Informatique tronc commun – TP n° 12
Régression et cinétique chimique

Mercredi 16 mars 2016

1. **Lisez attentivement tout l'énoncé avant de commencer.**
2. Commencez la séance en créant un dossier au nom du TP dans le répertoire dédié à l'informatique de votre compte.
3. Vous ne rendrez pas de compte rendu : l'objectif est d'écrire *vous-même* le plus de programmes (fonctionnels !) possible. Il n'y aura pas de tests automatiques, l'obtention des bonnes courbes sera la garante du bon fonctionnement de votre programme.
4. Ayez toujours un crayon et un papier sous la main. Quand vous réfléchissez à une question, utilisez les !
5. Vous devez être autonome. Ainsi, avant de poser une question à l'enseignant, merci de commencer par :
   — relire l'énoncé du TP (beaucoup de réponses se trouvent dedans) ;
   — relire les passages du cours [1] relatifs à votre problème ;
   — effectuer une recherche dans l'aide disponible sur votre ordinateur (ou sur internet) concernant votre question.

   Il est alors raisonnable d'appeler votre enseignant pour lui demander des explications ou une confirmation !

Cette séance de TP est consacrée à la mise en œuvre de méthodes d'optimisation numérique, principalement la méthode de Newton.

La partie 6 est un supplément et ne sera pas corrigée en TP.

1 Introduction

On s'intéresse ici au problème de régression par moindres carrés, que l'on envisagera dans le cas particulier d'un problème de cinétique chimique.

On souhaite modéliser l'évolution de la concentration d'un réactif, en fonction du temps. On a mesuré, expérimentalement, les données contenues dans la table 1.

On se donne donc une suite de sept mesures de temps $(t_i)_{i=0}^{6}$ ainsi que de sept mesures de concentration $(C_i)_{i=0}^{6}$. L'objectif est de trouver une fonction f telle que les points $f(t_i)$

1. Dans le cas fort improbable où vous ne vous en souviendriez pas.

Temps (s)	0	7	18	27	37	56	102
Concentration (mol.L^{-1})	34,83	32,14	28,47	25,74	23,14	18,54	11,04

Figure 1 – Données expérimentales : concentration du réactif en fonction du temps.

sont proches des C_i. Pour quantifier cela, on considèrera le critère des moindres carrés, ce qui revient à considérer la quantité

$$\mathscr{L}(f) = \frac{1}{7}\sum_{i=0}^{6}(C_i - f(t_i))^2. \tag{MC}$$

Il exite une infinité de fonctions qui annulent cette quantité (penser par exemple à l'interpolation de Lagrange) et qui n'ont aucun rapport avec notre problème. Nous allons donc nous restreindre à des ensembles réduits de fonctions : c'est ce que l'on appellera le *modèle*.

1.1 Modèle cinétique d'ordre 1.

Dans ce modèle, on considère que la concentration vérifie l'équation différentielle

$$C'(t) = -kC(t) \text{ avec } k > 0, \text{ qui admet pour solution } C(t) = C(0)\mathrm{e}^{-kt}.$$

Pour simplifier, on suppose que $C(0) = C_0 = 34,83$ mol.L^{-1}. On considère donc le modèle

$$\mathscr{M}_1 = \left\{ f_k^1 : t \mapsto C_0 e^{-kt} \mid k > 0 \right\}.$$

On cherche donc une fonction dans $\mathscr{M}_1$ minimisant (MC), ce qui revient à chercher un paramètre $k > 0$ minimisant

$$L^1(k) = \frac{1}{7}\sum_{k=0}^{6}\left(C_i - C_0\mathrm{e}^{-kt_i}\right)^2.$$

1.2 Modèle cinétique d'ordre 2.

Dans ce modèle, on considère que la concentration vérifie l'équation différentielle

$$C'(t) = -kC^2(t) \text{ avec } k > 0, \text{ qui admet pour solution } C(t) = \frac{C(0)}{C(0)kt + 1}.$$

Pour simplifier, on suppose que $C(0) = C_0 = 34,83$ mol.L^{-1}. On considère donc le modèle

$$\mathscr{M}_2 = \left\{ f_k^2 : t \mapsto \frac{C_0}{C_0kt + 1} \mid k > 0 \right\}.$$

On cherche donc une fonction dans $\mathscr{M}_2$ minimisant (MC), ce qui revient à chercher un paramètre $k > 0$ minimisant

$$L^2(k) = \frac{1}{7}\sum_{k=0}^{6}\left(C_i - \frac{C_0}{C_0kt_i + 1}\right)^2.$$

2 Rendu graphique.

Q1 Écrire une fonction `trace_fun(xmin,xmax,f,nom_de_fichier)` qui trace la courbe de la fonction `f` de `xmin` à `xmax`, puis sauvegarde le résultat dans le fichier `nom_de_fichier`.

Par exemple, les commandes successives

```
xmin = 0
xmax = 20
f = lambda x : 0.02* x*(x-5)
trace_fun(xmin,xmax,f,'fig_ex_tracefun.png')
```

devront produire (et sauvegarder) un graphique semblable (vous n'essaierez pas dans un premier temps de reproduire les titres, légendes etc.) à `fig_ex_tracefun.png`, que vous trouverez sur le site de la classe.

Q2 Écrire une fonction `trace_ajustement(X,Y,f,nom)` qui trace un nuage de points dont les abscisses sont données dans le vecteur `X` et les ordonnées dans le vecteur `Y`, qui superpose la courbe de la fonction `f` pour des arguments allant de `min(X)` à `max(X)` et qui sauvegarde l'image produite dans le fichier `nom`.

Par exemple, les commandes successives

```
import numpy as np
t = np.array([0, 7, 18, 27, 37, 56, 102])
C = np.array([34.83, 32.14, 28.47, 25.74, 23.14, 18.54, 11.04])
g = lambda x : 34 - 0.2*x
trace_ajustement(t,C,g,'fig_ex_ajustement.png')
```

devront produire (et sauvegarder) un graphique semblable (vous n'essaierez pas dans un premier temps de reproduire les titres, légendes etc.) à `fig_ex_ajustement.png`, que vous trouverez sur le site de la classe.

3 Régression pour le modèle d'ordre 1.

Q3 Représenter L^1 sur un intervalle convenablement choisi. Semble-t-il y avoir un minimum à cette fonction ? Quelle est la régularité de L^1 sur $\mathbb{R}_+^*$?

Q4 Déterminer une fonction dL^1 à laquelle appliquer une méthode de Newton permet d'obtenir le lieu du minimum de L^1.

Q5 Écrire une fonction `newton(f, fp, x0, n)` implémentant la méthode de Newton pour la fonction `f`, ou `fp` est supposée être la dérivée de `f`, à partir du point `x0` et réalisant `n` itérations.

Q6 Appliquer la méthode de Newton pour trouver le minimum de L^1. Converge-t-elle pour toutes les valeurs initiales ? Affecter le résultat à une variable `k1`.

Q7 Représenter les mesures expérimentales superposées à la fonction $f^1_{\mathtt{k1}}$.

4 Régression pour le modèle d'ordre 2.

Q8 Représenter L^2 sur un intervalle convenablement choisi. Semble-t-il y avoir un minimum à cette fonction ? Quelle est la régularité de L^2 sur $\mathbb{R}_+^*$?

Q9 Déterminer une fonction dL^2 à laquelle appliquer une méthode de Newton permet d'obtenir le lieu du minimum de L^2.

Q10 Appliquer la méthode de Newton pour trouver le minimum de L^2. Converge-t-elle pour toutes les valeurs initiales ? Affecter le résultat à une variable `k2`.

Q11 Représenter les mesures expérimentales superposées à la fonction $f^2_{\texttt{k2}}$.

5 Comparaison qualitative des deux modèles.

Q12 Commenter les résultats des deux questions précédentes, ainsi que l'utilisation des méthodes de Newton.

6 Pour aller plus loin : régression linéaire.

La suite est moins guidée : à vous de prendre des initiatives !

Dans le modèle d'ordre 1, on peut remarquer que l'on a $-\log\left(\dfrac{C(t)}{C(0)}\right) = kt$. On a donc ici une relation linéaire entre des données. On peut donc effectuer une *régression linéaire par moindres carrés*, qui consiste à minimiser le critère

$$L^1_{\text{lin}}(k) = \frac{1}{7}\sum_{k=0}^{6}\left(kt_i + \log\left(\frac{C_i}{C(0)}\right)\right)^2.$$

Q13 Montrer qu'il existe un unique paramètre k_1' minimisant L^1_{lin}, puis le déterminer.

Q14 Écrirer une fonction calculant k_1' et tracer la courbe correspondante.

Q15 Comparer cette méthode avec celle utilisée dans la partie 3. Quels sont les avantages de chacune ?