



# SA - EXERCICE 18

## DISCRIMINATION ENTRE MECANISME DISSOCIATIF ET ASSOCIATIF

Vous trouverez ci-dessous tous les fichiers nécessaires pour réaliser par vous même l'étude présentée dans le cours.

Les deux fichiers modèles sont écrits avec une boucle sur le nombre d'expériences , de façon à pouvoir travailler aussi bien avec une seule qu'avec trois (voir si nécessaire [Ex. 17 2.1](#)). Les variables  $y$  sont présentées dans le même ordre. Une boucle sur le nombre de paramètres, en début de `fappel`, empêche les constantes de vitesse de devenir négatives.

[Télécharger \*m\\_dissoc.cpp\*](#)    [Télécharger \*m\\_assoc.cpp\*](#)

### 1 - Traitement d'une expérience unique :

Pour éviter des désagréments, respectez l'ordre des opérations suivantes.

Faites lire en premier par Sa les fichiers de paramètres correspondant à la [figure VI.1](#) :

[Télécharger \*m\\_dissoc\\_1exp.sac\*](#)    [Télécharger \*m\\_assoc\\_1exp.sac\*](#)

Vous remarquerez que ces fichiers, par commodité, comportent le même nombre de variables que les fichiers prévus pour 3 expériences. Les variables supplémentaires ne sont tout simplement pas utilisées et cela ne pose pas de problème.

Puis faites lire le fichier expérimental, en mode *multi* (le bouton *Multi* doit donc être enfoncé), ce qui va cocher automatiquement les bonnes cases *obs* et affecter la valeur correcte à *n\_exp* :

[Télécharger \*ex18\\_1equiv.exp\*](#)

Nous vous recommandons d'adopter systématiquement le mode *multi*, plus pratique, même pour une seule expérience : cela a l'avantage de rassembler dans le fichier expérimental les données elles-mêmes et les numéros des variables correspondantes, et vous manipulerez ainsi un seul type de fichiers.

Bien sûr, vous pouvez modifier les paramètres et observer ce qui se passe, en particulier les concentrations de l'intermédiaire, relancer des optimisations, etc.

Les valeurs très petites ( $10^{-13}$ ) de l'erreur résiduelle n'ont pas de signification particulière en elles-mêmes (somme des carrés de différences de concentrations de l'ordre de  $10^{-5}$ ). Mais leur comparaison d'un modèle à l'autre pour les mêmes données expérimentales est significative.

Pour certaines valeurs de paramètres, il est probable que vous rencontriez des difficultés avec le modèle associatif : temps de calcul devenant anormalement long, optimisation décevante, voire en sens inverse (erreur résiduelle croissante !). On observe quelquefois ce genre de comportement quand les paramètres sont très éloignés de leur optimum, ou quand le modèle n'est pas vraiment correct et ne s'ajuste "qu'en force".

Vous remarquerez que la courbe ajustée passe systématiquement en dessous du point à 168 s (non représenté sur les figures VI.1 et 2). En réalité, ce point est plus haut que le précédent, ce que ne peut évidemment pas réaliser le modèle. Il s'agit vraisemblablement d'erreur expérimentale, ce qui permet d'apprécier le niveau de celle-ci. Ce point pourrait être supprimé sans dommage, mais il a au moins le mérite d'indiquer clairement que la réaction est terminée.

## 2 - Traitement simultané de trois expériences :

Paramètres de la figure VI.2 et 3 :

[Télécharger \*m\\_dissoc\\_3exp.sac\*](#)    [Télécharger \*m\\_assoc\\_3exp.sac\*](#)

Fichier expérimental (mode *multi*) :

[Télécharger \*ex18\\_1et2et3equiv.exp\*](#)

Avec le modèle dissociatif, essayez de diminuer  $k_1$  et  $k_2$ , en conservant leur rapport, puis en réajustant éventuellement. Surveillez la concentration de l'intermédiaire A.

Le tracé des résiduels ne peut pas être concluant ici car il n'y a pas assez de points pour juger si la répartition est aléatoire.

Pour obtenir des diagrammes de sensibilité corrects, vous serez peut-être amenés à augmenter le facteur de déplacement des paramètres, de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  ou  $10^{-2}$ , surtout si vous n'êtes qu'à peu près au minimum.

### Exercice 18bis

Traitement avec AEQS