

feuille-exercices-2

October 10, 2023

1 Exercice - Systèmes lineaires

1.1 Comparaison des temps d'exécution de différentes méthodes

On cherche à comparer les temps d'exécution des méthodes numériques d'inversion matricielle, de pivot de Gauss, et de Gauss-Seidel, sur des exemples de grands systèmes linéaires. On considère ainsi pour $n \in \mathbb{N}$ le système linéaire

$$(*) \quad M_n x_n = b_n$$

avec $M_n \in \mathbb{R}^{n \times n}$ et $b_n \in \mathbb{R}^n$ donnés par

$$M_n = \begin{pmatrix} 2n & 1 & \cdot & (1) \\ 1 & 2n & \cdot & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ (1) & \cdot & 1 & 2n \end{pmatrix}, \quad b_n = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ \cdot \\ n \end{pmatrix}$$

1. Générer numériquement les matrices M_{10} , M_{100} et M_{1000} , et les vecteurs b_{10} , b_{100} et b_{1000} .

La première méthode pour résoudre (*) est de calculer $M_n^{-1}b_n$. Pour afficher le temps d'exécution du code d'une cellule en Jupyter Lab, on peut utiliser `%time`. C'est ce qu'on a fait ci-dessous pour l'exemple de $n = 3$.

```
[3]: %time
import numpy as np
M3=np.array([[6,1,1],[1,6,1],[1,1,6]])
b3=np.array([1,2,3])
np.linalg.inv(M3)@b3
```

CPU times: user 3 μ s, sys: 1e+03 ns, total: 4 μ s

Wall time: 8.82 μ s

```
[3]: array([0.05, 0.25, 0.45])
```

2. Calculer numériquement $M_n^{-1}b_n$ de la même manière, et en affichant le temps d'exécution, pour $n = 10$, $n = 100$ et $n = 1000$.

Une autre méthode pour résoudre (*) consiste à utiliser la méthode du pivot. C'est ce qui est implémenté par la fonction `sol_pivot(A,b)` de la feuille de TP linéaire 1 dont vous pouvez copier-coller les codes.

3. Calculer numériquement la solution de (*) par la méthode du pivot, et en affichant le temps d'exécution, pour $n = 10$, $n = 100$ et $n = 1000$.

On peut également utiliser la méthode de Gauss-Seidel pour résoudre (*). Cet algorithme est implémenté par la fonction `gaussseidel(A,b,e)` dans la feuille de TP linéaire 2, dont vous pouvez à nouveau copier-coller les codes.

4. Calculer numériquement la solution de (*) par la méthode de Gauss-Seidel, et en affichant le temps d'exécution, pour $n = 10$, $n = 100$ et $n = 1000$.

5. D'après vos simulations numériques, quelle est la méthode la plus rapide ?

6. Rappelez, sans démonstration, les estimations des temps d'exécution $O(n^\alpha)$ (avec α à préciser) des trois méthodes précédentes pour la résolution de systèmes linéaires de tailles n . Est-ce en accord avec votre réponse à la question précédente ?

2 Exercice - Systèmes non linéaires

2.1 Le mélange gazeux H₂/O₂/H₂O

On considère un mélange gazeux dont les éléments sont du dihydrogène H₂, du dioxygène O₂, et de l'eau H₂O. Il y a 3 espèces chimiques, constituées des 2 éléments que sont l'hydrogène (élément 0) et l'oxygène (élément 1). Après réaction chimique, ce mélange à température T et pression p fixées peut se trouver à l'équilibre thermodynamique. Une mole de l'espèce k est la quantité de matière correspondant à un nombre de molécules de cette espèce égal au nombre d'Avogadro. On note N_0 le nombre de moles d'H₂, N_1 celui de O₂, et N_2 celui de H₂O, ce que l'on écrit sous forme vectorielle $\mathbf{N} = (N_0, N_1, N_2)^T \in \mathbb{R}^3$. Le nombre total de moles de toutes les espèces est noté $N = \sum_{k=0}^2 N_k$. Dans cet exercice, on va déterminer numériquement les inconnues N_k à l'équilibre chimique. Le nombre d'atomes de l'élément numéro j dans une molécule de l'espèce k sera noté $E_{k,j}$. On appelle la matrice $E = (E_{k,j})$ la matrice des éléments. C'est une matrice réelle 3×2 . Les éléments de cette matrice sont des entiers positifs ou nuls donnés.

Le nombre de moles d'atome j dans le mélange est noté

$$(1) \quad N_j^e = \sum_{k=0}^2 E_{k,j} N_k.$$

On regroupe également ces valeurs en le vecteur $\mathbf{N}^e = (N_0^e, N_1^e) \in \mathbb{R}^2$. On considère un système fermé, donc le nombre de moles de chaque type d'atomes se conserve au cours de la réaction. Ceci signifie que le vecteur \mathbf{N}^e est une donnée du problème. On a ainsi $\mathbf{N}^e = E^T \mathbf{N}^0$, où \mathbf{N}^0 désigne la composition initiale. Le vecteur des nombres de moles \mathbf{N} est donc soumis à 2 contraintes d'égalité, linéaires, indépendantes et qui s'écrivent

$$(2) \quad E^T \mathbf{N} = \mathbf{N}^e.$$

2.2 Région de faisabilité du mélange

Nous allons maintenant trouver des bornes supérieures et inférieures sur les nombres de moles N_k et identifier la région de faisabilité qui correspond à des compositions réalisables sous les contraintes (2).

La première condition pour qu'un mélange soit possible, due à (2), est que :

$$\mathbf{N} \in \mathcal{S}, \quad \mathcal{S} = \{\mathbf{N} \in \mathbb{R}^3 \text{ tel que } E^T \mathbf{N} = \mathbf{N}^e\}.$$

L'ensemble \mathcal{S} est un sous-espace affine de \mathbb{R}^3 appelé espace de faisabilité.

La seconde condition pour qu'un mélange soit possible est que les nombres de moles N_k ne peuvent pas être négatifs et donc $N_k \geq 0$. En outre, en supposant que tous les atomes d'un élément j se retrouvent sous la forme d'une espèce k , on obtient une borne supérieure pour N_k , notée N_k^{sup} , qui dépend des nombres d'atomes introduits au départ, selon

$$N_k^{sup} = \min_{0 \leq j \leq 1} \left(\frac{N_j^e}{E_{k,j}} \right).$$

Les nombres de moles N_k de chaque espèce sont donc bornés par

$$0 \leq N_k \leq N_k^{sup} \quad \forall k \in [0, 2].$$

Un vecteur de contrainte \mathbf{N}^e étant donné, la région de faisabilité \mathcal{F} est définie selon

$$(3) \quad \begin{aligned} \mathcal{F} &= \{\mathbf{N} \in \mathbb{R}^3 \text{ tel que } E^T \mathbf{N} = \mathbf{N}^e \text{ et } 0 \leq N_k \leq N_k^{sup} \quad \forall k \in [0, 2]\} \\ &= \mathcal{S} \cap \{\mathbf{N} \in \mathbb{R}^3 \text{ tel que } 0 \leq N_k \leq N_k^{sup} \quad \forall k \in [0, 2]\}. \end{aligned}$$

On suppose que la composition initiale du mélange est

$$N^0 = (N_1^0, N_2^0, N_3^0) = (2, 1, 0).$$

1. Définir \mathbf{E} qui est la matrice E des éléments du mélange $H_2/O_2/H_2O$. Déterminer numériquement, en vous aidant de `scipy.linalg.null_space`, une base du noyau de sa matrice transposée E^T . En déduire que la région de faisabilité \mathcal{F} définie par (3) se paramètre sous la forme

$$\mathcal{F} = \left\{ N = (2 - 2\xi, 1 - \xi, 2\xi), \text{ avec } 0 \leq \xi \leq 1 \right\}.$$

Par la question 1., la composition du mélange peut donc s'écrire

$$(4) \quad \mathbf{N} = \mathbf{N}_0 + \xi \mathbf{V}$$

où $\mathbf{V} = (-2, -1, 2)$. Le vecteur \mathbf{V} est appelé vecteur stœchiométrique. La relation $E^T \mathbf{V} = 0$ introduit naturellement la notion de réaction chimique, car on peut l'écrire formellement $-2 \cdot H_2 - 1 \cdot O_2 + 2 \cdot H_2O = 0$.

2. Définir une fonction $\mathbb{N}(\xi)$ qui prend en entrée un indice un nombre $\xi \in [0, 1]$, et renvoie le vecteur $\mathbf{N} = (2 - 2\xi, 1 - \xi, 2\xi)$.

2.3 Équilibre thermodynamique

À pression p et température T fixées, l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) G de la composition chimique est :

$$(5) \quad G = \sum_{k=0}^2 N_k \left(g_k + \ln N_k - \ln \left(\sum_{j=0}^2 N_j \right) \right)$$

où g_k est une constante à p et T fixées appelée enthalpie libre molaire de l'espèce k . Le mélange est à l'équilibre, représenté par un vecteur \mathbf{N}^* , lorsque cette configuration est celle qui réalise le minimum de la fonction G , dans la région de faisabilité (3).

On admet le résultat suivant :

Proposition [Existence, unicité, et caractérisation de l'état d'équilibre]: Il existe un unique état d'équilibre \mathbf{N}^* tel que:

$$G(\mathbf{N}^*) = \min_{\mathbf{N} \in \mathcal{F}} G(\mathbf{N}).$$

De plus, c'est le seul élément de \mathcal{F} tel que:

$$(6) \quad \frac{\partial}{\partial \mathbf{V}} G(\mathbf{N}^*) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{G(\mathbf{N}^* + h\mathbf{V}) - G(\mathbf{N}^*)}{h} = 0.$$

Pour une pression p fixée à 1 atmosphère, on donne ci-dessous les valeurs numériques des enthalpies libres molaires des espèces (les g_k qui interviennent dans la relation (5)). Le point $.$ désigne la notation décimale (par exemple $1/10 = 0.1$). On note g , la matrice de ces enthalpies libres molaires. L'indice des colonnes (variant de 0 à 3) est relatif aux températures T , valant respectivement $T_1 = 1500$, $T_2 = 2000$, $T_3 = 3000$ et $T_4 = 4000$ K. L'indice des lignes est relatif aux numéros des espèces, variant de 0 à 2 dans l'ordre H_2 , O_2 , H_2O .

$$g = \begin{pmatrix} -18.59 & -19.46 & -20.83 & -21.89 \\ -27.77 & -28.75 & -30.27 & -31.44 \\ -45.66 & -42 & -39.07 & -38.17 \end{pmatrix}$$

3. Définir la matrice g des enthalpies libres molaires pour les espèces H_2 , O_2 et H_2O , pour les températures $T_1 = 1500$, $T_2 = 2000$, $T_3 = 3000$ et $T_4 = 4000$ K.

4. Définir une fonction $\text{Gibbs}(j, \mathbf{N})$ qui prend en entrée un indice $j \in \{0, 1, 2, 3\}$, et un vecteur $\mathbf{N} = (N_0, N_1, N_2) \in \mathbb{R}_+^3$ de nombres de moles des espèces, et renvoie la valeur de l'énergie de Gibbs correspondante à température T_j .

5. Montrer à la main que la k -ième composante du gradient de G , obtenue en différentiant l'équation (5), vaut

$$(9) \quad \frac{\partial G}{\partial N_k}(\mathbf{N}) = g_k + \ln N_k - \ln \left(\sum_{j=0}^2 N_j \right).$$

Définir une fonction $\text{nablaNGibbs}(j, \mathbf{N})$ qui prend en entrée un indice $j \in \{0, 1, 2, 3\}$, et un vecteur $\mathbf{N} \in (0, \infty)^3$, et renvoie $\nabla_{\mathbf{N}} G(\mathbf{N}) = \left(\frac{\partial G}{\partial N_0}(\mathbf{N}), \frac{\partial G}{\partial N_1}(\mathbf{N}), \frac{\partial G}{\partial N_2}(\mathbf{N}) \right)$ la valeur du vecteur gradient par rapport aux variables N_0, N_1, N_2 de la fonction de Gibbs, évalué en \mathbf{N} pour la température T_j .

6. Montrer à la main que la matrice Hessienne de la fonction de Gibbs satisfait, pour tous $i, j \in [1, \dots, n_s]$:

$$(10) \quad \frac{\partial^2 G}{\partial N_i \partial N_j}(\mathbf{N}) = \frac{\delta_{ij}}{N_j} - \frac{1}{\sum_{k=1}^{n_s} N_k}$$

où l'on a utilisé la notation du delta de Kronecker : $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$.

Définir la fonction $\text{HessNGibbs}(j, \mathbf{N})$ qui prend en entrée un indice $j \in \{0, 1, 2, 3\}$, et un vecteur $\mathbf{N} \in (0, \infty)^3$, et renvoie $\text{Hess}_G(\mathbf{N}) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_i \partial N_j}(\mathbf{N}) \right)_{0 \leq i, j \leq 2}$ la matrice Hessienne par rapport aux variables N_0, N_1, N_2 de la fonction de Gibbs, évalué en \mathbf{N} pour la température T_j .

2.4 Analyse du mélange

7. On note pour simplifier $G(T_j, \xi) = G(T_j, (2 - 2\xi, 1 - \xi, 2\xi))$ la valeur de l'énergie de Gibbs G pour les nombres de moles $\mathbf{N} = (2 - 2\xi, 1 - \xi, 2\xi)$ pour la température T_j . Définir une fonction `Gibbs_2(j, xi)` qui prend en entrée un indice $j \in \{0, 1, 2, 3\}$ et un nombre $\xi \in [0, 1]$ et renvoie $G(T_j, \xi)$. (Vous pouvez faire appel aux fonctions `N` et `Gibbs` des questions 2. et 4.)

8. Définir la fonction `nablaxiGibbs_2(j, xi)` qui prend en entrée un indice $j \in \{0, 1, 2, 3\}$, un nombre $\xi \in (0, 1)$, et renvoie $\frac{\partial}{\partial \xi} G(T_j, \xi)$, c'est-à-dire la valeur de la dérivée partielle par rapport à la variable ξ de la fonction $\xi \mapsto G(T_j, \xi)$. (Vous pouvez faire appel aux fonctions `N` et `NablaNGibbs` des questions 2. et 5. , mais attention à bien utiliser la formule de différentiation de la composition de deux fonctions)

9. Tracer les fonctions $\xi \mapsto \frac{\partial}{\partial \xi} G(T_j, \xi)$ pour chaque entier $0 \leq j \leq 3$ sur l'intervalle $[0.001, 0.999]$. Dédurre de cette représentation graphique, approximativement, où se trouve le nombre $\xi^* \in (0, 1)$ tel que $\frac{\partial G}{\partial \xi}(T_j, \xi^*) = 0$, pour $j = 0, 1, 2, 3$.

10. Définir la fonction `HessxiGibbs_2(i, xi)` qui prend en entrée un indice $j \in \{0, 1, 2, 3\}$ et un nombre $\xi \in (0, 1)$, et renvoie la valeur de $\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} G(T_j, \xi)$, c'est-à-dire la dérivée partielle seconde par rapport à la variable ξ de la fonction $\xi \mapsto G(T_j, \xi)$. (Vous pouvez faire appel aux fonctions `N` et `HessNGibbs` des questions 2. et 6. , mais attention à bien utiliser la formule de différentiation de la composition de deux fonctions)

11. Écrire une fonction `NR_2(j, xi0, e)` qui prend en entrée un indice $j \in \{0, 1, 3, 4\}$, une donnée initiale $0 < \xi_0 < 1$ et une erreur ε et renvoie le vecteur $\mathbf{N}^* = (2 - 2\xi^*, 1 - \xi^*, 2\xi^*)$ qui résout l'équation $\frac{\partial}{\partial \xi} G(T_j, \xi^*) = 0$ pour chaque température T_j ci-dessus par la méthode de Newton-Raphson pour la donnée initiale ξ_0 et pour une erreur d'au plus ε .

Vous pouvez choisir pour répondre à cette question soit d'utiliser la routine `scipy.optimize.newton` ou bien de coder vous même l'algorithme de Newton-Raphson. Dans l'idéal, pour bien réviser, assurez-vous que vous savez faire les deux.

12. Interpréter votre résultat.