Outils informatiques pour la chimie

Utilisation de Python en chimie :

 

**1) Comment tracer une courbe :**

Pour un tutoriel en vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=d7iKOkLVvEw>

Application :

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Absorbance A | 1.02 | 0.78 | 0.63 | 0.41 | 0.18 |
| temps (en min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |

Tracer A = f(t).

On doit obtenir :



Solution :

import matplotlib.pyplot as plt

import numpy as np

A = np.array([1.02, 0.78, 0.63, 0.41, 0.18]) # valeurs d'absorbance

t = np.array([0, 5, 10, 15, 20]) # valeurs de t

# Affichage graphique :

plt.figure(1)

plt.title('Tracé de A en fonction du temps ')

plt.xlabel('temps (en min)')

plt.ylabel('A')

plt.xlim(-1, 1.1\*np.max(t)),

plt.ylim(0,1.1\*np.max(A))

plt.plot(t, A,'r+', label='points expérimentaux')

plt.grid(linestyle="-.")

plt.legend()

plt.show()

**2) Comment réaliser une régression linéaire :**

Pour un tutoriel en vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=4cNWBBOEck0>

Si le nuage de points est modélisable par une fonction polynomiale, on peut utiliser la fonction **np.polyfit( x , y , deg)** de la bibliothèque numpy as np.

Modélisons maintenant la courbe obtenue par une droite (polynôme de degré 1) et affichons les coefficients (modele[0] correspond au coefficient directeur et modele[1] correspond à l’ordonnée à l’origine) :

Modele = np.polyfit(X, Y, 1)
print(modele[0], modele[1])

Créons l’équation de la droite modélisée grâce à ces coefficients :

modele1 = ("Y = "+ format(modele[0])+"x X +"+ format(modele[1])) # on fabrique l'équation de la droite de régression

Affichons maintenant les points expérimentaux et la droite modélisée sur le même graphique :

plt.plot(X, Y,'r+', label='points expérimentaux')

plt.plot(X,np.polyval(modele,X),color='green',label=modele1)

Application :

Reprendre les données (A, t) précédentes et réaliser la régression linéaire.

On doit obtenir :



Solution :

import matplotlib.pyplot as plt

import numpy as np

A = np.array([1.02, 0.78, 0.63, 0.41, 0.18]) # valeurs d'absorbance

t = np.array([0, 5, 10, 15, 20]) # valeurs de t

# Régression linéaire :

p1 = np.polyfit(t, A, 1) #Régression linéaire de A en fonction de t

modele1=("A = "+ format(p1[0], "#.3e")+"x t +"+ format(p1[1], "#.3g")) # on fabrique l'équation de la droite de régression

# Affichage graphique :

plt.figure(1)

plt.plot(t, A,'r+', label='points expérimentaux')

plt.plot(t,np.polyval(p1,t),color='green',label=modele1)

plt.title('Tracé de A en fonction du temps ')

plt.xlabel('temps (en min)')

plt.ylabel('A')

plt.xlim(-1, 1.1\*np.max(t)),

plt.ylim(0,1.1\*np.max(A))

plt.grid(linestyle="-.")

plt.legend()

plt.show()

**3) Comment ajouter les barres d’incertitude dans une régression linéaire**

Pour un tutoriel en vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=4cNWBBOEck0> vers 10 ’.

Il faut utiliser plt.errorbar, après avoir défini l’incertitude associée à chaque mesure en ordonnée.

plt.errorbar(X, Y, yerr = u\_Y, fmt='.r')

Application :

Reprendre la régression linéaire précédente et ajouter les barres d’incertitude.

On choisira ici u(A) = 0,05. Peut-on valider que les points expérimentaux sont alignés ?

Pour l’incertitude sur A, on n’est pas obligé de choisir une constante, ça peut aussi être un pourcentage, par exemple u(A) = 2/100\*A. Réessayez. Quelle différence constatez-vous ?

On doit obtenir : 

Solution :

import matplotlib.pyplot as plt

import numpy as np

A = np.array([1.02, 0.78, 0.63, 0.41, 0.18]) # valeurs d'absorbance

t = np.array([0, 5, 10, 15, 20]) # valeurs de t

u\_A = 0.05 # incertitude - type par rapport à l'absorbance

# Régression linéaire :

p1 = np.polyfit(t, A, 1) #Régression linéaire de A en fonction de t

modele1=("A = "+ format(p1[0], "#.3e")+"x t +"+ format(p1[1], "#.3g")) # on fabrique l'équation de la droite de régression

# Affichage graphique :

plt.figure(1)

plt.plot(t, A,'r+', label='points expérimentaux')

plt.plot(t,np.polyval(p1,t),color='green',label=modele1)

plt.errorbar(t, A, yerr=u\_A, fmt='.r')

plt.title('Tracé de A en fonction du temps ')

plt.xlabel('temps (en min)')

plt.ylabel('A')

plt.xlim(-1, 1.1\*np.max(t)),

plt.ylim(0,1.1\*np.max(A))

plt.grid(linestyle="-.")

plt.legend()

plt.show()

**4) Comment tracer les résidus normalisés pour valider ou non un modèle linéaire**

Pour s'assurer efficacement que la droite de régression passe par les barres d'incertitude, on peut tracer :

* les résidus avec les barres d'incertitude : il faut pour cela calculer l’écart entre les points expérimentaux et la droite de régression. On obtient :
* 
* les résidus normalisés directement : il faut pour cela diviser les résidus obtenus ci-dessus par l’incertitude u(A). On obtient :



Notre critère de décision est le dépassement, en valeur absolue, de la valeur 2 pour l'écart normalisé. Que conclurait-on pour ce nuage de résidus normalisés ?

Solution :

import matplotlib.pyplot as plt

import numpy as np

A = np.array([1.02, 0.78, 0.63, 0.41, 0.18]) # valeurs d'absorbance

t = np.array([0, 5, 10, 15, 20]) # valeurs de t

u\_A = 0.05 # incertitude - type par rapport à l'absorbance

# Régression linéaire :

p1 = np.polyfit(t, A, 1) #Régression linéaire de A en fonction de t

modele1=("A = "+ format(p1[0], "#.3e")+"x t +"+ format(p1[1], "#.3g")) # on fabrique l'équation de la droite de régression

# Affichage graphique :

plt.figure(1)

plt.plot(t, A,'r+', label='points expérimentaux')

plt.plot(t,np.polyval(p1,t),color='green',label=modele1)

plt.errorbar(t, A, yerr=u\_A, fmt='.r')

plt.title('Tracé de A en fonction du temps ')

plt.xlabel('temps (en min)')

plt.ylabel('A')

plt.xlim(-1, 1.1\*np.max(t)),

plt.ylim(0,1.1\*np.max(A))

plt.grid(linestyle="-.")

plt.legend()

plt.show()

#Tracé des résidus

plt.figure(2)

plt.title("Résidus")

plt.ylabel('A - modèle affine')

plt.xlabel('temps en (min)')

plt.errorbar(t,A-np.polyval(p1,t), yerr = u\_A, fmt = 'ro',label="Résidus")

plt.plot((np.min(t), np.max(t)), (0, 0) )

plt.grid(linestyle="-.")

plt.legend()

plt.show()

# Tracé des résidus normalisés z

plt.figure(3)

plt.title('Résidus normalisés')

z = (A-np.polyval(p1,t))/(u\_A)

plt.plot(t, z,'bo')

plt.xlabel('temps en (min)')

plt.ylabel('Résidus normalisés de A' )

plt.plot((np.min(t), np.max(t)), (0, 0) )

plt.ylim(-2,2)

plt.grid(linestyle="-.")

plt.show()

**5) Comment simuler de multiples valeurs avec la méthode de Monte-Carlo**

Pour un tutoriel en vidéo sur les tirages aléatoires et le tracé d’histogrammes :

<https://www.youtube.com/watch?v=dK1XqloyGNU>

Pour un tutoriel en vidéo expliquant comment utiliser une simulation de Monte-Carlo dans le cadre d’une régression linéaire : <https://www.youtube.com/watch?v=ilN6HwNkeu0>

Il faut importer la bibliothèque numpy.random

Il existe différentes sortes de distribution

* rectangulaire : chaque valeur de l’intervalle a autant de chance d’être sélectionné. On utilise la commande numpy.random.uniform(borne\_inf , borne\_sup).

C’est le cas des burettes.

* triangulaire : la valeur centrale est plus probable que les valeurs latérales de l'intervalle. On utilise la commande numpy.random.triangular(borne\_inf , centre , borne\_sup). C’est le cas des fioles jaugées, des pipettes jaugées deux traits.
* normale (gaussienne) : si l’incertitude-type sur la grandeur est fournie/connue, ce qui est rare. On utilise la commande numpy.random.normal(valeur centrale, incertitude-type)

Application :

Reprendre la régression linéaire précédente avec les barres d’incertitude.
Réaliser 100 000 tirages de lots de valeurs de A +/- u(A)

et calculer le coefficients directeur moyen, l’ordonnée à l’origine moyenne, ainsi que les incertitudes associées.

On choisira une distribution rectangulaire.

On doit obtenir :



Solution :

import matplotlib.pyplot as plt

import numpy as np

import numpy.random as rd

A = np.array([1.02, 0.78, 0.63, 0.41, 0.18]) # valeurs d'absorbance

t = np.array([0, 5, 10, 15, 20]) # valeurs de t

u\_A = 0.05 # incertitude - type par rapport à l'absorbance

# Régression linéaire :

N\_MC = 100000 #Nombres de simulations

a = [] #Liste vide de coefficient directeur

b = [] #Liste vide d'ordonnée à l'origine

for i in range (0, N\_MC):

 A\_MC = A + rd.uniform(-u\_A, u\_A,len(A)) #Tirage de 5 valeurs de A

 p1 = np.polyfit(t, A\_MC, 1) #Régression linéaire de A en fonction de t

 a.append(p1[0]) # ajout du coefficient directeur trouvé pour ces 5 points dans la liste a

 b.append(p1[1]) # ajout de l'ordonnée à l'origine trouvée pour ces 5 points dans la liste b

a\_moy = np.mean(a) #Calcul du coefficient directeur moyen

u\_a = np.std(a) #Calcul de l'incertitude type sur le coefficient directeur

b\_moy = np.mean(b)

u\_b = np.std(b)

modele1=("A = "+ format(a\_moy, "#.3e")+"x t +"+ format(b\_moy, "#.4g")) # on fabrique l'équation de la droite de régression moyenne

# Affichage graphique :

plt.figure(1)

plt.plot(t, A,'r+', label='points expérimentaux')

plt.plot(t,np.polyval(p1,t),color='green',label=modele1)

plt.errorbar(t, A, yerr=u\_A, fmt='.r')

plt.title('Tracé de A en fonction du temps ')

plt.xlabel('temps (en min)')

plt.ylabel('A')

plt.xlim(-1, 1.1\*np.max(t)),

plt.ylim(0,1.1\*np.max(A))

plt.text(0,0.4,'Droite Monte Carlo A = a\*t+b') # ça permet de positionner le texte où on veut

plt.text(0,0.35,'a = '+'{:.4}'.format(a\_moy))

plt.text(0,0.3,'b = '+'{:.4}'.format(b\_moy)

plt.text(0,0.25,'u(a) = '+'{:.2}'.format(u\_a))

plt.text(0,0.2,'u(b) = '+'{:.2}'.format(u\_b))

plt.grid(linestyle="-.")

plt.legend()

plt.show()

**7) Comment résoudre une équation simple par la méthode de dichotomie**

La méthode de recherche par dichotomie permet d'approcher la solution d'une fonction f(x)=0.

## Principe de la méthode

Soit deux valeurs a et b et la fonction f continue sur l'intervalle [a,b].

L'encadrement par a et b est tel que f(a) et f(b) sont de signes opposés. On recherche dans cet intervalle la ou les valeurs de x telles que f(x) = 0. Pour trouver la solution, on divise l'intervalle en deux parties égales avec comme milieu m = (a+b)/2. Si f(a)×f(m) > 0, la solution se trouve alors dans l'encadrement [m,b] sinon elle se trouve dans l'encadrement [a,m]. On réitère alors la recherche dans le nouvel encadrement jusqu'à ce que a−b soit inférieur à la précision voulue.



Code associé pour utiliser la dichotomie :

def dichotomie(f, a, b, epsilon):

 try:

 if f(a)\*f(b) > 0: # On vérifie l'encadrement de la fonction

 raise Exception("Mauvais choix de a ou b.")

 else:

 m = (a + b)/2.

 while abs(a - b) > epsilon:

 if f(m) == 0.:

 return m

 elif f(a)\*f(m) > 0:

 a = m

 else:

 b = m

 m = (a + b)/2

 return m

 except:

 print("Mauvais choix de l'encadrement")

 return 0

Il reste désormais à définir la fonction f en question et à résoudre l’équation.

Application :

Soit la réaction d’estérification suivante pour laquelle K° = 2,5 à 298 K.

CH3COOH(l) + CH3CH2OH(l) = CH3COOCH2CH3(l) + H2O(l)

Etat initial : 3 2 1 0 en moles

Tous les constituants ont pour activité ai = xi.

Déterminer la valeur de l’avancement molaire à l’équilibre ξéq à l’aide de la méthode de la dichotomie.

Solution :

Il faut déjà établir l’équation à résoudre pour trouver la valeur deξéq :

 CH3COOH(l) + CH3CH2OH(l) = CH3COOCH2CH3(l) + H2O(l)

Etat initial : 3 2 1 0 en moles

Etat d’équilibre : 3 - ξéq 2 - ξéq 1 + ξéq ξéq

A l’équilibre, on a la relation de Guldberg-Waage qui est vérifiée :



Soit 

On la réécrit sous la forme f(ξéq) = 0 :



On peut désormais coder :

import numpy as np

K = 2.5 # valeur de K° à 298 K

#dans la suite, je nomme ksi avec la lettre x

def f(x):

 return K\*(3-x)\*(2-x)-(1+x)\*x

a = 0 # valeur minimale de x

b = 2 # valeur maximale de x

precision = 0.001

#programme de dichotomie pour trouver x

def dichot(f,a,b,precision) :

 try:

 if f(a)\*f(b) > 0: # On vérifie l'encadrement de la fonction

 raise Exception("Mauvais choix de a ou b.")

 else:

 m = (a + b)/2

 while abs(a - b) > precision:

 if f(m) == 0.:

 return m

 elif f(a)\*f(m) > 0:

 a = m

 else:

 b = m

 m = (a + b)/2

 return m

 except:

 print("Mauvais choix de l'encadrement")

 return 0

x1 = dichot(f, 0, 2, 0.001)

print("La valeur de ksi est:", x1,"mol")

On trouve 1,29 mol.

Alternative proposée par un collègue utilisant la fonction bisect (qui évite de taper soi-même le programme sur la dichotomie) :

[https://jlamerenx.fr/wp-content/uploads/2020/11/R%c3%a9solution\_dune\_%c3%a9quation\_%c3%a0\_une\_inconnue.html](https://jlamerenx.fr/wp-content/uploads/2020/11/R%C3%A9solution_dune_%C3%A9quation_%C3%A0_une_inconnue.html)

**8) Comment résoudre un système d’équation différentielle par la méthode d’Euler**

Pour un tutoriel en vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=-d7qrNkPDtQ>

On va commencer avec un exemple simple où il y a une seule équation différentielle.

**Exemple :**

Soit un mécanisme réactionnel constitué d’un seul acte élémentaire :

* A🡪B de constante de vitesse k1

Données : k1 = 2 h-1 ; [A]0 = 1 mol.L-1 et [B]0 = 0 mol.L-1

**Etablissement de l’équation différentielle :**

**Code associé : avec un pas de 0,1 h**

import matplotlib.pyplot as plt

import numpy as np

k1 = 2 #h-1

t\_i = 0 #h

t\_f = 10 #h

A0 = 1 #mol/L

def F1(A,t):

 return -k1\*A

def euler(F, A0, dt, t\_f):

 ts = [0] #initialisation de t

 As = [A0] #initialisation de A

 while ts[-1] < t\_f:

 t = ts[-1] + dt

 A = As[-1] + F(As[-1], ts[-1])\*dt

 ts.append(t)

 As.append(A)

 return ts, As

#Appel de la fonction Euler et utilisation :

lt, lA = euler(F1,1,0.1,10)

plt.plot(lt,lA)

plt.xlabel('temps (en h)')

plt.ylabel('concentration de A en mol/L')

plt.title('[A] = f(t) avec un pas de 0,1h')

plt.xlim(-1, 10),

plt.ylim(0,1.2)

plt.grid(linestyle="-.")

plt.show()







Que concluez-vous sur le choix du pas ?

**Autre exemple avec un système d’équations différentielles :**

Soit un mécanisme réactionnel constitué de deux réactions successives :

* A🡪B de constante de vitesse k1
* B🡪C de constante de vitesse k2.

Données : k1 = 2 h-1 ; k2 = 0,4 h-1 et [A]0 = 1 mol.L-1 et [B]0 = [C]0 = 0 mol.L-1

Application :

Etablir le système de trois équations différentielles vérifiées par [A], [B] et [C].

Résoudre ce système à l’aide de la méthode d’Euler sur une durée de 10h.

Solution :

**Etablissement du système d’équations différentielles :**

**Code associé :**

# 1) Recherche des bibliothèques

import matplotlib.pyplot as plt

import numpy as np

# 2) Saisie des données

k1 = 2 #h-1

k2 = 0.4 #h-1

a0, b0, c0 = 1,0,0 #mol.L-1

# 3) Définition du système d'équations différentielles

t\_i = 0 #h

t\_f = 10 #h

h=0.01

n = int((t\_f-t\_i)/h)

# Définition de F telle que dY/dt = F(Y)

def F(Y):

 return np.array([-k1\*Y[0],k1\*Y[0] - k2\*Y[1], k2\*Y[1]])

# Initialisation de YY tableau à 3 lignes et n colonnes (3,n)

YY = np.zeros((3,n))

# Initialisation des temps

T = np.zeros(n)

# Calcul de YY et de T

YY[:,0]=[a0,0,0] #fixe la valeur a0 au premier élément de la liste associée à A

T[0]=t\_i

for i in range(n-1):

 YY[:,i+1] = YY[:,i]+h\*F(YY[:,i])

 T[i+1]=T[i]+h

# 4) Tracé des courbes

plt.plot(T,YY[0],'k')

plt.plot(T,YY[1],'r',linestyle='--')

plt.plot(T,YY[2],'b',linestyle='-')

plt.grid()

plt.legend(["[A]","[B]","[C]"])

plt.xlabel('t en h')

plt.ylabel('[] en mol.L-1')

plt.show()

Alternative proposée par un collègue :

[https://jlamerenx.fr/wp-content/uploads/2020/11/BCPST1\_Cin%c3%a9tique\_microscopique.html](https://jlamerenx.fr/wp-content/uploads/2020/11/BCPST1_Cin%C3%A9tique_microscopique.html)