



SA - EXERCICE 19

REACTION PHOTOCHEMIQUE ET RELAXATION THERMIQUE

[1. Programmation](#)

[2. Ajustement](#)

[3. Ajustement sur la phase d'irradiation seule](#)

1. Programmation

Le problème comportant un nombre relativement important de paramètres, il importe de commencer par en dresser clairement la liste :

p[0] I_0 (fixé par actinométrie indépendante)

p[1] l (trajet optique)

p[2] k_1

p[3] k_2

p[4] ϕ'_1

p[5] ϕ'_2

p[6] ϵ_{C10}^{262} (fixé par l'absorbance à 262 nm et la concentration de C10 initiales)

p[7] ϵ_E^{262}

p[8] ϵ_C^{262}

p[9] ϵ_{C10}^{350} (fixé par l'absorbance à 262 nm et la concentration de C10 initiales)

p[10] ϵ_E^{350}

p[11] ϵ_C^{350}

p[12] $\alpha (= \epsilon_i^{350} / \epsilon'_i ; \epsilon'_i$ désignant le coefficient d'extinction molaire "moyen" sur la plage d'irradiation)

p[13] t_{OFF} (temps de fin d'irradiation)

Seuls les paramètres marqués en rouge devront être ajustés.

[Télécharger c10-dbm.cpp](#)

Les particularités de ce programme sont dans `eqdiff` :

```
1 void eqdiff(Sa_data x, Sa_data *y, Sa_data *dy)
2 {
3     Sa_data abs, F, r1, r2, r3, r4;
4     if (x < p[13]) { // irradiation ON
5         // absorbance totale à la longueur d'onde d'irradiation :
6         // eps' = eps2/p[12] (irradiation polychromatique)
7         abs = p[1]*(p[9]*y[0] + p[10]*y[1] + p[11]*y[2])/p[12];
8         F = 1 - pow(10, - abs);
9         r1 = p[4]*p[0]*F*p[1]*(p[9]/p[12])*y[0]/abs; // C10 hv-> E
10        r2 = p[5]*p[0]*F*p[1]*(p[10]/p[12])*y[1]/abs; // E hv-> C
11    }
12    else { // irradiation OFF
13        r1 = 0;
14        r2 = 0;
15    }
16    r3 = p[2]*y[1]; // E -> C
17    r4 = p[3]*y[2]; // <-
18    dy[0] = - r1; // dC10/dt
19    dy[1] = r1 - r2 - r3 + r4; // dE/dt
20    dy[2] = r2 + r3 - r4; // dC/dt
21 }
```

A la ligne 4, on compare la variable indépendante courante (le temps), `x`, au paramètre `p[13]` choisi pour désigner le temps de fin d'irradiation. Si elle est inférieure, les instructions 7 à 10 sont exécutées. Sinon, `r1` et `r2` sont mis à zéro, lignes 13 et 14.

Nous n'avons pas utilisé la variable `x` de `eqdiff` jusqu'ici, car ce n'est pas nécessaire en général (à cause de [l'autonomie de la réaction chimique](#)), mais elle est toujours disponible dans `eqdiff` puisque faisant partie de ses arguments **obligatoires**. Elle correspond à la variable d'intégration, c'est-à-dire à la variable globale `ind[i]` en général.

Ligne 7, 9 et 10 l'absorbance "moyenne" aux longueurs d'onde d'irradiation est calculée en utilisant les coefficients d'extinction molaire à 350 nm, divisés par un facteur α , que l'on ajustera.

La fonction `fappel` est écrite comme dans les exemples précédents de façon à pouvoir être utilisée avec plusieurs expériences, bien que ce ne soit pas le cas ici. Noter que les coefficients d'extinction molaires utilisés pour calculer les absorbances d'observation, après l'intégration, sont les vrais, et non les coefficients "moyens" comme pour l'absorbance aux longueurs d'onde d'irradiation.

2. Ajustement

[Télécharger c10-dbm_depart.sac](#) [Télécharger c10-dbm_opt.sac](#) [Télécharger c10_dbm.exp](#)

Le fichier *c10-dbm.exp* contient les données expérimentales, absorbances à 262 et 350 nm en fonction du temps (en mode standard), et le fichier *c10-dbm_opt.sac* contient les paramètres optimisés ([figure VI.5](#)).

Le fichier *c10-dbm_depart.sac* est une proposition de paramètres de départ de l'optimisation. Mais vous pouvez évidemment les chercher vous même, par tâtonnement... mais méthodique :

mettez provisoirement $\alpha = 1$;

déterminez d'abord les ordres de grandeur des coefficients d'extinction molaire, de façon à être "dans la figure" ;

cherchez une valeur de φ'_1 qui donne une pente initiale correcte ;

puis une valeur de φ'_2 pour se rapprocher de la forme des courbes dans la partie "irradiation" ;

déterminer enfin k_1 et k_2 pour obtenir la forme de la partie "relaxation", en vous rappelant que celle-ci s'effectue avec une constante apparente égale à $k_1 + k_2$. Noter qu'à chaque étape, il peut être nécessaire de retoucher les paramètres précédemment estimés.

Lorsque vous estimez être suffisamment près des courbes expérimentales, commencez l'optimisation. Lorsque le nombre de paramètres est relativement important comme ici, il est souvent judicieux de procéder progressivement, c'est à dire de ne pas déclarer "ajustables" d'emblée tous les paramètres inconnus. Par exemple, vous pouvez commencer ici par ajuster seulement les coefficients d'extinction molaire. Contrôlez qu'ils restent dans des ordres de grandeur cohérents. Vous pourrez ensuite déclarer ajustable α , puis φ'_1 et φ'_2 , puis enfin k_1 et k_2 , en maintenant toujours les précédents ajustables (il faut qu'ils puissent se réajuster en fonction de l'ajustement des nouveaux).

Lorsque l'optimisation semble aboutie, il peut être utile de la relancer, une ou plusieurs fois, avec un ordre initial des paramètres différent.

Enfin, vérifiez que la solution trouvée est unique en partant de valeurs de départ différentes.

Vous devez obtenir avec cet exemple des diagrammes de sensibilité corrects. Par contre, vous constaterez que les tracés des résiduels révèlent des défauts, des

distorsions, malgré l'apparence d'ajustement excellent que montre la [figure VI.5](#). Ces défauts viennent des approximations effectuées : irradiation polychromatique considérée comme monochromatique, négligence de la photodégradation du BM-DBM dicétone.

La valeur optimisée de α très voisine de 1 est tout à fait fortuite. Bien noter qu'il y a une interdépendance entre ce paramètre, qui fixe l'absorbance aux longueurs d'onde d'irradiation, et les pseudo-rendements quantiques. Aussi, ces derniers ne doivent être considérés qu'associés à α .

Une autre solution aurait été d'affecter un paramètre inconnu supplémentaire pour chaque coefficient d'extinction molaire "moyen". Mais on aboutit alors à une infinité de solutions.

3. Ajustement sur la phase d'irradiation seule

Créez à partir du fichier expérimental un nouveau fichier s'arrêtant à $t = 180$ min, c'est-à-dire ne comportant que la phase d'irradiation.

Essayez maintenant de réajuster l'ensemble des paramètres sur ce nouveau fichier expérimental. Vous allez trouver plusieurs jeux de valeurs donnant un ajustement correct.

Par exemple le fichier suivant contient un tel jeu :

[Télécharger c10-dbm_opt2.sac](#)

Essayez maintenant ce jeu de paramètres (ou l'un de ceux que vous aurez trouvé) sur le fichier expérimental complet (irradiation + relaxation thermique). Vous serez sûrement surpris de constater à quel point un si bon ajustement de la partie irradiation peut se révéler si mauvais sur la partie relaxation !

Examinons ces paramètres pour essayer d'en comprendre plus précisément les défauts :

Paramètres ajustés :

	irradiation + relaxation <i>c10-dbm_opt.sac</i>	irradiation seule <i>c10-dbm_opt2.sac</i>
k_1 / min^{-1}	9.9×10^{-4}	9.2×10^{-3}
k_2 / min^{-1}	6.9×10^{-4}	7.6×10^{-4}
φ'_1	8.8×10^{-3}	9.2×10^{-3}
φ'_2	5.9×10^{-4}	3.1×10^{-4}
$\varepsilon_E^{262} / \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$	250	560
$\varepsilon_C^{262} / \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$	1.85×10^4	1.8×10^4
$\varepsilon_E^{350} / \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$	4.34×10^4	4.5×10^4
$\varepsilon_C^{350} / \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$	9.5×10^3	9.7×10^3
α	1.04	1.18

Les coefficients d'extinction molaire sont sensiblement les mêmes dans les deux jeux, ainsi que α . Les pseudo-rendements quantiques sont relativement proches, mais le rapport φ'_1 / φ'_2 devient presque le double dans le deuxième jeu. La plus grosse différence est sur les constantes de vitesse de la relaxation thermique, toutes deux supérieures dans le deuxième jeu, k_1 étant dix fois plus grande.

Connaissant les bonnes valeurs, nous constatons donc qu'avec ce deuxième jeu, la relaxation thermique est trop rapide, d'une part, et la constante d'équilibre trop grande d'autre part : il se forme beaucoup trop, et beaucoup trop vite, de BM-DBM dicétone. Mais sur la partie irradiation (pendant laquelle la relaxation est bien sûr déjà à l'œuvre) ce défaut est compensé par une production plus rapide de BM-DBM éniol (φ'_1 plus grand) et sa transformation moins rapide en dicétone (φ'_2 plus petit).

Le traitement simultané d'une phase d'irradiation et de relaxation thermique permet, du moins dans ce cas, d'éviter ce défaut, les constantes k_1 et k_2 étant contraintes à ajuster seules (sans le concours de φ'_1 et φ'_2) la partie relaxation.