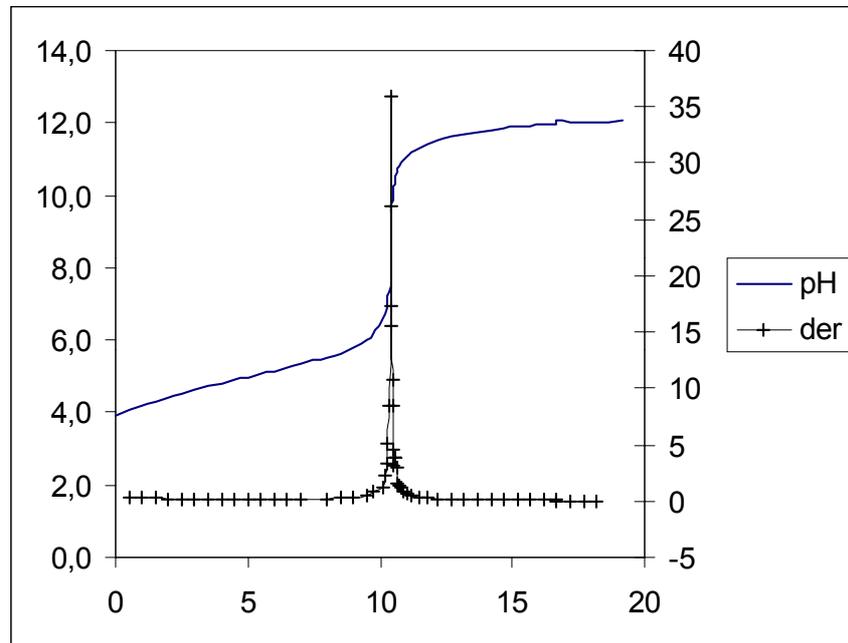
J=SOMME CARRES (pH )+17\*pKa\*pKa+2\*pKa\*SOMME (\$B\$3:\$B\$19)+SOMME CARRES (\$B\$3:\$B\$19)-2\*pKa\*SOMME (pH )-2\*SOMMEPROD (pH \$B\$3:\$B\$19)



On met bien en évidence que J est minimal pour pKa=pKa(optim).

## Exercice Mod2 : Exploitation des résultats expérimentaux d'un dosage pHmétrique

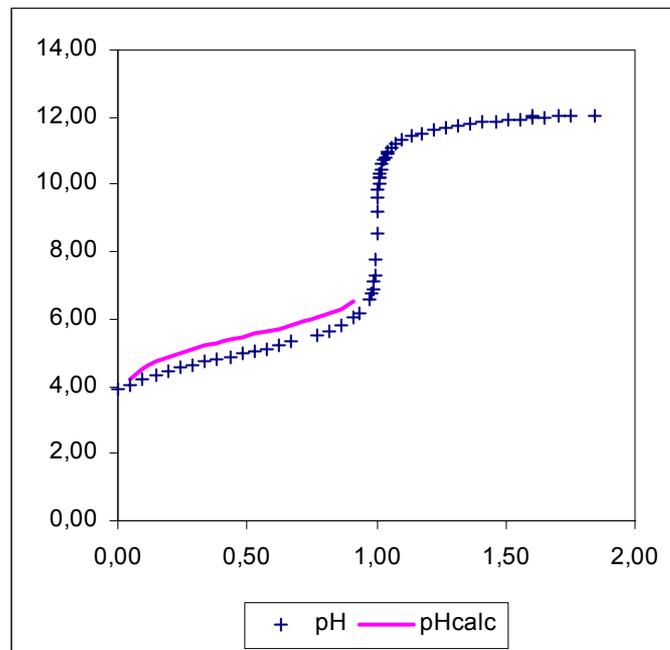
- Tracé des courbes dérivées première et seconde du pH par rapport au volume de réactif titrant.



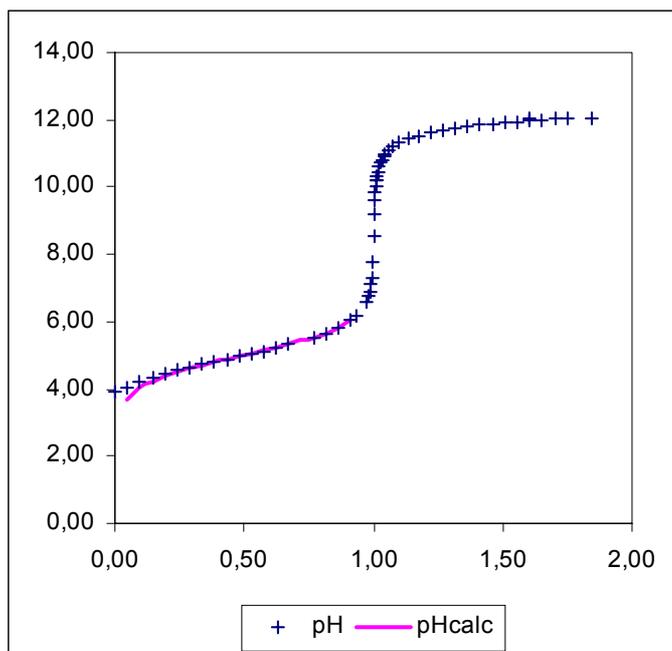
$(Vb)_{eq} = 10,4 \text{ mL}$

- Modélisation pour la détermination de la valeur de la constante d'acidité  $K_a$ .

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{x}{1-x} \quad \text{pour } 0 < x < 1.$$

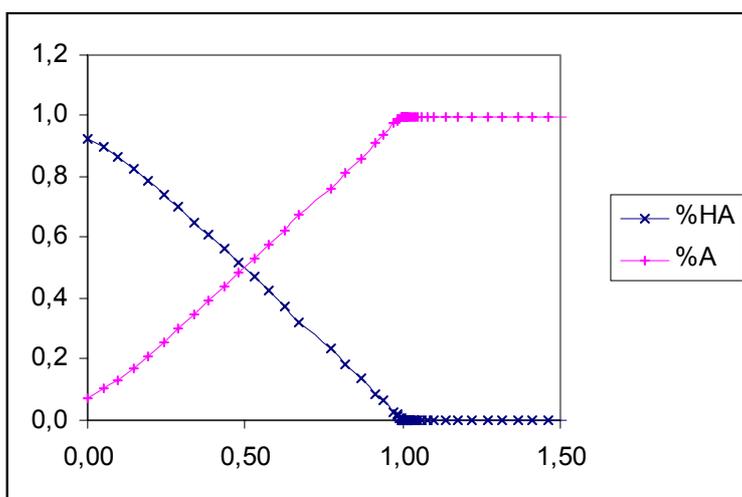


Valeur d'essai de  $\text{pKa} : \text{pKa}=5,5$



Valeur optimisée de pKa : pKa = 5,0

- Evolution des populations des espèces HA et A- :



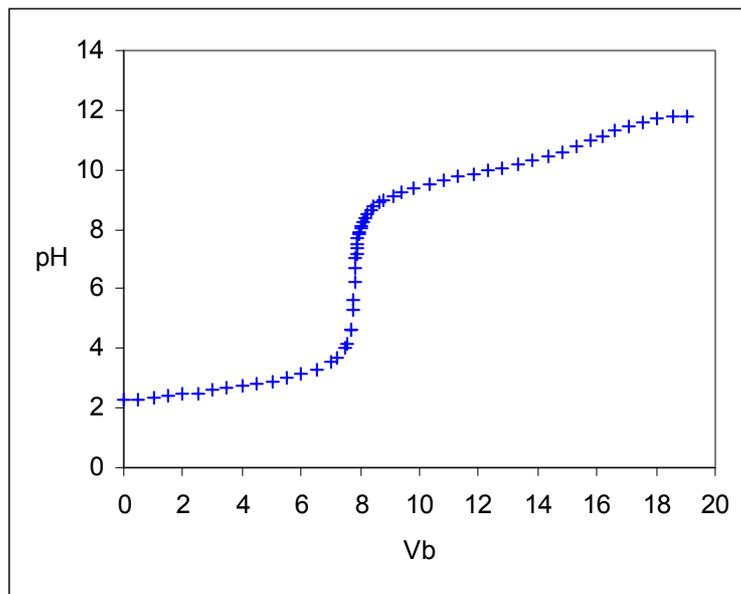
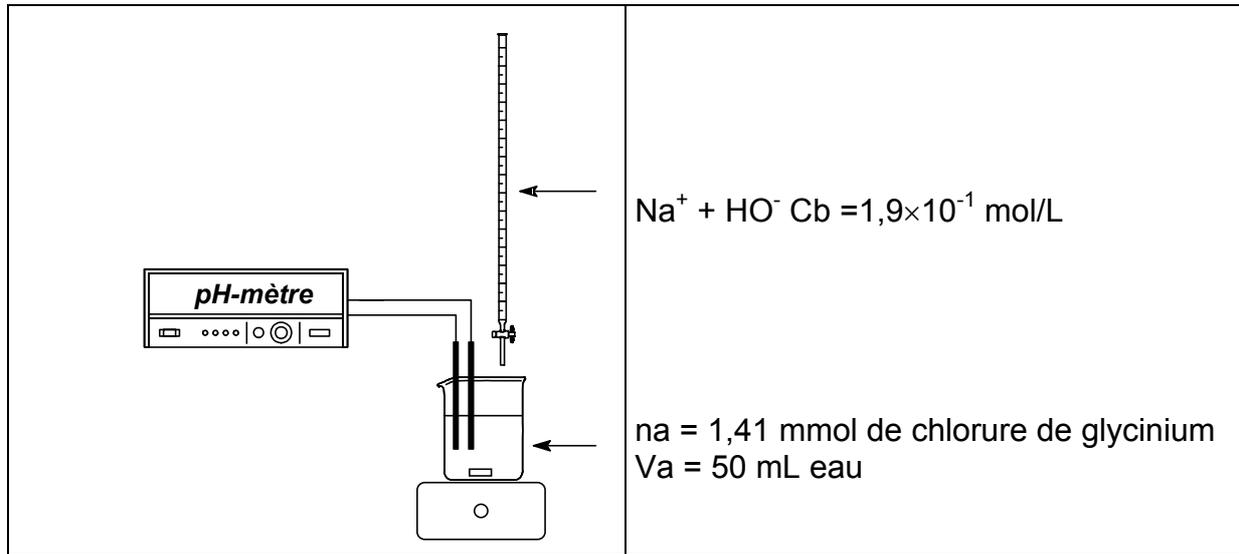
$$HA\% = \frac{h}{Ka + h} 100$$

$$A\% = \frac{Ka}{Ka + h} 100$$

avec  $Ka = 10^{-5}$

**Exercice Mod3 : Cas où les approximations habituelles ne sont pas possibles**

Dosage d'une solution de chlorure de glycinium (la valeur de  $pK_{a1} < 3$  ne permet pas l'utilisation de la formule utilisée dans l'exemple précédent pour  $0 < V_b < V_{b_{eq1}}$ )



**Résultats expérimentaux**

Relations utilisées pour modéliser le dosage :

$0 < V_b < V_{b_{eq1}}$

A partir de la relation générale ci-dessous où  $h$  et  $w$  désignent respectivement les concentrations molaires des espèces  $HO^-$  et  $H_3O^+$

$$K_{a1} = h \frac{\frac{C_b V_b}{V_a + V_b} + h - w}{\frac{n_a - C_b V_b}{V_a + V_b} - h + w}$$

dans laquelle on néglige  $w$  par rapport aux autres termes, on obtient :

$$pH = -\log \left[ \frac{1}{2} \left( -\frac{C_b V_b}{V_a + V_b} - K_{a1} + \sqrt{\left( \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} + K_{a1} \right)^2 + 4 \times K_{a1} \frac{n_a - C_b V_b}{V_a + V_b}} \right) \right] \quad (1)$$

$V_{beq1} < V_b < V_{beq2}$

A partir de la relation générale ci dessous :

$$Ka_2 = h \frac{\frac{CbV_b - na}{Va + V_b} + h - w}{\frac{2na - CbV_b}{Va + V_b} - h + w}$$

on obtient :

$$pH = -\log \left[ Ka_2 \frac{2na - CbV_b}{CbV_b - na} \right] \quad (2)$$

en négligeant les concentrations molaires h et w par rapport aux autres termes.

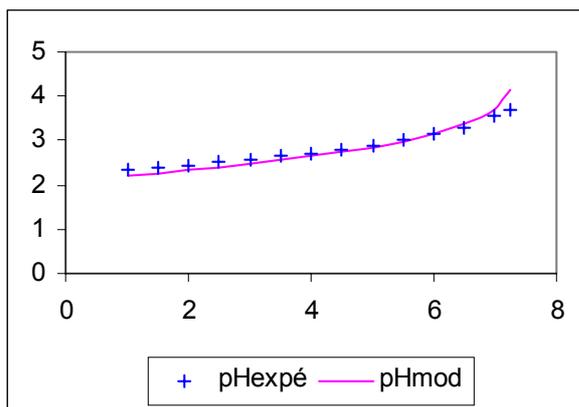
Détermination des valeurs des pKa :

On utilise la relation (1) pour modéliser  $pH=f(V_b)$  pour  $0 < V_b < V_{beq1}$  et la relation (2) pour modéliser  $pH=f(V_b)$  pour  $V_{beq1} < V_b < V_{beq2}$ .

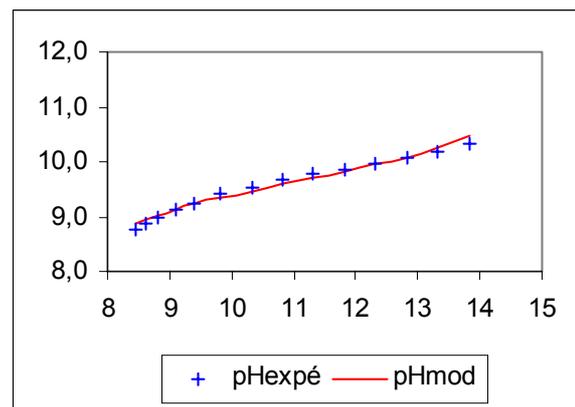
Appelons  $pH(mod)$  les valeurs du pH ainsi calculées. En minimisant respectivement

$$S_1(Ka_1) = \sum_i [pH_{i(expé)} - pH_{i(mod)}]^2 \quad \text{et} \quad S_2(Ka_2) = \sum_i [pH_{i(expé)} - pH_{i(mod)}]^2$$

on obtient les valeurs optimales des 2 constantes d'acidité.



$pKa_1 = 2,4$



$pKa_2 = 9,7$

**Exercice Mod4 : Pouvoir tampon d'une solution contenant un mélange d'acide éthanoïque (concentration molaire a) et d'acétate de sodium (concentration molaire b).**

**Solution tampon :** On la prépare en mélangeant 10 mL d'une solution d'acide éthanoïque de conc. égale à  $1,0 \times 10^{-1}$  mol/L et 10 mL d'une solution d'éthanoate de sodium de même concentration. On ajoute 200 mL d'eau.

**Etude de l'effet tampon :**

On ajoute progressivement soit une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à  $1,0 \times 10^{-1}$  mol/L soit une solution de chlorure d'hydrogène de même concentration aux 220 mL de solution tampon précédemment préparée.

Mesurer le pH après chaque addition.

**Exploitation des résultats :**

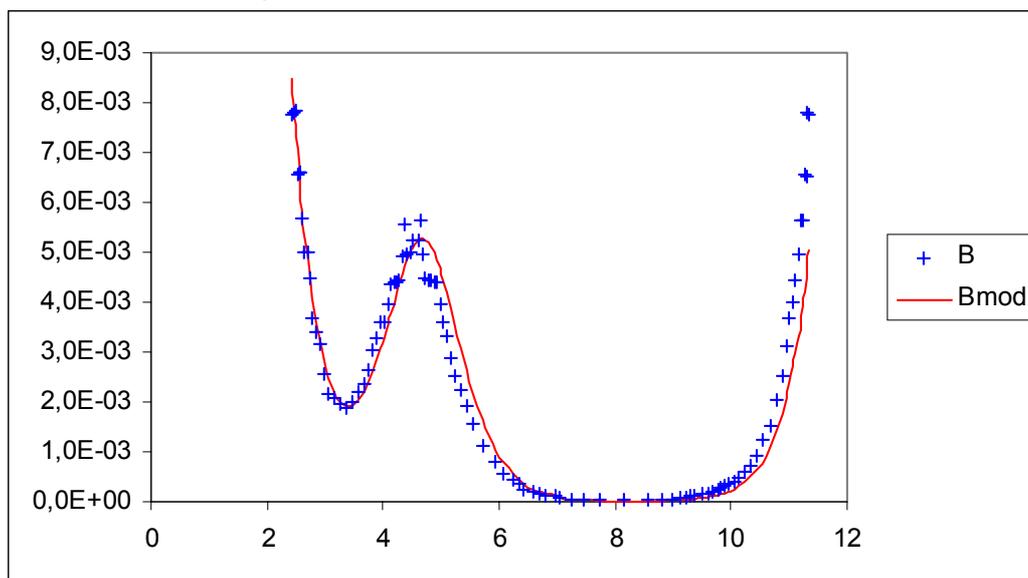
Va	pH	$C_a = V_a \times 0,1 / (220 + V_a)$

Vb	pH	$C_b = V_b \times 0,1 / (220 + V_b)$

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = -\frac{dC_a}{dpH} = 2,3 \left( h + w + \frac{h(a+b)K_a}{(K_a + h)^2} \right)$$

Pouvoir tampon d'une solution contenant HA et A<sup>-</sup> avec  
 $[HA] + [A^-] = a + b \approx \text{constante} = 2/220$

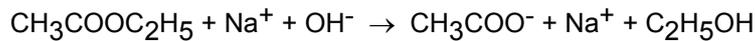
- Construire le graphe : C=f(pH).
- Tracer la courbe représentative de C=f(pH)
- Tracer la courbe représentative du pouvoir tampon  $\beta = dC/dpH$ .
- Optimiser la valeur du paramètre Ka.



$$K_a = (2,82 \pm 0,26) 10^{-5}$$

## Exercice Mod5 : Modélisation par une équation différentielle – Cinétique chimique

### Etude de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle



$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{OH}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
$a$	$a$	$a$	$0$
$a-x$	$a-x$	$a$	$x$

#### Notations :

$a$  : valeur commune des concentrations molaires initiales de l'ester et des ions hydroxyde dans le mélange réactionnel

$x$  : avancement volumique de la réaction

$$g_0 = a \times (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-))$$

$$g_\infty = a \times (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-))$$

$$g_t = a \times \lambda(\text{Na}^+) + x \times \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) + (a-x) \times \lambda(\text{OH}^-)$$

$$g_t - g_\infty = (a-x) [\lambda(\text{OH}^-) - \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)]$$

$$g_0 - g_\infty = a [\lambda(\text{OH}^-) - \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)]$$

$$(a-x) = a \frac{g_t - g_\infty}{g_0 - g_\infty}$$

$$x = a \frac{g_0 - g_t}{g_0 - g_\infty}$$

Supposons la réaction d'ordre global 2 (1 par rapport à l'ester et 1 par rapport à l'ion hydroxyde) :  $\frac{dx}{dt} = k \times (a-x)^2$

Les relations ci-dessous sont utilisées pour la résolution numérique de cette équation différentielle :

EULER	RK4
$x_{t+\Delta t} = x_t + \Delta x_t = x_t + k \times (a-x_t)^2 \times \Delta t$	$k_1 = \Delta t \times k \times (a-x_t)^2$ $k_2 = \Delta t \times k \times \left(a-x_t - \frac{k_1}{2}\right)^2$ $k_3 = \Delta t \times k \times \left(a-x_t - \frac{k_2}{2}\right)^2$ $k_4 = \Delta t \times k \times (a-x_t - k_3)^2$ $x_{t+\Delta t} = x_t + \frac{1}{6} [k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4]$

t	$g_t$	$x = a \frac{g_0 - g_t}{g_0 - g_\infty}$	X(EULER)	
0		0	0	
t			$x_t$	
t+dt			$x_{t+\Delta t} = x_t + \Delta x_t = x_t + k \times (a - x_t)^2 \times \Delta t$	

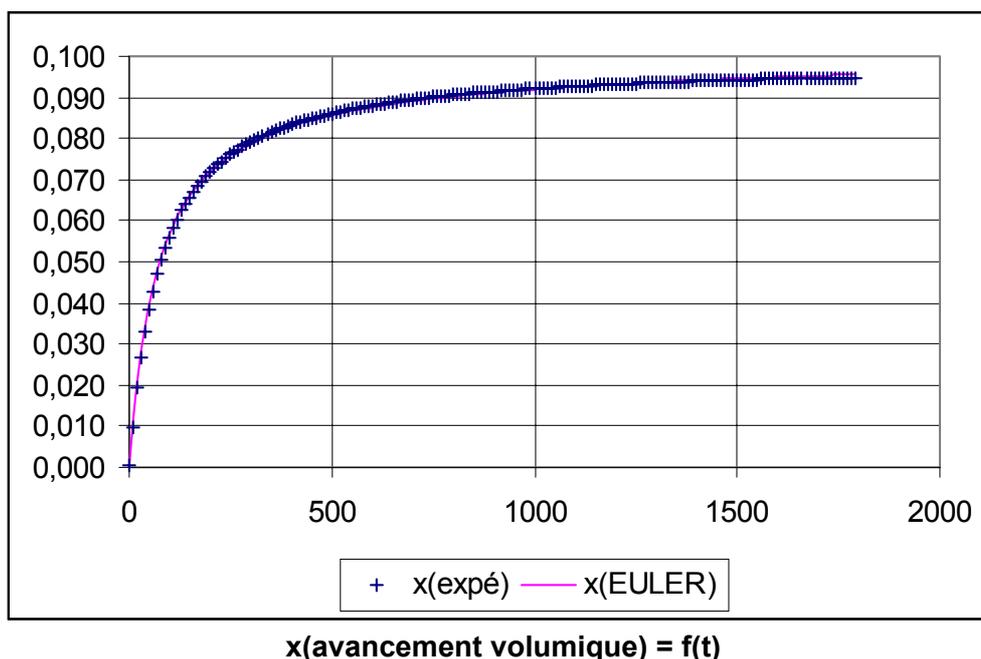
### Confrontation théorie expérience

Après avoir calculé les valeurs de  $x(t)$  par la méthode d'EULER (ou de RUNGE-KUTTA) en utilisant une valeur d'essai de  $k$ , on utilise le SOLVEUR d'EXCEL pour minimiser  $S$ .

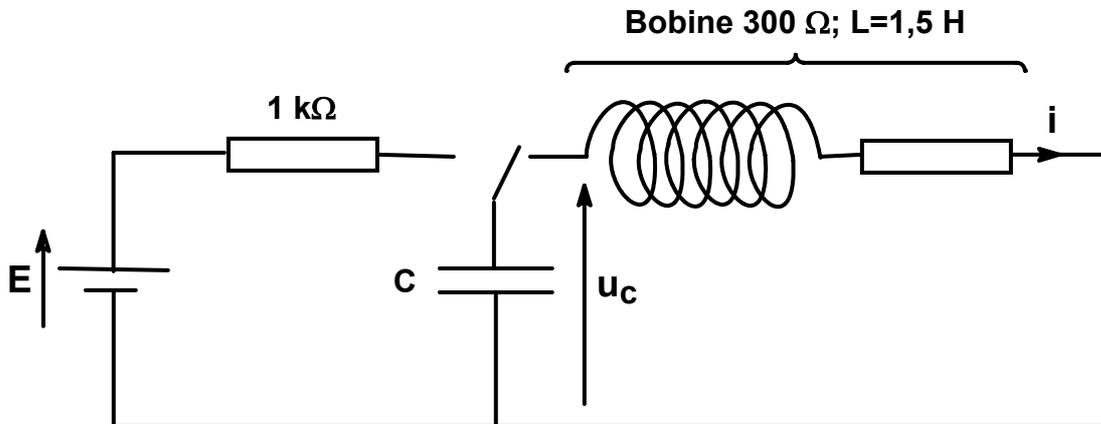
dt	10	s
$g_0$	2,15	$\text{mS.m}^{-1}$
$g_{\text{infini}}$	0,68	$\text{mS.m}^{-1}$
a	$1,0 \times 10^{-1}$	$\text{mol.L}^{-1}$

k	1,16E-01	$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
S(EULER)	4,16E-05	

La valeur de  $g_{\text{infini}}$  est déterminée expérimentalement en mesurant la conductivité d'une solution d'éthanoate de sodium de concentration molaire égale à  $a$ .

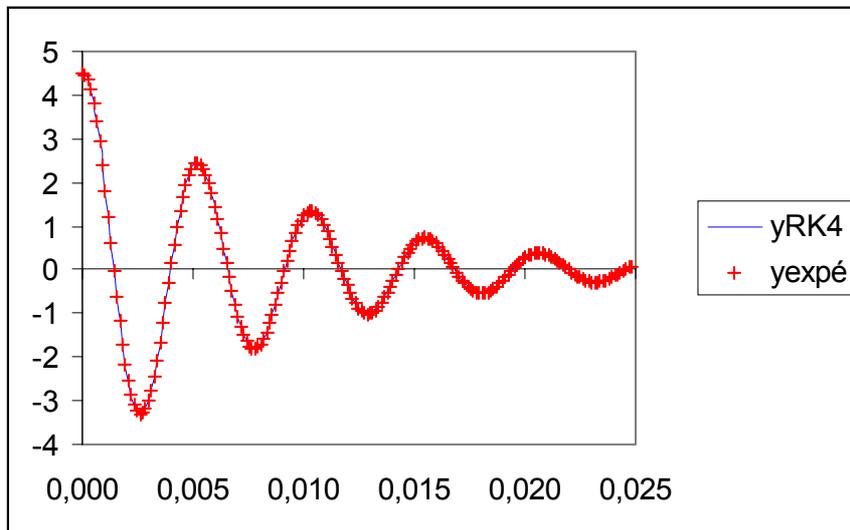


**Exercice Mod6 : Modélisation par une équation différentielle - Décharge oscillante**



$$LC \frac{d^2 U_c}{dt^2} + RC \frac{dU_c}{dt} + U_c = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{d^2 U_c}{dt^2} + \frac{R}{L} \frac{dU_c}{dt} + \frac{U_c}{LC} = 0$$

- Modélisation les résultats expérimentaux : résoudre numériquement l'équation différentielle  $U'' = -2\alpha U' - \omega^2 U$  par la méthode RK4 en utilisant des valeurs d'essai pour  $\alpha$  et  $\omega^2$ .
- Optimiser les valeurs de  $\alpha$  et  $\omega^2$  pour minimiser le critère quadratique. On effectuera d'abord un optimisation manuelle que l'on affinera ensuite avec le solveur d'EXCEL. Il est capital d'avoir bien approché manuellement la valeur de la pseudo-période avant de lancer le solveur.



Modèle :  $U'' = -2\alpha U' - \omega^2 U$

$$U_c'' + \frac{300}{L} U_c' + \frac{1}{LC} U_c = 0$$

Résultats de la modélisation :

alpha	118
w02	1,51E+06

d'où  $L = 1,27 \text{ H}$  et  $C = 5,2 \times 10^{-7} \text{ F}$

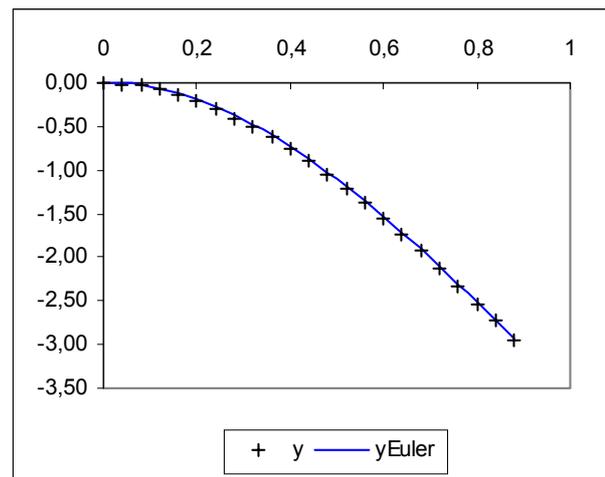
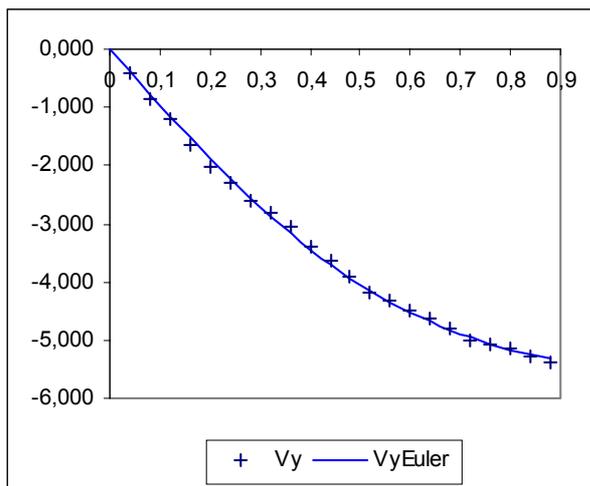
## Exercice Mod7 : Chute amortie par des forces de frottement

**Exploitation des résultats expérimentaux :** On dispose des données expérimentales  $t$ ,  $x(t)$  et  $y(t)$  pour la chute quasi verticale d'une balle en polystyrène ( $m = 4,09$  g et  $d = 6,9$  cm).

- Déterminer les valeurs de  $V_y$  par dérivation numérique de  $y(t)$
- Modéliser la vitesse par une loi du type  $\frac{dV}{dt} = g - \frac{k}{m} V^2$ . Soit  $V(\text{Euler})$  les valeurs de la vitesse obtenues par cette technique
- Optimiser les valeurs de  $g$  et  $k/m$  par minimisation de la somme des carrés des différences  $V_y - V(\text{Euler})$
- A partir de l'équation différentielle  $\frac{dy}{dt} = V(\text{Euler})$ , déterminer les valeurs de  $y(\text{Euler})$ . Confronter aux valeurs expérimentales.

On utilise ici :  $y(t + dt) = y(t) + \frac{1}{2}[v(t + dt) + v(t)] \times dt$

Résultats obtenus :



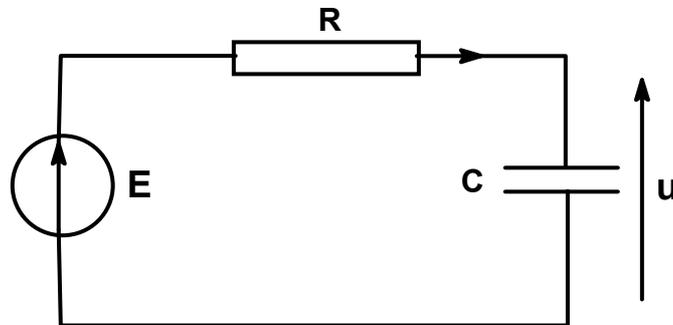
Valeurs optimisées des paramètres :

k/m	0,28 m <sup>-1</sup>
g	9,7 m.s <sup>-2</sup>

**Une autre technique d'exploitation des résultats expérimentaux relatifs à un phénomène décrit par une équation différentielle : l'équation aux différences.**

( D'après R.MAIROT IPR-IA Besançon )

**Exercice Mod8 : charge d'un condensateur**



$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{RC}(E - u)$$

que l'on peut transposer par

$$\frac{u_{n+1} - u_n}{t_{n+1} - t_n} = \frac{1}{RC}(E - u_n) = \frac{1}{\tau}(E - u_n)$$

si  $t_{n+1} - t_n = h$ , on obtient :

$$u_{n+1} - u_n = \frac{h}{\tau}(E - u_n)$$

soit :

$$u_{n+1} = u_n \left( 1 - \frac{h}{\tau} \right) + \frac{h}{\tau} E$$

On peut utiliser cette relation pour modéliser les résultats expérimentaux par :

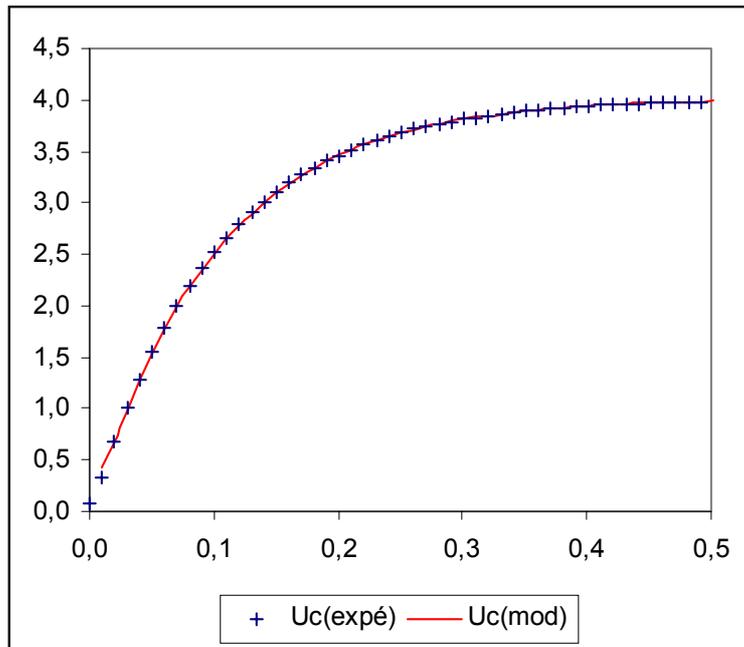
$$u_{n+1} = a \times u_n + (1 - a) \times E$$

en déterminant les valeurs de a et E par minimisation du critère quadratique.

$$s = \sum_{n=1}^{N-1} (u_{n+1}(\text{expé}) - u_{n+1}(\text{mod}))^2$$

Extrait de la feuille de calcul :

	A	B	C
	t	Uc(expé)	Uc(mod)
	s	V	
4	0	0,076	=#N/A
5	0,010	0,336	=a*B4+(1-a)*E
6	0,020	0,684	=a*B5+(1-a)*E
7	0,030	1,002	=a*B6+(1-a)*E



Résultats :

<b>a</b>	<b>9,11E-01</b>
<b>e</b>	<b>4,05E+00</b>