

THESIS / THÈSE

MASTER EN SCIENCES MATHÉMATIQUES

Modélisation, analyse et stabilisation de la réaction de Belousov-Zhabotinskii

CARBONNELLE, Julie

Award date:
2014

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



UNIVERSITE DE NAMUR

Faculté des Sciences

Modélisation, analyse et stabilisation de la réaction de Belousov-Zhabotinskii

**Mémoire présenté pour l'obtention
du grade académique de master en sciences mathématiques à finalité spécialisée**

Julie CARBONNELLE

promoteur : Joseph WINKIN

Juin 2014

Modélisation, analyse et stabilisation de la réaction de Belousov-Zhabotinskii

Résumé :

Ce travail a pour objectif de modéliser, analyser et stabiliser la réaction de Belousov-Zhabotinskii. Dans un premier temps, on présente la réaction à l'aide du modèle FKN. Nous examinons la cinétique chimique sous-jacente des réactions afin de conserver uniquement les réactions les plus importantes. Cela conduit au modèle Oregonator et un système associé 6×6 d'équations différentielles ordinaires non linéaires.

Afin de simplifier l'analyse de la dynamique, nous réduisons ce système pour obtenir un système "stiff" 2×2 . Ensuite, nous confirmons l'existence d'oscillations de relaxation par une analyse du portrait de phase. Nous montrons que ces oscillations sont dues à l'existence d'un cycle limite. Nous résolvons ce système numériquement pour certains paramètres et comparons les résultats obtenus.

Finalement, une linéarisation est effectuée afin de stabiliser le système linéaire par feedback d'état. Ensuite, nous estimons la valeur de ces concentrations à l'aide d'une matrice d'injection de sortie. Des simulations numériques illustrent enfin les résultats obtenus en appliquant l'estimation et puis la stabilisation d'état au système non linéaire.

Abstract :

The aim of this dissertation is to model, analyze and stabilize the celebrated Belousov-Zhabotinskii (BZ) reaction. At first, the reaction is presented using the FKN model. We examine the underlying chemical kinetics of the most significant reactions involved. This leads to the Oregonator model and an associated 6×6 system of nonlinear ordinary differential equations.

We reduce this system and further nondimensionalize it to obtain a 2×2 stiff system. Relaxation oscillations are expected and an analysis of the phase portrait confirms this. We show that these oscillations are due to the existence of a limit cycle. We solve the system numerically for a certain set of system parameters and compare the obtained results.

Finally, a linearization is performed to make a state feedback stabilization of the linearized system. Then, we estimate the value of concentrations using an output injection matrix. Numerical simulations finally illustrate the outcome when the estimation and then the stabilisation are applied to the nonlinear system.

Ce mémoire n'aurait pas pu aboutir sans l'intervention d'un grand nombre de personnes. Je tiens donc à leur consacrer une page afin de les remercier pour leur contribution, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail.

Tout d'abord, mes remerciements s'adressent à mon promoteur, le professeur Joseph Winkin, pour son encadrement et le soutien témoigné tout au long de l'élaboration de ce mémoire. Je le remercie également de son optimisme, sa motivation et sa passion des mathématiques, communicatifs et à toute épreuve.

Je tiens aussi à remercier les professeurs Daniel Vercauteren et Johan Wouters de l'Unamur pour leur aide fournie dans le domaine chimique.

Enfin, je souhaite également adresser un merci particulier à toutes les personnes de mon entourage, famille et amis, pour leurs encouragements, soutien et motivation apportés durant toute cette période.

Table des matières

Introduction	1
I Modélisation de la réaction de Belousov-Zhabotinskii	3
1 Cinétique chimique	5
1.1 Réaction chimique	5
1.1.1 Exemple d'un système à r réactions	6
1.2 Oxydoréduction	7
1.2.1 L'électronégativité	7
1.2.2 Étage d'oxydation	8
1.2.3 Couples d'oxydoréduction	10
1.3 Vitesse d'une réaction	11
1.3.1 Exemple d'une réaction	13
1.3.2 Exemple d'un système à plusieurs réactions	13
1.3.3 Modèle général	13
2 Modélisation de la réaction	17
2.1 Le modèle FKN	18
2.2 Le modèle Oregonator	20
2.3 Les équations cinétiques	21
II Analyse du modèle	23
3 Éléments d'analyse de systèmes dynamiques	25
3.1 Positivité des solutions	25
3.2 Réduction des équations cinétiques	28
3.3 Cycle limite	32
4 Analyse mathématique du modèle Oregonator	33
4.1 Réduction du nombre d'équations cinétiques	34
4.2 Analyse de la dynamique du système	38
4.2.1 Analyse des points d'équilibre	39
4.2.2 Stabilité des points d'équilibre	42
4.2.3 Conclusion	47

III	Stabilisation de la réaction	49
5	Systèmes et contrôle	51
5.1	Quelques notions de base	51
5.2	Contrôle d'état par asservissement d'état	54
5.3	Estimation d'état par injection de sortie	55
6	Stabilisation	57
6.1	Linéarisation	57
6.2	Propriétés du système	61
6.3	Asservissement d'état	62
6.3.1	Assignment spectrale	63
6.3.2	Contrôle LQ-optimal	71
6.3.3	Conclusion	75
6.4	Estimation d'état	76
6.4.1	Assignment spectrale	77
6.4.2	Filtre de Kalman	80
6.4.3	Conclusion	83
	Conclusion et perspectives	85
	Bibliographie	87
	Annexe A Propriétés du système	89
	Annexe B Stabilisation et estimation des concentrations	95
B.1	Programme principal	95
B.2	Les fonctions associées	100

Introduction

La réaction de Belousov-Zhabotinskii est une expérience fascinante qui affiche un comportement inattendu. Lorsque certains réactifs sont combinés, une période d'inactivité est soudainement suivie par des oscillations de couleur du rouge au bleu. Les oscillations durent environ une minute et sont répétées sur une longue période de temps. Les changements de couleur sont dus à une alternance d'oxydation et de réduction du cérium. En effet, celui-ci change son état d'oxydation de Ce^{3+} vers Ce^{4+} ou *vice versa*. Pour cette raison, nous appelons cette réaction une réaction oscillante car il y a un changement périodique et régulier de la concentration d'au moins un réactif.

Ce mécanisme étant fort semblable aux oscillations biologiques, il nous aide à mieux comprendre des processus telles que les battements du coeur. Les vagues de déplacement chimique observées dans la réaction BZ sont très similaires aux ondes électromagnétiques qui se déplacent dans les tissus musculaires. En outre, le système d'équations différentielles provenant de la réaction BZ (obtenu par le modèle Oregonator) est similaire au système d'équations différentielles modélisant des ondes électromagnétiques dans le tissu cardiaque (le modèle Beeler-Reuter [3]). Les vagues en spirale de la réaction BZ ont également été observées dans d'autres phénomènes biologiques. L'existence de motifs en spirale est une caractéristique de phénomènes excitables. Donc, les mécanismes d'apparition et de la stabilité de ce type d'ondes font l'objet d'études poussées.

Cette réaction a été mise en lumière la première fois en 1950 par le chimiste russe Belousov. En mélangeant une solution d'acide citrique dans l'eau, à température ambiante, il remarqua qu'on n'atteignait pas directement l'état d'équilibre ; la solution oscille entre deux états, avec une grande régularité et ce, pendant près d'une centaine de cycles, jusqu'à épuisement d'un des réactifs. Il décida d'écrire un article décrivant cette réaction, mais son article fût rejeté. A cette époque, les chimistes croyaient que les oscillations dans les systèmes homogènes fermés étaient impossibles car cela impliquerait que la réaction ne converge pas vers l'équilibre thermodynamique. C'est en 1961 que Zhabotinskii découvre à nouveau la réaction oscillante. Ce n'est pas avant 1968, grâce à un colloque sur la diversité biologique et biochimique des oscillateurs à Prague, que l'Occident a été exposé à cette recherche sur les réactions oscillantes. Malheureusement, Belousov est mort en 1970 avant que lui et Zhabotinskii reçoivent le prestigieux prix Lénine en 1980.

Dans ce mémoire, nous nous intéressons principalement aux oscillations des concentrations et pas aux déplacements en vague. Les oscillateurs ne sont pas rares lors de l'étude de systèmes dynamiques. Ils ont été l'objet de nombreuses études et recherches. En effet, le phénomène oscillatoire est surprenant et inhabituel d'où ce besoin d'étude de tel sys-

tème. C'est précisément ce phénomène que nous allons étudier dans ce mémoire.

Le but de ce mémoire sera donc de modéliser, analyser et stabiliser la réaction sur base de l'étude faite dans l'article *An Analysis of the Belousov-Zhabotinskii Reaction* [8]. Pour cela, nous avons divisé ce travail en 3 parties composées chacune de 2 chapitres : un théorique et un applicatif.

La première partie concerne la modélisation de la réaction. Pour commencer, nous rafraichirons les connaissances du lecteur dans le domaine de la chimie afin de lui fournir les outils nécessaires à la bonne compréhension de la suite. Ensuite, nous présenterons le modèle FKN qui modélise la réaction de Belousov-Zhabotinskii pour ensuite passer au modèle Oregonator qui ne conserve que les réactions essentielles. A partir de ce modèle, nous donnerons les équations différentielles décrivant la dynamique du système. Cela nous permettra de poser le système de base et de décrire la réaction sur laquelle reposera toute la suite du travail.

Dans la deuxième partie, nous vérifions si notre système est bien posé. On entend par cela que le système décrit par les équations différentielles donne toujours lieu à une unique solution. Nous nous intéressons aussi à savoir si, pour des conditions initiales positives, les concentrations prédites par le modèle resteront positives au cours du temps. Nous passerons ensuite à l'analyse de la dynamique du système et l'étude de la stabilité des points d'équilibres après avoir réduit le nombre d'équations différentielles du système.

Dans la dernière partie, nous développerons les éléments théoriques nécessaires à la stabilisation des oscillations des concentrations vers l'équilibre et à l'estimation celles-ci. Après ce chapitre théorique, nous tenterons d'appliquer ces 2 méthodes au modèle, avant de procéder à quelques simulations numériques pour illustrer nos résultats, à l'aide du logiciel *Matlab*.

Précisons que les preuves de la partie théorique ne seront pas toutes développées. Nous avons voulu en effet mettre l'accent sur la partie applicative, en ne construisant et mentionnant que le nécessaire théorique. Pour les lecteurs qui désirent plus de formalisme, ces preuves se trouvent dans les références [1] et [21].

Première partie

Modélisation de la réaction de Belousov-Zhabotinskii

Chapitre 1

Cinétique chimique

Dans ce chapitre, nous allons introduire quelques notions de cinétique chimique qui nous seront nécessaires pour une bonne compréhension du chapitre suivant.

Tout d'abord, nous allons définir les notions de réaction chimique en général et d'oxydoréduction qui seront illustrées par différents exemples provenant de l'ouvrage *Chimie* de M. Griffé [10]. Ensuite, nous établirons les équations de la dynamique d'un réseau de réactions, c'est-à-dire, les équations différentielles permettant d'étudier la variation des concentrations de toutes les espèces chimiques présentes lors de réactions. Cette dynamique est basée sur la loi d'action des masses.

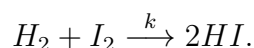
1.1 Réaction chimique

Avant de nous lancer dans l'analyse proprement dite de la cinétique chimique, rappelons quelques concepts de base. Commençons par rappeler la signification du terme réaction chimique.

Définition 1.1.1

Une **réaction chimique** est une transformation de la matière au cours de laquelle les espèces chimiques qui constituent la matière sont modifiées. Une réaction chimique est un réarrangement des atomes constitutifs d'espèces chimiques de départ, les réactifs, pour former de nouvelles molécules, les produits.

Afin d'illustrer ce concept, nous allons considérer la réaction dans laquelle nous faisons réagir du dihydrogène (H_2) avec du diiode (I_2) pour produire de l'iodure d'hydrogène (HI). Cette réaction est donnée par l'équation chimique suivante :

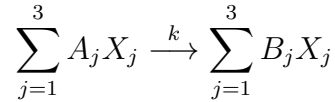


Les quantités à gauche de l'équation sont les réactifs, les quantités à droite sont les produits et k désigne la constante de vitesse de la réaction. Les réactifs et les produits sont collectivement appelés les espèces de la réaction. Ceux-ci sont séparés par une flèche ($\longrightarrow$) indiquant le sens de la transformation. Certaines réactions sont incomplètes et aboutissent

à un équilibre entre réactifs et produits. On symbolise ce type de réactions par une double flèche ($\rightleftharpoons$).

Les coefficients devant H_2 et I_2 sont les coefficients stoechiométriques, ils indiquent les proportions de H_2 et de O_2 qui vont être utilisées au cours de la réaction. Le coefficient stoechiométrique devant HI représente la proportion de HI qui va être créée lors de la réaction.

L'équation chimique peut être réécrite sous la forme matricielle suivante :



où X_1, X_2, X_3 sont respectivement les espèces H_2, I_2 et HI . $A_1 = 1, A_2 = 1, A_3 = 0, B_1 = 0, B_2 = 0$ et $B_3 = 2$ sont les coefficients stoechiométriques respectivement des réactifs et des produits.

De manière plus générale, considérons s espèces $X_1, \dots, X_s$, où $s \geq 1$, dont les interactions sont gouvernées par r réactions, où $r \geq 1$, ce qui nous donne le système suivant :

$$\sum_{j=1}^s A_{ij} X_{ij} \xrightarrow{k_i} \sum_{j=1}^s B_{ij} X_{ij}, \quad i = 1, \dots, r,$$

où, pour $i = 1, \dots, r$, $k_i > 0$ est la constante de vitesse de la $i^{\text{ème}}$ réaction, $\sum_{j=1}^s A_{ij} X_{ij}$ est le réactif de la $i^{\text{ème}}$ réaction, et $\sum_{j=1}^s B_{ij} X_{ij}$ est le produit de la $i^{\text{ème}}$ réaction. Observons que les coefficients stoechiométriques A_{ij} et B_{ij} sont des entiers positifs.

Le système de réactions peut être réécrit sous forme matricielle comme :

$$AX \xrightarrow{k} BX, \tag{1.1}$$

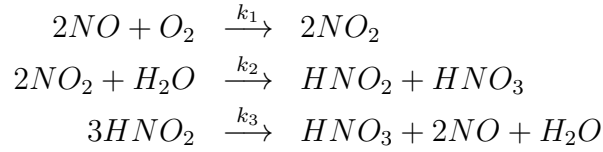
où

$$\left\{ \begin{array}{l} X = [X_1, \dots, X_s]^T \in \mathbb{R}^s \text{ est le vecteur des espèces,} \\ k = [k_1 \dots k_r]^T \in [0, \infty[^r \text{ contient les constantes de vitesse } k_i \text{ des } r \text{ réactions,} \\ A = [A_{ij}] \in \mathbb{R}^{r \times s} \text{ représente les coefficients stoechiométriques des réactifs,} \\ \quad A_{ij} \text{ représente le coefficient stoechiométrique de l'espèce } j \text{ de la réaction } i, \\ B = [B_{ij}] \in \mathbb{R}^{r \times s} \text{ représente les coefficients stoechiométriques des produits,} \\ \quad B_{ij} \text{ représente le coefficient stoechiométrique de l'espèce } j \text{ de la réaction } i. \end{array} \right.$$

1.1.1 Exemple d'un système à r réactions

Afin d'illustrer la représentation mathématique d'un système à plusieurs réactions chimiques, prenons l'exemple de production d'acide nitrique qui se résume par l'obtention de monoxyde d'azote (NO) qui réagit ensuite avec du dioxygène (O_2). En réalité, il a été prouvé que cette synthèse consistait en une suite de trois étapes élémentaires, chacune avec une constante de vitesse propre. La synthèse de l'acide nitrique est donc un exemple

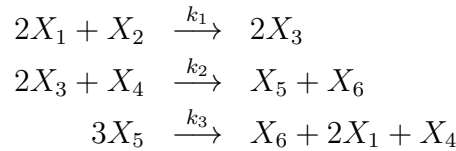
de système réactionnel à 3 réactions et à 6 espèces ($r = 3$ et $s = 6$).



Nous avons donc le vecteur des espèces :

$$X = \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} NO \\ O_2 \\ NO_2 \\ H_2O \\ HNO_2 \\ HNO_3 \end{pmatrix}$$

Nous pouvons donc écrire les réactions sous la forme standardisée :



On peut réécrire ce système de réactions sous la forme matricielle :

$$AX \xrightarrow{k} BX,$$

où A , B et k sont donnés par :

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 0 \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad k = \begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \end{pmatrix}$$

1.2 Oxydoréduction

Nous venons de définir le concept de réaction chimique et de système de réactions. Nous allons maintenant étudier plus précisément un type de réaction bien spécifique ; la réaction d'oxydoréduction. Ce phénomène est présent et très important pour la compréhension de la réaction de Belousov-Zhabotinskii. Il va donc nous permettre d'expliquer celle-ci dans la suite. Mais avant d'étudier ce phénomène, quelques rappels importants sont nécessaires.

1.2.1 L'électronégativité

Lorsqu'on dissout dans l'eau un sel comme du chlorure de sodium ($NaCl$), la solution devient conductrice de l'électricité. Le phénomène s'explique par une dissociation du sel en deux particules chargées : $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$. L'atome de sodium (Na) a cédé à l'atome de chlore (Cl) un électron, se transformant en une particule chargée positivement, un ion positif, un **cation** ; le chlore prenant un électron devient un ion négatif, un **anion**.

Les différents éléments du tableau périodique se caractérisent ainsi par la propriété plus ou moins grande qu'ils ont de retenir les électrons. Cette propriété est en fait la résultante de deux tendances : la difficulté de l'atome à perdre un électron, la facilité à en prendre un supplémentaire.

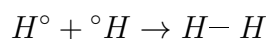
L'**électronégativité** caractérise pour chaque élément cette double tendance à retenir les électrons internes et attirer les électrons externes.

Plusieurs échelles d'électronégativité ont été proposées. Celle de Pauling est basée sur des données thermochimiques. Cette échelle est la plus utilisée à cause de son caractère plus pratique. L'élément le plus électronégatif, le fluor (*F*), a une électronégativité voisine de 4 ; celle du césium (*Cs*), l'élément le moins électronégatif, est proche de 0.8. Dans la table de Pauling, l'électronégativité est donnée pour les différents éléments du tableau périodique. Nous allons juste donner comme exemple celle de certains éléments.

$$H : 2.20 \quad N : 3.04 \quad O : 3.44$$

1.2.2 Étage d'oxydation

En toute généralité, la formation d'une liaison entre deux atomes met généralement en jeu un électron de chacun des atomes. Dans le schéma le plus simple, la liaison chimique est constituée de deux électrons, provenant chacun des deux atomes liés.

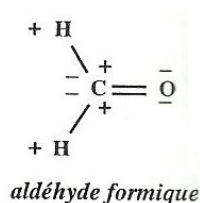


Si les atomes sont d'électronégativité différente, la paire électronique de liaison est déplacée vers l'atome le plus électronégatif. Sa densité électronique est accrue au détriment de l'autre atome. On lui attribue formellement une charge négative. Par contre, l'autre atome, dont la densité électronique est appauvrie, est affecté d'une charge positive.

Si les atomes sont de même électronégativité, en pratique, dans les liaisons entre atomes identiques, il n'y a aucune délocalisation électronique.



FIGURE 1.1 – Schématisation du partage des électrons externes en fonction de l'électronégativité [10]



Mais l'environnement électronique d'un atome dans la molécule peut être complexe, puisqu'il peut simultanément être lié à des atomes plus ou moins électronégatifs que lui. C'est le cas par exemple dans l'aldéhyde formique.

L'étage ou nombre d'oxydation caractérise l'environnement électronique global de l'atome dans la molécule.

Définition 1.2.1

L'étage d'oxydation est la charge formelle que porte l'atome, lorsque, dans chaque liaison où il intervient, on attribue une charge négative à l'atome le plus électronégatif et une charge positive à l'autre.

Connaissant la formule de structure développée plane d'un composé et les valeurs des électronégativités, il est relativement aisé de déterminer l'étage d'oxydation de chaque atome de la molécule.

EXEMPLES

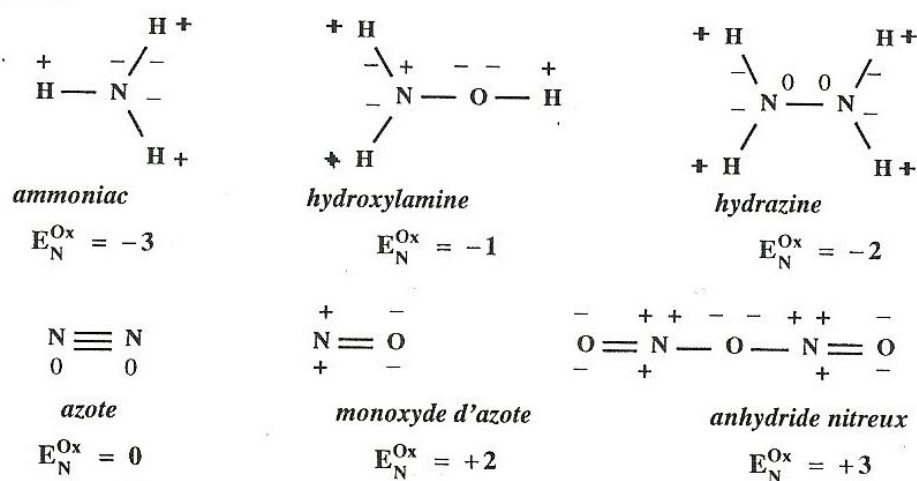
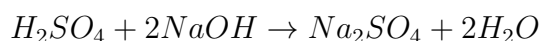


FIGURE 1.2 – Quelques exemples de calculs de l'étage d'oxydation de l'azote N [10]

La notion d'étage d'oxydoréduction permet de partager les réactions chimiques en deux catégories distinctes : les réactions **sans oxydoréduction** et les réactions **avec oxydoréduction**.

- La réaction sans oxydoréduction est une réaction au cours de laquelle aucun atome ne change d'étage d'oxydation.

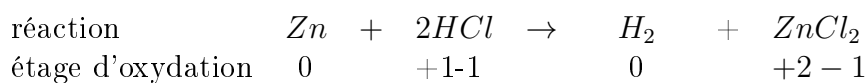
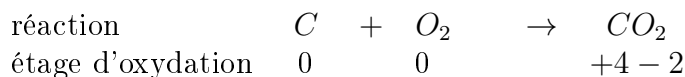
Exemple



- La réaction d'oxydoréduction est une réaction au cours de laquelle un ou plusieurs types d'atomes changent d'étage d'oxydation.
Dans pareille réaction, certains atomes **montent** d'étage d'oxydation : c'est l'**oxydation**. D'autres doivent alors **descendre** d'étage d'oxydation : c'est la **réduction**.

Exemples

Un élément est **oxydé**, lorsqu'il monte d'étage d'oxydation, c'est-à-dire lorsqu'il perd un ou plusieurs électrons. Il est **réduit**, lorsqu'il descend d'étage d'oxydation, lorsqu'il

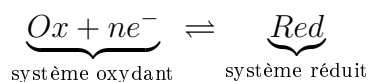


prend des électrons. La somme des électrons gagnés par un atome doit impérativement être égal à la somme des électrons perdus par l'autre.

1.2.3 Couples d'oxydoréduction

La réaction d'oxydoréduction est une réaction de transfert d'électrons (e^-). Une espèce chimique accepte des électrons que lui cède une autre.

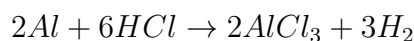
La réaction se partage formellement en deux demi-réactions, l'une de gain, l'autre de perte d'électrons, dont la somme constitue le phénomène essentiel de l'oxydoréduction. Ce sont les **couples d'oxydoréduction**, les **systèmes redox**. Les systèmes redox s'expriment habituellement en plaçant dans le membre et gauche la forme oxydée (*Ox*) et dans le membre de droite la forme réduite (*Red*).



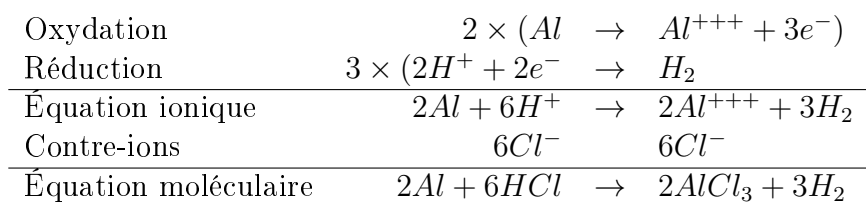
Cependant, le nombre d'électrons transférés par les divers systèmes redox, considérés individuellement, n'est pas nécessairement identique. Aussi, pour égaliser le nombre d'électrons acquis dans le système oxydant et perdus dans le système réducteur, faudrait-il adapter la stoechiométrie de chacun d'eux, en les multipliant par un facteur logique afin d'arriver à un équilibre total entre tous les atomes à gauche de la flèche de l'équation et ceux à droite.

La somme des deux systèmes ainsi obtenus constitue l'**équation ionique** d'oxydoréduction. Elle fait abstraction des **contre-ions**, qui n'interviennent pas explicitement dans le transfert d'électrons. Ils sont cependant nécessaires pour assurer l'électroneutralité du milieu et il faut les ajouter pour obtenir l'**équation moléculaire totale**.

Ainsi, l'oxydoréduction :



peut-elle s'expliciter :



Dans certains cas, certaines espèces prennent une couleur différente en fonction de leur état d'oxydation. Nous appelons ces espèces des indicateurs redox. Par exemple, la

ferroïne est un indicateur rédox car elle est rouge sous sa forme réduite et bleue sous sa forme oxydée.

1.3 Vitesse d'une réaction

L'analyse des vitesses de la réaction est importante pour beaucoup d'applications comme l'ingénierie chimique ou l'étude des équilibres chimiques. La vitesse d'une réaction ou d'une étape élémentaire est la mesure de la modification avec le temps des concentrations des espèces impliquées dans la réaction. Pour le schéma général d'une réaction :



on appelle **vitesse spécifique** la dérivée par rapport au temps des concentrations molaires :

$$v_s^W = -\frac{d[W]}{dt} \quad v_s^Z = -\frac{d[Z]}{dt} \quad v_s^X = +\frac{d[X]}{dt} \quad v_s^Y = +\frac{d[Y]}{dt}$$

Le signe « - » (resp. « + ») indique une disparition (resp. augmentation) de l'espèce et $[W]$ représente la concentration de l'espèce W et est exprimée en mole par litre ($M = \text{mol L}^{-1}$). La vitesse spécifique peut être obtenue grâce à **la loi d'action des masses** présentée ci-dessous.

La vitesse spécifique ou vitesse d'une étape élémentaire est proportionnelle à la constante de vitesse et au produit des concentrations des réactifs avec comme exposant leurs coefficients stoechiométriques.

Cette loi nous permet donc d'obtenir la dynamique, d'un système de réactions, qui décrit comment ce système évolue au cours du temps.

Nous allons à présent définir la vitesse globale d'une réaction lorsqu'elle est en fait le résultat de plusieurs réactions ou d'étapes élémentaires. Dans de nombreux cas, celle-ci est directement proportionnelle aux concentrations affectées d'un certain exposant. La vitesse globale est donnée par :

$$v = k[W]^\alpha[Z]^\beta$$

où k est le coefficient de vitesse. Il dépend de la température.

L'**ordre global** de la réaction est la somme des exposants affectant les concentrations : $\alpha + \beta$. Les **ordres partiels** sont les exposants individuels de chacune des concentrations : α, β .

D'autres éléments peuvent intervenir dans l'équation de la vitesse, non seulement les concentrations des réactifs (W et Z dans l'exemple ci-dessus) ou certaines d'entre elles, mais éventuellement celles des produits (X et Y dans l'équation ci-dessus) ou même d'autres composés non représentés dans l'équation globale de la réaction. Les ordres partiels ne sont alors pas nécessairement égaux aux coefficients stoechiométriques. Ils peuvent être des nombres entiers, positifs ou négatifs, ou même des nombres fractionnaires.

⇒ L'équation de vitesse d'une réaction ne peut jamais se déduire de l'équation stoechiométrique de la réaction globale.

Pourquoi les ordres partiels de la réaction ne coïncident-ils pas avec les coefficients stoechiométriques ?

Les réactions chimiques s'effectuent souvent en plusieurs étapes. La plupart d'entre elles répondent à un mécanisme plus ou moins complexe dans lequel les corps formés dans une première étape réagissent dans la deuxième et ainsi de suite jusqu'à l'obtention du produit final.

La vitesse de chacune des étapes est proportionnelle aux concentrations des réactifs de cette étape, par la loi d'action des masses. Par contre, la vitesse globale nécessite la connaissance de l'ensemble des vitesses intermédiaires, sans qu'on puisse *a priori* en déduire l'équation.

Soit le schéma hypothétique d'une réaction :

Étape 1	$A + B \rightarrow C$	$v_1 = k_1[A][B]$
Étape 2	$C + D \rightarrow E + F$	$v_2 = k_2[C][D]$
Étape 3	$F \rightarrow G + H$	$v_3 = k_3[F]$
Équation globale	$A + B + D \rightarrow E + G + H$	$v = ?$

Dans de nombreux cas, une des étapes est beaucoup plus lente que les autres. C'est elle qui impose sa vitesse à l'ensemble de la réaction. C'est l'**étape limitante de vitesse**. Ainsi, dans le schéma réactionnel ci-dessus, si la première étape était limitante de vitesse, la vitesse globale dépendrait de la concentration de deux des réactifs (A et B) et non de la concentration du troisième (D). Si c'était la seconde, la vitesse ne dépendrait que d'un des réactifs (D) et d'un corps qui n'apparaît pas dans l'équation globale (C).

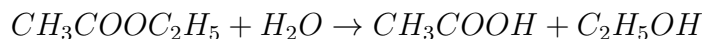
Lorsqu'une réaction est trop lente, il est possible de l'accélérer en ajoutant un catalyseur.

Définition 1.3.1

Les **catalyseurs** sont des substances qui augmentent la vitesse d'une réaction et se retrouvent inchangés dans le bilan global de la réaction.

Celui-ci va permettre d'augmenter la vitesse de la réaction chimique sans en modifier le résultat. Les catalyseurs n'ont pas comme rôle unique d'accélérer les réactions trop lentes. Ils peuvent aussi diriger la réaction vers des produits plus intéressants.

Certaines réactions sont dites autocatalysées si elles sont catalysées par un des produits formés. C'est le cas par exemple de l'hydrolyse d'un ester :

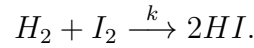


La réaction est catalysée par les acides et l'un des produits est précisément un acide. La vitesse est dès lors proportionnelle simultanément à la concentration d'un ou plusieurs

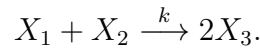
réactifs et d'un produit.

1.3.1 Exemple d'une réaction

Pour illustrer la loi d'action des masses, reprenons l'exemple de production d'iodure d'hydrogène :



Sous forme standardisée, cela donne :

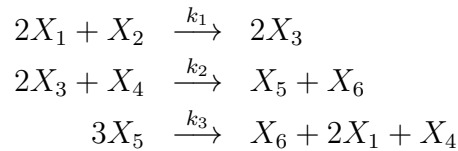


Alors, on peut définir $\dot{x}_i(t)$, $i = 1, \dots, 3$, la variation de la concentration de l'espèce X_i au temps t comme

$$\begin{cases} \dot{x}_1(t) = -kx_1(t)x_2(t) \\ \dot{x}_2(t) = -kx_1(t)x_2(t) \\ \dot{x}_3(t) = 2kx_1(t)x_2(t) \end{cases}$$

1.3.2 Exemple d'un système à plusieurs réactions

Regardons maintenant ce qu'il se passe dans le cas d'un système à plusieurs réactions. Reprenons l'exemple de l'acide nitrique :



Par la loi d'action des masses, on peut définir $\dot{x}_i(t)$, $i = 1, \dots, 6$, la variation de la concentration de l'espèce X_i au temps t comme :

$$\begin{cases} \dot{x}_1(t) = -2k_1x_1^2(t)x_2(t) + 2k_3x_5^3(t) \\ \dot{x}_2(t) = -k_1x_1^2(t)x_2(t) \\ \dot{x}_3(t) = 2k_1x_1^2(t)x_2(t) - 2k_2x_3^2(t)x_4(t) \\ \dot{x}_4(t) = -k_2x_3^2(t)x_4(t) + k_3x_5^3(t) \\ \dot{x}_5(t) = k_2x_3^2(t)x_4(t) - 3k_3x_5^3(t) \\ \dot{x}_6(t) = k_2x_3^2(t)x_4(t) + k_3x_5^3(t) \end{cases}$$

1.3.3 Modèle général

Nous allons maintenant établir un résultat qui nous donne pour tout système réactionnel la forme de ses équations dynamiques. Cela va nous permettre de trouver les équations qui définissent l'évolution de la concentration des espèces au cours du temps. Mais avant cela, introduisons les notations suivantes :

- La notation $A \circ B$

Cette notation est définie de la manière suivante, pour deux vecteurs $x, y \in \mathbb{R}^p$ et deux matrices $A, B \in \mathbb{R}^{p \times q}$, on note :

$$x \circ y$$

la multiplication composante par composante et nous utilisons :

$$A \circ B$$

pour exprimer la multiplication entrée par entrée.

- La puissance matricielle d'un vecteur

Soit $x = [x_1, \dots, x_q]^T \in \mathbb{R}^q$ et $A = [A_{ij}] \in \mathbb{R}^{p \times q}$ non négative, x^A représente l'élément de $\mathbb{R}^p$ dont la $i^{\text{ème}}$ composante pour $i = 1, \dots, p$ est le produit $x_1^{A_{i1}} \dots x_q^{A_{iq}}$. Par exemple, si :

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}$$

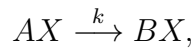
alors :

$$x^A = \begin{pmatrix} x_1 x_2^2 \\ x_1^3 x_2^4 \end{pmatrix}$$

Nous définissons $0^0 = 1$. L'opération de puissance matricielle a des propriétés semblables aux propriétés des fonctions puissances habituelles.

Proposition 1.3.1

Considérons le système à r réactions avec s espèces suivant



où $X = [X_1, \dots, X_s]^T$ est le vecteur des espèces, $k = [k_1, \dots, k_r]^T$ et A et B représentent les matrices positives $r \times s$. Soit $x_j(t)$ la concentration de l'espèce X_j au temps t . Alors, en appliquant la loi d'action des masses, la dynamique du système est donnée par les équations cinétiques

$$\dot{x}(t) = (B - A)^T [k \circ x^A(t)], \quad x(0) = x_0, \quad t \geq 0. \quad (1.3)$$

Démonstration :

Réécrivons notre système de réactions sous forme standardisée :

$$\sum_{j=1}^s A_{ij} X_j \xrightarrow{k_i} \sum_{j=1}^s B_{ij} X_j \quad i = 1, \dots, r.$$

En appliquant la loi d'action des masses, on obtient les s équations dynamiques suivantes :

$$\dot{x}_j = \sum_{i=1}^r (B_{ij} - A_{ij}) k_i \prod_{p=1}^s x_p^{A_{ip}} \quad j = 1, \dots, s.$$

Remarquons que :

$$x^A = \begin{pmatrix} \prod_{p=1}^s x_p^{A_{1p}} \\ \vdots \\ \prod_{p=1}^s x_p^{A_{rp}} \end{pmatrix}.$$

En remettant tout sous forme de matrices, on obtient bien :

$$\dot{x}(t) = (B - A)^T [k \circ x^A(t)]$$

■

Définissons $K \triangleq \text{diag}(k_1, \dots, k_r)$, alors nous pouvons écrire les équations cinétiques de la manière suivante :

$$\dot{x}(t) = (B - A)^T K x^A(t), \quad x(0) = x_0, \quad t \geq 0.$$

Remarque : La matrice $(B - A)^T$ est appelée matrice stoechiométrique. Elle permet de représenter dans quelles proportions les différentes espèces réagissent ou se forment pour chaque étape élémentaire. De plus, nous pouvons remarquer que les équations cinétiques sont linéaires si et seulement si chaque ligne de A contient exactement un 1 avec les entrées restantes égales à zéro.

Chapitre 2

Modélisation de la réaction

Dans ce chapitre, nous allons modéliser la réaction de Belousov-Zhabotinskii (BZ) à l'aide du modèle Field-Körös-Noyes (FKN) puis du modèle Oregonator. Nous allons donc tenter d'expliquer en détail ces deux modèles et le passage du modèle FKN au modèle Oregonator avec l'appui des références suivantes [8], [9] et [22]. Ensuite, nous établirons les équations de la dynamique du système, décrit par ce modèle. C'est-à-dire, les équations permettant d'étudier la variation de la quantité de concentration en jeu lors de réactions chimiques. Cette dynamique est basée sur la loi d'action des masses.

Il existe beaucoup de compositions différentes pour la réaction BZ. Nous avons choisi la composition suivante :

Les composants	Leur concentration
Acide malonique (MA)	0.2M
Bromate de sodium ($NaBrO_3$)	0.3M
Acide sulfurique (H_2SO_4)	0.3M
Ferroïne	0.005M

TABLE 2.1 – Exemple d'une composition avec les concentrations des composants pour la réaction BZ [8]

Nous ajoutons 10 ml de ce mélange dans une boîte de petri. Une boîte de petri est une boîte cylindrique peu profonde, en verre ou en plastique, munie d'un couvercle. Elle est utilisée en microbiologie pour la mise en culture de micro-organismes, de bactéries ou de cellules d'organismes supérieurs. La plupart du temps, elle est partiellement remplie d'un liquide nutritionnel (gélose ou bouillon) permettant le développement du micro-organisme étudié. Après 20 minutes, des spirales de couleurs se forment et commencent à changer de couleur en alternance du bleu au rouge. Afin de donner un mécanisme détaillé de la réaction qui est en rapport avec la chimie de la réaction, Field, Körös et Noyes ont élaboré le modèle FKN.

2.1 Le modèle FKN

Pour ce modèle, nous allons considérer une composition de la réaction légèrement différente que celle présentée dans la TABLE 2.1. Nous allons nous intéresser à la réaction BZ dans un réacteur fermé avec une agitation continue et non plus dans une boîte de petri afin d'éviter de devoir travailler avec des changements de concentrations en fonction de l'espace. L'analyse de la dynamique du système va donc être facilitée car nous ne considérerons que les changements des concentrations en fonction du temps. Le modèle FKN peut donc être résumé dans le tableau ci-dessous.

	Les réactions	Les constantes de vitesse
(R1)	$BrO_3^- + Br^- + 2H^+ \rightarrow HBrO_2 + HOBr$	$k_{R1} = 2M^{-3}s^{-1}$
(R2)	$Br^- + HOBr + H^+ \rightarrow Br_2 + H_2O$	$k_{R2} = 8 \times 10^9 M^{-2}s^{-1}$
(R3)	$HBrO_2 + Br^- + H^+ \rightarrow 2HOBr$	$k_{R3} = 10^6 M^{-2}s^{-1}$
(R4)	$BrO_3^- + HBrO_2 + H^+ \rightarrow 2BrO_2 + H_2O$	$k_{R4} = 10M^{-2}s^{-1}$
(R5)	$BrO_2 + Ce^{3+} + H^+ \rightarrow HBrO_2 + Ce^{4+}$	$k_{R5} = 6 \times 10^5 M^{-2}s^{-1}$
(R6)	$2HBrO_2 \rightarrow BrO_3^- + HOBr + H^+$	$k_{R6} = 2 \times 10^3 M^{-1}s^{-1}$
(R7)	$BrO_2 + Ce^{4+} + H_2O \rightarrow BrO_3^- + Ce^{3+} + 2H^+$	
(R8)	$Br_2 + MA \rightarrow BrMA + Br^- + H^+$	
(R9)	$6Ce^{4+} + MA + 2H_2O$ $\rightarrow 6Ce^{3+} + HCOOH + 2CO_2 + 6H^+$	
(R10)	$4Ce^{4+} + BrMA + 2H_2O$ $\rightarrow Br^- + 4Ce^{3+} + HCOOH + 2CO_2 + 5H^+$	

TABLE 2.2 – Le mécanisme FKN abrégé de la réaction BZ [9]

Ce modèle est composé de 15 espèces chimiques et 10 réactions. Voici les différentes espèces importantes qui interviennent dans le modèle FKN.

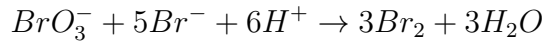
$HBrO_2$	: acide bromeux
Br^-	: bromure
Ce^{4+}	: cérium-4
BrO_3^-	: bromate
Br_2	: brome

Le mécanisme peut être décrit en trois étapes :

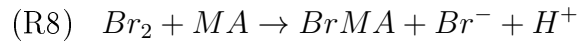
1. Processus A : les trois étapes de réduction du bromate (BrO_3^-) en brome (Br_2).
2. Processus B : l'introduction d'un autre réducteur, l'acide bromeux ($HBrO_2$), pour concurrencer (Br^-) le réducteur du bromate (BrO_3^-).
3. Processus C : la réduction du catalyseur Ce^{4+} formé à partir des processus A et B.

Le processus A consiste en la réduction du bromate (BrO_3^-) en brome (Br_2) par le réducteur bromure (Br^-). Ce processus se fait en 3 étapes, qu'on peut réécrire en une

équation en prenant (R1)+(R3)+3(R2). Ce qui nous donne :

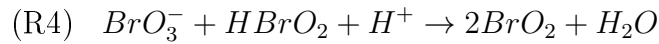


et donc 5 ions bromure (Br^-) sont consommés par le bromate (BrO_3^-) pour former 3 molécules de brome (Br_2). Ce processus réduit la concentration de Br^- mais laisse la concentration de Ce^{4+} inchangée. Le facteur stoechiométrique de 5 devant Br^- et le ratio important de la concentration initiale de BrO_3^- sur celle de Br^- nous permettent de considérer la concentration de BrO_3^- comme étant virtuellement constante pendant cette séquence. Nous avons quand même un peu de Br^- qui se crée grâce à la réaction suivante :

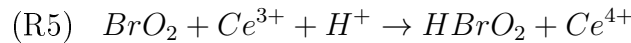


Si tous les ions bromure produits réagissent de cette manière nous pouvons prendre (R1)+(R3)+3(R2)+3(R8), ce qui nous donne quand même une perte de $2Br^-$ par cycle pendant le processus A.

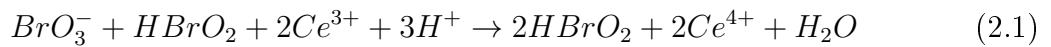
La seconde séquence, le processus B, devient alors importante quand la concentration de Br^- tombe éventuellement en dessous d'un niveau critique $[Br^-]_{critique}$. Alors, l'acide bromeux ($HBrO_2$) commence à être en compétition avec le bromure pour réduire le bromate :



Cela produit deux molécules de BrO_2 qui peuvent ensuite être réduites par le Ce^{3+} dans une étape de transfert d'un électron en $HBrO_2$:



Ces deux étapes ensemble constituent une séquence autocatalytique. Il y a une nette augmentation de l'acide bromeux pendant la séquence et (R4) est l'étape limitante de vitesse car plus lente que (R5) qui est catalysé par le cérium (voir section 1.3), donc la vitesse d'augmentation de $[HBrO_2]$ dépend des concentrations des réactifs de la réaction (R4). En prenant (R4)+2(R5), nous avons :



La vitesse du processus augmente, et le catalyseur cérium est rapidement converti en sa forme oxygénée, comme résultat de la séquence autocatalytique. Cela provoque un changement soudain de la couleur de la solution du rouge vers le bleu (dû à la présence de l'indicateur ferroïne).

Le processus A ne cesse pas entièrement, mais devient rapidement éclipsé par le processus B, reflétant la nature dramatique de la croissance exponentielle résultant de la séquence autocatalytique. Le processus B s'arrête lorsque la concentration des ions bromure a diminué suffisamment pour que la réaction (R4) concurrence la réaction (R1).

Les processus A et B font des allers-retours en fonction de la concentration de Br^- . Si celle-ci est au dessus de la concentration critique $[Br^-]_{critique}$, le processus A se met en

route sinon c'est le processus B, comme illustré à la FIGURE 2.1.

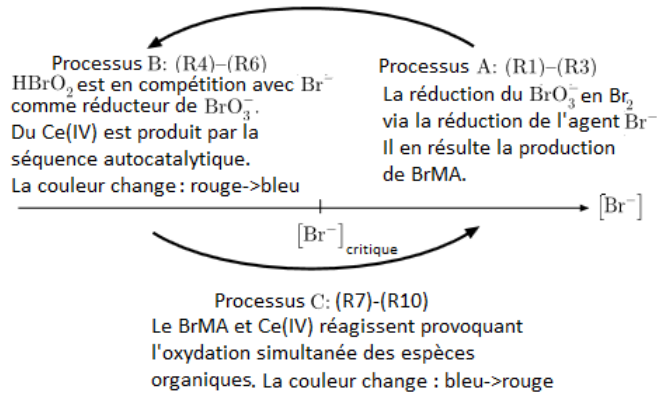


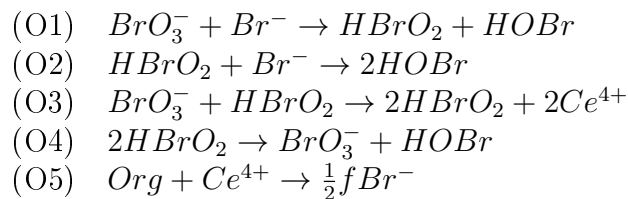
FIGURE 2.1 – Les 3 processus qui composent la réaction BZ [8]

L'oxydation simultanée de l'espèce organique dans (R9) et (R10) réduit le catalyseur cérium de Ce^{4+} vers Ce^{3+} causant un changement de couleur du bleu vers le rouge. Ce changement est graduel car, dans ce cas-ci, il n'est pas catalysé. Nous retournons donc au processus A et le cycle entier est répété.

À partir de ce modèle, nous pouvons extraire le modèle Oregonator. Ce nouveau schéma reproduit l'essentiel de la réaction BZ avec seulement 5 équations et 6 espèces.

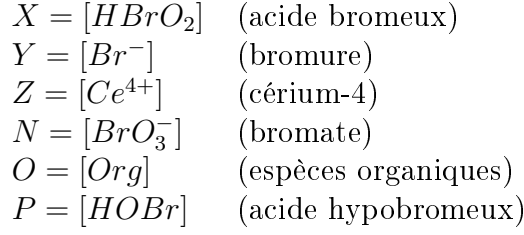
2.2 Le modèle Oregonator

Le schéma Oregonator est décrit par les réactions suivantes :



Remarquons la correspondance entre ces réactions et le mécanisme FKN de la TABLE 2.2 : (O1) est équivalente à la réaction (R1), (O2) est équivalente à la réaction (R3), (O4) est équivalente à la réaction (R6), (O5) représente les espèces organiques du processus C. La séquence autocatalytique est donnée par l'équation (R4)+2(R5) et peut être réécrite en une seule réaction (2.1) qui est équivalente à la réaction (O3).

Pour la suite, nous allons considérons les notations suivantes :



où les $[]$ représentent les concentrations des espèces.

En utilisant les notations, le modèle Oregonator peut donc s'écrire sous la forme suivante :

	La réaction	La vitesse
(O1)	$N + Y \rightarrow X + P$	$k_3 = k_{R1}[H^+]^2NY$
(O2)	$X + Y \rightarrow 2P$	$k_2 = k_{R3}[H^+]XY$
(O3)	$N + X \rightarrow 2X + 2Z$	$k_5 = k_{R4}[H^+]NX$
(O4)	$2X \rightarrow N + P$	$k_4 = k_{R6}X^2$
(O5)	$O + Z \rightarrow \frac{1}{2}fY$	$k_0 = k_{R0}OZ$

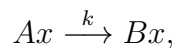
TABLE 2.3 – Le schéma Oregonator [9]

Les vitesses des différentes réactions (ou étapes élémentaires) ont été obtenues en appliquant la loi d'action des masses présentée dans la section 1.3. Comme expliqué précédemment, la séquence autocatalytique rassemble deux réactions chimiques. Or, la réaction (R4) se fait plus lentement que la réaction (R5) qui est catalysée par le cérium. La réaction (R4) est donc l'étape limitante de vitesse et donc la vitesse globale de la séquence autocatalytique dépend uniquement de la vitesse de (R4).

Ce modèle nous a donc permis de réduire le nombre de réactions, nous passons d'un modèle à 10 réactions à un modèle avec 5 réactions. De plus, ce modèle ne considère que 6 espèces, ce qui va donc nous permettre d'obtenir la dynamique du système avec 6 équations cinétiques tout en conservant la part des équations donnant lieu au phénomène oscillatoire.

2.3 Les équations cinétiques

Dans cette partie, nous allons décrire les équations cinétiques du modèle Oregonator. Mais avant cela, nous pouvons réécrire les 5 réactions du système sous forme matricielle



où A , B , x et k sont donnés par

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{1}{2}f & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad x = \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \\ N \\ O \\ P \end{pmatrix} \quad k = \begin{pmatrix} k_3 \\ k_2 \\ k_5 \\ k_4 \\ k_0 \end{pmatrix}$$

Nous pouvons dès lors appliquer la loi d'action des masses (définie dans la section 1.3) afin d'obtenir les équations cinétiques données par la formule de la Proposition 1.3.1 :

$$\dot{x}(t) = (B - A)^T K x^A(t), \quad t \geq 0$$

En appliquant cette formule à notre système, nous obtenons le système matriciel suivant

$$\dot{x}(t) = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 & -2 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 0 & \frac{1}{2}f \\ 0 & 0 & 2 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 2 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & k_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} YN \\ XY \\ XN \\ X^2 \\ ZO \end{pmatrix}$$

Ce système matriciel nous donne donc les 6 équations cinétiques suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_3YN - k_2XY + k_5XN - 2k_4X^2 \\ \frac{dY}{dt} &= -k_3YN - k_2XY + \frac{1}{2}fk_0OZ \\ \frac{dZ}{dt} &= 2k_5XN - k_0OZ \\ \frac{dN}{dt} &= -k_3YN - k_5XN + k_4X^2 \\ \frac{dO}{dt} &= -k_0OZ \\ \frac{dP}{dt} &= k_3YN + 2k_2XY + k_4X^2 \end{aligned}$$

Nous pouvons remarquer que ce système n'est pas linéaire. En effet, aucune ligne de la matrice A ne contient un seul 1 avec les autres éléments de la ligne égaux à zéro.

Deuxième partie

Analyse du modèle

Chapitre 3

Éléments d'analyse de systèmes dynamiques

Dans ce chapitre, nous tenterons de fournir au lecteur les outils de base nécessaires pour analyser le modèle.

Puisque les équations cinétiques représentent des concentrations, il est normal de penser qu'elles resteront toujours positives au cours du temps. En effet, avoir des concentrations négatives serait une absurdité physique. Il est donc important de vérifier la positivité des équations cinétiques au cours du temps. Ensuite, nous démontrerons une propriété qui permettra de réduire le nombre d'équations cinétiques nécessaires pour modéliser la dynamique des réactions du système en les remplaçant par des équations algébriques. Cette propriété est tirée de l'article [5]. Pour finir, nous nous intéresserons aux propriétés concernant la dynamique du système et plus particulièrement les cycles limites.

3.1 Positivité des solutions

Comme les équations cinétiques représentent des concentrations, il est naturel de s'attendre à ce que, pour des concentrations initiales positives, les concentrations restent positives tant que la solution existe. Dans cette section, nous allons montrer que cette propriété est vraie pour la classe des systèmes quasi positifs, et puis nous montrons que les équations cinétiques sont en fait quasi positives.

Pour les définitions et résultats qui vont suivre, nous allons considérer le système suivant :

$$\dot{x} = f(x(t)), \quad x(0) = x_0, \quad t \in [0, T_{x_0}[, \quad (3.1)$$

où

- $f(x(t)) : [0, \infty[\times D \longrightarrow \mathbb{R}^n = (B - A)^T(k \circ x^A(t))$, D est un sous ensemble de $\mathbb{R}^n$;
- $x_0 \in D$;
- $[0, T_{x_0}[$ est l'intervalle maximum pour l'existence de solutions, où $0 < T_{x_0} \leq \infty$.

Pour commencer, nous allons définir le concept de fonction quasi positive.

Définition 3.1.1

Soit $f = [f_1 \dots f_n]^T : [0, \infty[^n \longrightarrow \mathbb{R}^n$.
Alors f est dite **quasi positive** si

$$\forall i = 1, \dots, n, \quad \forall x \in [0, \infty[^n \quad f_i(x_1, \dots, x_{i-1}, 0, x_{i+1}, \dots, x_n) \geq 0$$

Introduisons également les définitions suivantes :

Définition 3.1.2

Un ensemble $D \subset [0, \infty[^n$ est **fermé relativement** à $[0, \infty[^n$ si

$$\exists \text{ un ensemble fermé } R \subset \mathbb{R}^n \text{ tel que } D = R \cap [0, \infty[^n$$

Ensuite, donnons la définition d'ensemble invariant

Définition 3.1.3

Un ensemble $U \subset D$ est invariant sous la fonction f décrite par (3.1) si pour toute condition initiale $x_0 \in U$, la trajectoire associée $x(t)$ reste dans U pour tout $t \in [0, T_{x_0}[$.
C'est-à-dire,

$$x_0 \in U \Rightarrow \text{la solution associée } x(t) \in U \quad \forall t \in [0, T_{x_0}[$$

Avec cette dernière définition, nous remarquons que pour prouver la positivité des solutions, il faut montrer que $[0, \infty[^s$ est invariant sous f défini par (3.1). Maintenant, nous allons citer sans démontrer certains résultats qui nous seront utiles pour la suite.

Lemme 3.1.1

Considérons le système $\dot{x} = f(x)$. Soit $U \subset D$ un ensemble fermé relativement à D .
Alors les assertions suivantes sont équivalentes :

1. $\forall x \in U$,

$$\liminf_{h \rightarrow 0} \inf_{y \in U} \|x + hf(x) - y\|/h = 0$$

2. U est un ensemble invariant

Établissons maintenant un lien entre ensemble invariant et fonction quasi positive. Nous allons montrer que la fonction f décrite par (3.1) est quasi positive si et seulement si $[0, \infty[^n$ est invariant sous f . Nous aurons dans ce cas montré que $[0, \infty[^n$ est un ensemble invariant du système (3.1), et donc que les concentrations resteront toujours non négatives si et seulement si f est quasi positive.

Théorème 3.1.1

Supposons que $[0, \infty[^n \subset D$.

Alors $[0, \infty[^n$ est un ensemble invariant sous f décrit par (3.1) $\Leftrightarrow$
 $f : D \longrightarrow \mathbb{R}^n$ est quasi positive.

Il suit donc de cette proposition que si $x_0 \geq 0$, alors $x(t) \geq 0$ pour tout $t \geq 0$ si et seulement si f est quasi positive. Dans ce cas, nous dirons que le système est un système dynamique positif.

Proposition 3.1.1

Soit $f : \mathbb{R}^s \rightarrow \mathbb{R}^s$ définie par

$$f(x) = (B - A)^T(k \circ x^A)$$

Alors f est localement lipschitzienne et quasi positive.

Démonstration :

Notons que f est continument différentiable et donc localement lipschitzienne.

Montrons ensuite que f est quasi positive.

Soit $x \in [0, \infty]^s$, pour $j \in 1, \dots, s$, nous avons

$$f_j(x) = [col_j(B) - col_j(A)]^T \begin{pmatrix} k_1 x^{row_1(A)} \\ \vdots \\ k_r x^{row_r(A)} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

$$= \underbrace{\sum_{i=1}^r B_{ij} k_i x^{row_i(A)}}_{(1)} - \underbrace{\sum_{i=1}^r A_{ij} k_i x^{row_i(A)}}_{(2)} \quad (3.3)$$

Remarquons que

- (1) est positif pour x positif.
 - dans (2), $A_{ij} k_i x^{row_i(A)}$ contient le facteur $A_{ij} x_j^{A_{ij}}$ qui est nul.
En effet, pour vérifier la définition de quasi positive nous posons $x_j = 0$.
Si $A_{ij} > 0$, alors $A_{ij}(0^{A_{ij}}) = 0$.
Tandis que, si $A_{ij} = 0$, alors $A_{ij} x_j^{A_{ij}} = \lim_{x_j \rightarrow 0} 0(x_j^0) = \lim_{x_j \rightarrow 0} 0.(1) = 0$.
- Donc, la somme (2) est nulle pour tout $A_{1j}, \dots, A_{rj}$ positif quand $x_j = 0$.

En conclusion, f est quasi positive. ■

Cette proposition nous garantit que la fonction f est localement lipschitzienne ce qui nous assure l'existence et l'unicité d'une solution. Montrons maintenant le résultat le plus important, c'est-à-dire

Théorème 3.1.2

$[0, \infty]^s$ est un ensemble invariant sous (3.1).

Démonstration :

Ce résultat est une conséquence directe de la proposition (3.1.1) et du théorème (3.1.1). ■

3.2 Réduction des équations cinétiques

Dans le cas d'un réseau de réactions donnant lieu à un grand nombre d'équations cinétiques, il se peut que l'on assiste à une redondance d'information. Il peut donc être intéressant de réduire ce nombre d'équations afin d'éliminer cette répétition. Le but de cette section sera donc de trouver un modèle réduit qui décrira la dynamique des réactions du système avec un nombre plus petit d'espèces et/ou d'équations. Pour illustrer nos propos, repartons du système général :



Pour la suite, nous aurons besoin de la définition suivante.

Définition 3.2.1

Considérons un système de réactions à s espèces. On appelle **sous-espace stoechiométrique** S le sous-espace de $\mathbb{R}^s$ défini de la manière suivante :

$$S = \text{span}((B - A)^T)$$

C'est donc le sous-espace engendré par $(B - A)^T$

La dimension q de ce sous-espace est donnée par le rang de la réaction

$$q \triangleq \text{rang}((B - A)^T) = \text{rang}(B - A)$$

Nous pouvons remarquer que $q \leq \min\{r, s\}$.

La proposition qui suit affirme que toute solution des équations cinétiques est et reste dans un sous-espace affine parallèle au sous-espace stoechiométrique S .

Proposition 3.2.1

Considérons le système (1.3) avec comme condition initiale $x(0) \in [0, \infty[^s$. Alors, pour tout $t \in [0, T_{x(0)}[$, la solution $x(\cdot)$ de ce système satisfait

$$x(t) \in (x(0) + S) \cap [0, \infty[^s$$

Démonstration :

Si cette preuve vous intéresse, vous pouvez la consulter dans le livre [5] p.67. ■

Corolaire 3.2.1

Soit $x(0) \in [0, \infty[^s$ la condition initiale du système (1.3). Alors $(x(0) + S) \cap [0, \infty[^s$ est un ensemble invariant sous ce système.

Démonstration :

Si la preuve de ce corolaire vous intéresse, vous pouvez la consulter dans le livre [5] p.67. ■

Ce corolaire nous permet d'affirmer que la solution des équations cinétiques reste confinée dans la classe de **compatibilité stoechiométrique**

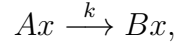
$$(x(0) + S) \cap [0, \infty[^s$$

qui est un champ à q dimensions. Cela veut dire que la dynamique du système peut être représentée par un ensemble réduit de q variables.

Le résultat suivant suggère que la dynamique du réseau de réaction peut être représentée par un ensemble de q espèces. En effet, celui-ci montre que, si $q < s$, alors le nombre d'espèces peut être réduit de s à q . Comme $q \leq \min\{r, s\}$, cette réduction est toujours possible. Par facilité, le résultat suivant suppose que les espèces $x_1, \dots, x_s$ sont notées de telle sorte que les q premières colonnes de $B - A$ sont linéairement indépendantes.

Proposition 3.2.2

Considérons le système à r réactions avec s espèces suivant



où $x = [x_1 \dots x_s]^T$ est le vecteur des espèces, $k = [k_1 \dots k_r]$ et A et B représentent les matrices positives $r \times s$.

Si $q = \text{rang}(B - A) < s$, alors nous pouvons partitionner A et B de la manière suivante :

$$\begin{aligned} A &= [A_1 \ A_2] \\ B &= [B_1 \ B_2] \end{aligned}$$

où $A_1, B_1 \in \mathbb{R}^{r \times q}$ tel que le $\text{rang}(B_1 - A_1) = q$.

De plus, $\exists! F \in \mathbb{R}^{q \times (s-q)}$ qui satisfait

$$A_2 - B_2 = (A_1 - B_1)F$$

Partitionnons également $x = \begin{pmatrix} \hat{x}_1 \\ \hat{x}_2 \end{pmatrix}$, où

$$\begin{aligned} \hat{x}_1 &\triangleq [x_1 \dots x_q]^T \\ \hat{x}_2 &\triangleq [x_{q+1} \dots x_s]^T \end{aligned}$$

Alors nous obtenons les $s - q$ équations algébriques et les q équations cinétiques suivantes

$$\hat{x}_2(t) = F^T \hat{x}_1(t) + \gamma, \quad \hat{x}_2(0) = \hat{x}_{20}, \quad t \geq 0, \quad (3.5)$$

où $\gamma \triangleq \hat{x}_2(0) - F^T \hat{x}_1(0) \in \mathbb{R}^{s-q}$, et $\hat{x}_1(\cdot)$ satisfait

$$\begin{aligned} \dot{\hat{x}}_1(t) &= (B_1 - A_1)^T [k \circ \hat{x}_1^{A_1}(t) \circ (F^T \hat{x}_1(t) + \gamma)^{A_2}], \\ \hat{x}_1(0) &= \hat{x}_{10}, \quad t \geq 0 \end{aligned} \quad (3.6)$$

Démonstration :

Prémultiplions (1.3) par $[F^T - I_{s-q}]$ ce qui nous donne

$$\begin{aligned} [F^T - I_{s-q}] \dot{x}(t) &= [F^T - I_{s-q}] (B - A)^T [k \circ x^A(t)] \\ [F^T - I_{s-q}] \begin{pmatrix} \dot{\hat{x}}_1(t) \\ \dot{\hat{x}}_2(t) \end{pmatrix} &= [F^T - I_{s-q}] \begin{pmatrix} B_1 - A_1 & B_2 - A_2 \end{pmatrix}^T [k \circ x^A(t)] \end{aligned}$$

Nous savons que $A_2 - B_2 = (A_1 - B_1)F$ ce qui nous donne

$$\begin{aligned} F^T \dot{\hat{x}}_1(t) - \dot{\hat{x}}_2(t) &= [F^T - I_{s-q}] \begin{pmatrix} B_1 - A_1 & (B_1 - A_1)F \end{pmatrix}^T K \begin{pmatrix} \hat{x}_1(t) \\ \hat{x}_2(t) \end{pmatrix}^A \\ F^T \dot{\hat{x}}_1(t) - \dot{\hat{x}}_2(t) &= [F^T - I_{s-q}] \begin{pmatrix} (B_1 - A_1)^T \\ F^T (B_1 - A_1)^T \end{pmatrix}^T K \begin{pmatrix} \hat{x}_1(t) \\ \hat{x}_2(t) \end{pmatrix}^A = 0 \end{aligned}$$

Nous avons donc

$$F^T \dot{\hat{x}}_1(t) - \dot{\hat{x}}_2(t) = 0$$

Nous allons donc intégrer cette équation

$$\begin{aligned} \int_0^t F^T \dot{\hat{x}}_1(t) dt &= \int_0^t \dot{\hat{x}}_2(t) dt \\ F^T (\hat{x}_1(t) - \hat{x}_1(0)) &= \hat{x}_2(t) - \hat{x}_2(0) \\ \hat{x}_2(t) &= F^T \hat{x}_1(t) - F^T \hat{x}_1(0) + \hat{x}_2(0) \end{aligned}$$

et nous obtenons donc bien (3.5).

Ensuite, remarquons que $\dot{\hat{x}}_1(t) = (B_1 - A_1)^T [k \circ x^A(t)] = (B_1 - A_1)^T [k \circ \hat{x}_1^{A_1}(t) \circ \hat{x}_2^{A_2}(t)]$ qui, avec (3.5), nous donne (3.6). En effet, nous avons que $x^A = \hat{x}_1^{A_1} \circ \hat{x}_2^{A_2}$,

$$x(t) = \begin{pmatrix} \hat{x}_1(t) \\ \hat{x}_2(t) \end{pmatrix}$$

et

$$A = \begin{pmatrix} A_1 & A_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}$$

où $A_{11} \in \mathbb{R}^{q \times q}$, $A_{12} \in \mathbb{R}^{s-q \times q}$, $A_{21} \in \mathbb{R}^{r-q \times q}$ et $A_{22} \in \mathbb{R}^{r-q \times s-q}$.

Nous obtenons donc bien que

$$x^A = \begin{pmatrix} \hat{x}_1^{A_{11}} \hat{x}_2^{A_{12}} \\ \hat{x}_1^{A_{21}} \hat{x}_2^{A_{22}} \end{pmatrix} = \hat{x}_1^{A_1} \circ \hat{x}_2^{A_2}$$

■

Cette proposition nous permet de réduire le nombre d'équations cinétiques. En effet, nous pouvons remarquer que si $q = \text{rang}(B - A)$ est strictement inférieur à s alors $B - A$ n'est pas de rang complet. Nous pouvons donc exprimer une colonne de $B - A$ comme combinaison linéaire des autres colonnes grâce à la matrice F . Cela nous permet aussi de passer d'un système à s équations cinétiques vers un système à q équations cinétiques et $s - q$ équations algébriques. Pour la suite du travail, cette propriété nous sera d'une grande utilité car elle va nous permettre de réduire le nombre d'équations cinétiques obtenues pour expliquer la dynamique de la réaction de Belousov-Zhabotinskii.

Une manière supplémentaire pour réduire le nombre d'équations cinétiques pour les systèmes avec une variable lente et une variable rapide est le théorème de Tikhonov. Nous l'appliquerons sur la réaction dans le chapitre suivant juste avant l'analyse de la dynamique afin de faciliter celle-ci. Considérons le système suivant :

$$(\Sigma^\delta) \begin{cases} \varepsilon \frac{dx}{d\tau} = g(x, y, z) \\ \delta \frac{dy}{d\tau} = s(x, y, z) \\ \frac{dz}{d\tau} = h(x, y, z) \end{cases}$$

où x, z sont des variables lentes et y est une variable rapide. Le paramètre $0 < \delta \ll 1$ est très petit et g, s, h sont des fonctions régulières. On peut donc considérer l'approximation de (Σ^δ) par (Σ^0) .

$$(\Sigma^\delta) \begin{cases} \varepsilon \frac{dx}{d\tau} = g(x, y, z) \\ \delta \frac{dy}{d\tau} = s(x, y, z) \\ \frac{dz}{d\tau} = h(x, y, z) \end{cases} \quad (\Sigma^0) \begin{cases} \varepsilon \frac{dx}{d\tau} = g(x, \rho(x, z), z) \\ 0 = s(x, y, z) \Rightarrow y = \rho(x, z) \\ \frac{dz}{d\tau} = h(x, \rho(x, z), z) \end{cases}$$

(Σ^δ) est appelé le modèle perturbé et (Σ^0) est le modèle réduit duquel y peut disparaître. Cette démarche peut être justifiée par le Théorème de Tikhonov.

Théorème 3.2.1 (*Tikhonov*)

Si

– $y = \rho(x, z)$ solution de $s(x, y, z) = 0$ est telle que $\frac{\partial s(x, y, z)}{\partial y} < 0$.

(les variables rapides sont stables et explicitables)

– le système réduit (Σ^0) a une unique solution $(x_0(t), z_0(t))$ sur $[0, T]$

Alors, pour $0 < \delta \ll 1$, (Σ^δ) admet une unique solution $(x_\delta(t), y_\delta(t), z_\delta(t))$ sur $[0, T]$ et sur tout $[a, T]$ ($a > 0$), on a

$$\lim_{\delta \rightarrow 0^+} x_\delta(t) = x_0(t) \quad \lim_{\delta \rightarrow 0^+} z_\delta(t) = z_0(t) \quad \text{et} \quad \lim_{\delta \rightarrow 0^+} y_\delta(t) = \rho(x_0(t), z_0(t))$$

3.3 Cycle limite

Définition 3.3.1

Un **cycle limite** est une trajectoire fermée isolée. Isolé signifie que les trajectoires voisines ne sont pas fermées.

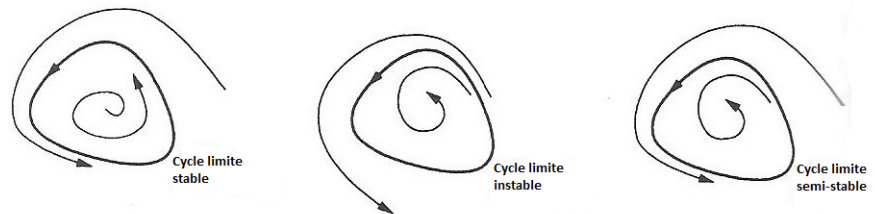


FIGURE 3.1 – Les différents types de cycles limites [18]

Si toutes les trajectoires voisines approchent le cycle limite, il est dit stable ou attractif. Sinon le cycle limite est instable, ou dans des cas exceptionnels, semi-stable.

A présent, nous allons voir le théorème de Poincaré-Bendixson qui nous assure l'existence d'un cycle limite sous certaines conditions.

Théorème 3.3.1 (*Poincaré-Bendixson*)

Supposons que :

- (1) $R \subset \mathbb{R}^2$ est un sous ensemble compact ;
- (2) $\dot{\lambda} = \begin{pmatrix} \dot{x} \\ \dot{z} \end{pmatrix} = f(\lambda)$ est un champ de vecteurs continûment différentiable sur un ouvert contenant R ;
- (3) R ne contient aucun point fixe ;
- (4) Il existe une orbite C contenue dans R .

Alors, soit C s'enroule autour d'une orbite fermée quand $t \rightarrow \infty$, soit C est une orbite fermée. Dans les deux cas R contient une orbite fermée.

Preuve

Ce résultat est un théorème classique de la théorie des systèmes dynamiques, la preuve est donc considérée comme admise. Vous pouvez trouver la preuve dans le livre [18] pp. 203-204.

■

Chapitre 4

Analyse mathématique du modèle Oregonator

Dans la partie précédente, nous avons introduit le modèle Oregonator. Nous avons vu que ce mécanisme engendrait les 6 équations cinétiques suivantes :

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dt} &= k_3YN - k_2XY + k_5XN - 2k_4X^2 \\ \frac{dY}{dt} &= -k_3YN - k_2XY + \frac{1}{2}fk_0OZ \\ \frac{dZ}{dt} &= 2k_5XN - k_0OZ \\ \frac{dN}{dt} &= -k_3YN - k_5XN + k_4X^2 \\ \frac{dO}{dt} &= -k_0OZ \\ \frac{dP}{dt} &= k_3YN + 2k_2XY + k_4X^2\end{aligned}$$

Nous allons donc commencer par vérifier l'unicité et la positivité des équations cinétiques. En effet, pour la suite du travail, il est important de s'assurer que le système d'équations est bien posé.

Le théorème 3.1.2 nous assure que les concentrations resteront toujours positives dans le cas d'un système dynamique décrit par des équations cinétiques. Tandis que la proposition 3.1.1 nous assure l'existence et l'unicité d'une solution. Nous pouvons donc conclure que le système d'équations est bien défini.

Maintenant que le modèle est bien posé, nous allons analyser la dynamique du système donné par les équations cinétiques. Mais avant cela, nous allons essayer de réduire le nombre d'équations cinétiques afin de faciliter l'analyse.

4.1 Réduction du nombre d'équations cinétiques

Dans cette section, nous allons essayer de faciliter l'analyse de la dynamique en réduisant le nombre d'équations cinétiques grâce à la Proposition 3.2.2. Adaptons celle-ci à notre modèle afin d'en créer une nouvelle.

Proposition 4.1.1

Si $q = \text{rang}(B - A) = 4$, alors nous pouvons partitionner A et B de la manière suivante :

$$\begin{aligned} A &= [A_1 \ A_2] \\ B &= [B_1 \ B_2] \end{aligned}$$

où $A_1 \in \mathbb{R}^{6 \times 4}$ et $B_1 \in \mathbb{R}^{6 \times 4}$ tel que le $\text{rang}(B_1 - A_1) = 4$.

De plus, $\exists! F \in \mathbb{R}^{4 \times 2}$ qui satisfait

$$A_2 - B_2 = (A_1 - B_1)F$$

Partitionnons également $x = \begin{pmatrix} \hat{x}_1 \\ \hat{x}_2 \end{pmatrix}$, où

$$\begin{aligned} \hat{x}_1 &= [X \ Y \ Z \ N]^T \\ \hat{x}_2 &= [O \ P]^T \end{aligned}$$

Alors nous obtenons les 4 équations cinétiques et 2 équations algébriques suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_3 Y N - k_2 X Y + k_5 X N - 2k_4 X^2 \\ \frac{dY}{dt} &= -k_3 Y N - k_2 X Y + \frac{1}{2} f k_0 Z O \\ \frac{dZ}{dt} &= 2k_5 X N - k_0 Z O \\ \frac{dN}{dt} &= -k_3 Y N - k_5 X N + k_4 X^2 \\ O &= \frac{1}{f+1} (4N + 2X - 2Y + Z) + \gamma_1 \\ P &= \frac{2N + X - Y + \frac{Z}{2}}{f+1} - 2X - \frac{Z}{2} - 3N + \gamma_2 \end{aligned} \tag{4.1}$$

$$\text{où } \gamma = \begin{pmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} O(0) \\ P(0) \end{pmatrix} - F^T \begin{pmatrix} X(0) \\ Y(0) \\ Z(0) \\ N(0) \end{pmatrix}$$

Démonstration :

Montrons que la dimension du sous-espace stoechiométrique $q = \text{rang}(B - A)$ est égale à 4.

$$q = \text{rang} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 2 & -1 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & f/2 & -1 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} = 4$$

Nous pouvons donc partitionner A en

$$A_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad A_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

et B en

$$B_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & f/2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad B_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 2 \\ 0 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Cette partition convient car le $\text{rang}(B_1 - A_1) = q = 4$.

Maintenant, nous devons trouver la matrice F . Pour cela, nous devons résoudre le système $A_2 - B_2 = (A_1 - B_1)F$ ce qui revient à prendre $F = [(A_1 - B_1)^T(A_1 - B_1)]^{-1}(A_2 - B_2)$. Après résolution du calcul, nous obtenons la matrice F suivante :

$$F = \frac{1}{f+1} \begin{pmatrix} 2 & -2f-1 \\ -2 & -1 \\ 1 & \frac{f}{2} \\ 4 & -3f-1 \end{pmatrix}$$

Ce F est unique car les matrices $(A_2 - B_2)$ et $(A_1 - B_1)$ sont de rang complet. En utilisant la Proposition 3.2.2, nous obtenons donc les 4 équations cinétiques et les 2 équations algébriques suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_3YN - k_2XY + k_5XN - 2k_4X^2 \\ \frac{dY}{dt} &= -k_3YN - k_2XY + \frac{1}{2}fk_0ZO \\ \frac{dZ}{dt} &= 2k_5XN - k_0ZO \\ \frac{dN}{dt} &= -k_3YN - k_5XN + k_4X^2 \\ O &= \frac{1}{f+1}(4N + 2X - 2Y + Z) + \gamma_1 \\ P &= \frac{2N + X - Y + \frac{Z}{2}}{f+1} - 2X - \frac{Z}{2} - 3N + \gamma_2 \end{aligned}$$

$$\text{où } \gamma = \begin{pmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} O(0) \\ P(0) \end{pmatrix} - F^T \begin{pmatrix} X(0) \\ Y(0) \\ Z(0) \\ N(0) \end{pmatrix} \quad \blacksquare$$

Grâce à cette proposition, nous avons pu réduire le nombre d'équations cinétiques en passant de 6 à 4. Mais une fois ce modèle obtenu, avec les changements que nous avons effectués, nous devons vérifier que, pour des conditions initiales positives, la solution du système réduit est toujours positive.

Proposition 4.1.2

Si $q = \text{rang}(B - A) = 4$, alors nous pouvons partitionner A et B de la manière suivante :

$$\begin{aligned} A &= [A_1 \ A_2] \\ B &= [B_1 \ B_2] \end{aligned}$$

où $A_1 \in \mathbb{R}^{6 \times 4}$ et $B_1 \in \mathbb{R}^{6 \times 4}$ tel que le $\text{rang}(B_1 - A_1) = q$.

De plus, $\exists F \in \mathbb{R}^{4 \times 2}$ qui satisfait

$$A_2 - B_2 = (A_1 - B_1)F$$

Partitionnons également $x = \begin{pmatrix} \hat{x}_1 \\ \hat{x}_2 \end{pmatrix}$, où

$$\begin{aligned} \hat{x}_1 &= [X \ Y \ Z \ N]^T \\ \hat{x}_2 &= [O \ P]^T \end{aligned}$$

Alors, pour tout $\hat{x}_1(0) \in [0, \infty[^q$ et pour tout $\gamma \in \mathbb{R}^{(s-q)}$ tel que

$$\gamma + F^T \hat{x}_1(0) \in [0, \infty^{(s-q)}$$

la solution $\hat{x}_1(t)$ de (4.1) est positive pour tout $t \geq 0$.

Démonstration :

Par hypothèse, on a que $\hat{x}_1(0) \geq 0$. De plus on a par (4.1) que $\hat{x}_2(t) = \gamma + F^T \hat{x}_1(t)$.

Comme $\gamma + F^T \hat{x}_1(0)$ est positif par hypothèse, on peut en conclure que $\hat{x}_2(0) \geq 0$.

On a donc $\hat{x}_1(0) \geq 0$ et $\hat{x}_2(0) \geq 0$. Par le corolaire 3.2.1, on a que $\hat{x}_1(t) \geq 0$ pour tout $t \geq 0$. \blacksquare

Nous obtenons ce résultat uniquement si le terme $\gamma + F^T \hat{x}_1(0)$ appartient à $[0, \infty^{(s-q)}$. Or,

comme $\gamma = \begin{pmatrix} O(0) \\ P(0) \end{pmatrix} - F^T \begin{pmatrix} X(0) \\ Y(0) \\ Z(0) \\ N(0) \end{pmatrix}$, le terme $\gamma + F^T \hat{x}_1(0) = \begin{pmatrix} O(0) \\ P(0) \end{pmatrix} \in [0, \infty^{(s-q)}$. Nous

avons donc bien montré que pour des conditions initiales positives, la solution du système réduit est positif.

Cependant, nous voulons encore diminuer le nombre d'équations cinétiques du système. Nous avons vu précédemment que la concentration de BrO_3^- ne varie pas beaucoup pendant une oscillation, nous pouvons donc considérer $\frac{dN}{dt} \approx 0$. Cela nous permet de conserver uniquement 3 équations cinétiques.

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dt} &= k_3YN - k_2XY + k_5XN - 2k_4X^2 \\ \frac{dY}{dt} &= -k_3YN - k_2XY + \frac{1}{2}fk_0ZO \\ \frac{dZ}{dt} &= 2k_5XN - k_0ZO\end{aligned}$$

Grâce à un changement de variables approprié, nous allons modifier notre système en un système sans dimension pour rendre notre analyse plus claire tout en conservant la positivité des solutions. Pour cela, utilisons le changement de variables suivant donné par Tyson [19].

$$x = \frac{X}{X_0}, \quad y = \frac{Y}{Y_0}, \quad z = \frac{Z}{Z_0}, \quad \tau = \frac{t}{T_0}, \quad (4.2)$$

où

$$X_0 = \frac{k_5N}{2k_4}, \quad Y_0 = \frac{k_5N}{k_2}, \quad Z_0 = \frac{(k_5N)^2}{k_4k_0O}, \quad T_0 = \frac{1}{k_0O}.$$

Maintenant, x, y, z représentent les concentrations adimensionnelles de $HBrO_2$, Br^- et $Ce(IV)$, respectivement. Nous obtenons donc le système adimensionnel suivant

$$\begin{aligned}\varepsilon \frac{dx}{d\tau} &= qy - xy + x(1 - x) \equiv g(x, y, z) \\ \delta \frac{dy}{d\tau} &= -qy - xy + fz \equiv s(x, y, z) \\ \frac{dz}{d\tau} &= x - z \equiv h(x, y, z)\end{aligned} \quad (4.3)$$

où les paramètres sont donnés par

$$\epsilon = \frac{k_0O}{k_5N}, \quad \delta = \frac{2k_0k_4O}{k_2k_5N}, \quad q = \frac{2k_3k_4}{k_2k_5}.$$

Avant d'analyser la dynamique du système, nous allons essayer de simplifier à nouveau notre modèle en nous attardant sur les valeurs des paramètres (ϵ et δ). Tyson [20] donne deux choix possibles de paramètres sur base des deux estimations différentes pour k_4 . Une estimation donne une valeur faible pour k_4 en conformité avec les mesures expérimentales de Rovinskii-Zhabotinskii et Thompson, et l'autre donne une valeur plus élevée en accord avec les résultats expérimentaux de Lambertz et Försterling. Dans la suite, nous allons supposer les valeurs des paramètres $\delta \ll \epsilon \ll 1$ qui donnent une valeur faible à k_4 .

Comme δ est relativement petit par rapport à ϵ , nous pouvons appliquer **le théorème 3.2.1 de Tikhonov** au système (4.3) en considérant x et z comme les variables lentes et y la variable rapide. Ce théorème nous permet de réécrire notre système sous forme du système réduit suivant :

$$(\Sigma^0) \begin{cases} \epsilon \frac{dx}{d\tau} = x(1-x) + \frac{f(q-x)}{q+x} z \\ 0 = -qy - xy + fz \Rightarrow y = \frac{fz}{q+x} \\ \frac{dz}{d\tau} = x - z \end{cases}$$

Pour pouvoir considérer ce système, nous devons d'abord vérifier les hypothèses du théorème. En effet, nous avons que $\frac{\partial s}{\partial y}(x, y, z) = -q - x < 0$ car q est une constante positive et x est une concentration. Et le système réduit a une solution unique $(x(t), z(t))$ par la proposition 3.1.1. Alors, pour $0 < \delta \ll 1$, le système (4.3) admet une unique solution $(x_\delta(t), y_\delta(t), z_\delta(t))$ sur $[0, T]$ et sur tout $[a, T]$ ($a > 0$), on a

$$\lim_{\delta \rightarrow 0^+} x_\delta(t) = x_0(t) \quad \lim_{\delta \rightarrow 0^+} z_\delta(t) = z_0(t) \quad \text{et} \quad \lim_{\delta \rightarrow 0^+} y_\delta(t) = \frac{fz}{q+x}$$

4.2 Analyse de la dynamique du système

Nous allons maintenant analyser plus précisément la dynamique de ce système.

$$\epsilon \frac{dx}{d\tau} = x(1-x) + \frac{f(q-x)}{q+x} z \equiv g(x, z) \quad (4.4)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = x - z \equiv h(x, z) \quad (4.5)$$

Grâce à ce système d'équations, nous pouvons obtenir le graphe de l'évolution des différentes concentrations au cours du temps et celui de l'évolution d'une concentration en fonction de l'autre pour $f = 2/3$, $q = 8 * 10^{-4}$ et $\epsilon = 4 * 10^{-2}$.

Sur le graphe de gauche de la FIGURE 4.1, nous pouvons remarquer que les concentrations oscillent de manière périodique pour ces valeurs des paramètres choisies. De plus, les oscillations de x sont plus fortes et plus rapides que celles de z . Le graphe de droite de cette même figure permet aussi de représenter cette différence dans la vitesse de variation des concentrations. Nous allons analyser les différentes parties de ce graphe en commençant au point B.

Du point B jusqu'au point C, la trajectoire est presque horizontale. Nous avons donc une forte variation de x et une faible de z . Ensuite, du point C à D, la variation des deux concentrations se fait de manière relativement lente. Nous avons ensuite, de D vers A, une nouvelle variation rapide de x pour une variation très faible de z . La vitesse est considérable dans la direction horizontale et faible dans la direction verticale, cela nous donne une trajectoire pratiquement horizontalement. Cela est dû au petit paramètre ϵ

qui est présent dans le système d'équations différentielles devant $\frac{dx}{d\tau}$ et qui provoque cette variation rapide de la solution.

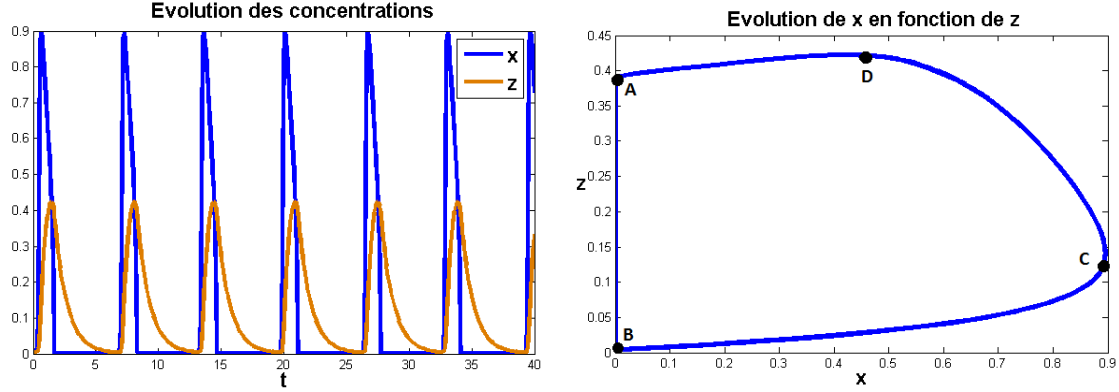


FIGURE 4.1 – Graphes de l'évolution des concentrations avec comme condition initiale $(x_0, z_0) = (1.2 * 10^{-7}, 5 * 10^{-3})$

Ce phénomène oscillatoire est composé de deux phases caractérisé par des échelles de temps très différentes, une rapide et une lente, et est donc appelé **oscillation de relaxation**. Cette variation rapide engendre des pentes très fortes dans l'évolution de sa concentration au cours du temps. Ce type de système est considéré comme raide (stiff) et peut occasionner des erreurs d'arrondis. Ces erreurs peuvent devenir de plus en plus grandes lors de l'utilisation d'un intégrateur. C'est pour cela que nous utiliserons un intégrateur adapté à ce type de problème.

4.2.1 Analyse des points d'équilibre

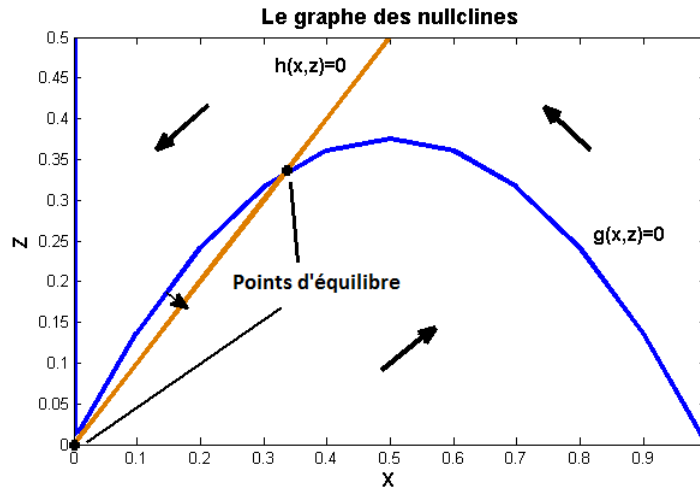
Pour commencer, nous allons donc faire une analyse détaillée du portrait de phase en regardant uniquement dans le cadran où x et z sont positifs. Pour commencer, nous allons calculer les nullclines qui permettent de déterminer les points d'équilibre. Ces deux droites sont données par les équations suivantes :

$$g(x, z) = 0 \Leftrightarrow z = x(x - 1) \frac{x + q}{(x - q)f} \quad (4.6)$$

$$h(x, z) = 0 \Leftrightarrow z = x \quad (4.7)$$

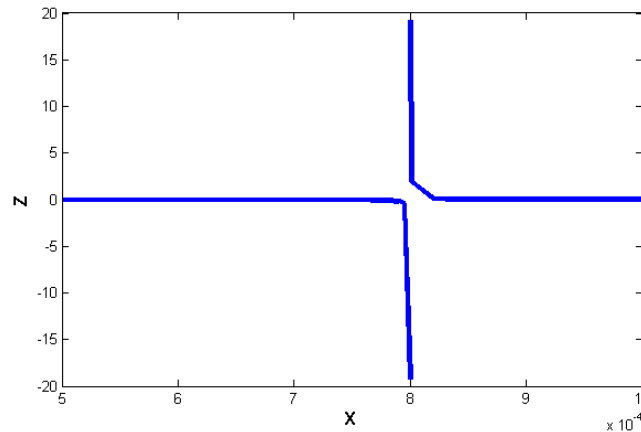
Nous allons donc représenter ces deux droites pour des valeurs de paramètres $f = 2/3$ et $q = 8 * 10^{-4}$.

Sur le portrait de phase présenté à la FIGURE 4.2, nous pouvons distinguer quatre régions qui dictent le comportement des orbites en fonction du signe des dérivées temporelles de x et z . Au-dessus de la courbe $h(x, z) = 0$, on a $z > x$. Alors l'équation (4.5) implique que $\frac{dz}{d\tau} < 0$. En dessous de la courbe $h(x, z) = 0$, z est plus petit que x et donc par la même équation nous avons que $\frac{dz}{d\tau} > 0$.

FIGURE 4.2 – Le portrait de phase de z en fonction de x avec les nullclines

De manière similaire à l'analyse faite pour la courbe $h(x, z)$, au dessus de la courbe $g(x, z) = 0$, nous remarquons que $\frac{dx}{d\tau} < 0$; en dessous de celle-ci, nous avons $\frac{dx}{d\tau} > 0$. Les directions des orbites sont représentées par des flèches sur la FIGURE 4.2.

Nous pouvons voir aussi qu'il y a au moins un point d'équilibre (point d'intersection entre les deux droites). Nous allons donc faire un zoom pour la courbe $h(x, z) = 0$ sur $(0, 0)$ pour voir si elle passe aussi en ce point.

FIGURE 4.3 – Zoom sur le point d'inflexion $q = 8 * 10^{-4}$

En effet, la courbe $h(x, z) = 0$ passe par $(0, 0)$; nous avons bien un deuxième point d'équilibre. Mais nous pouvons remarquer que nous avons une asymptote verticale en $x = q$ car c'est un point d'inflexion de l'équation (4.6).

Nous venons de voir qu'un de ces deux point d'équilibre se situe en $(0, 0)$. Nous devons donc calculer la valeur de l'autre point d'équilibre positif (x^*, z^*) . Puisque ce point se

située à l'intersection des deux droites, nous avons, par l'équation (4.7), que $z^* = x^*$. Par conséquent, (4.6) implique

$$(1 - x^*)(q + x^*) + f(q - x^*) = 0$$

Pour trouver la valeur de x^* nous devons résoudre cette équation quadratique avec les paramètres f et q étant positifs. Pour cela, nous allons calculer le discriminant ρ de cette équation.

$$\rho = (1 - q - f)^2 + 4(fq + q) > 0 \quad \forall f, q > 0$$

Nous obtenons donc 2 solutions pour x^*

$$x^* = \frac{1}{2}(1 - q - f) \mp \sqrt{f^2 + (1 + q)^2 + f(6q - 2)}$$

Comme nous cherchons le point d'équilibre positif, la valeur de x^* qui convient à notre problème est

$$x^* = \frac{1}{2}(1 - q - f) + \sqrt{f^2 + (1 + q)^2 + f(6q - 2)}. \quad (4.8)$$

Pour vérifier si ce point d'équilibre est bien positif, nous allons tracer la courbe $\frac{1}{2}(1 - q - f) + \sqrt{f^2 + (1 + q)^2 + f(6q - 2)}$ en fonction de f pour $q = 8 * 10^{-4}$.

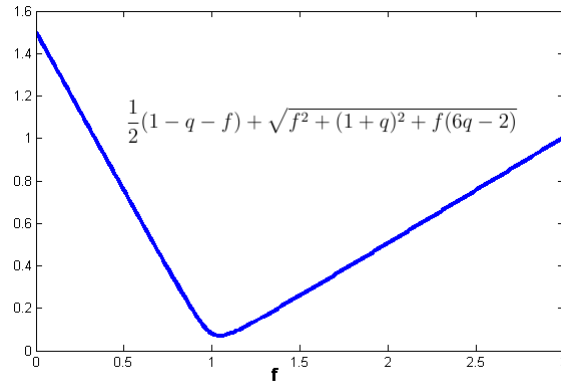


FIGURE 4.4 – Les valeurs du point fixe en fonction de f

En effet, ce point fixe sera toujours positif lorsque $q = 8 * 10^{-4}$.

4.2.2 Stabilité des points d'équilibre

À présent, nous allons étudier la stabilité autour des points d'équilibre du système, composé des équations (4.4) et (4.5). Pour cela, nous allons linéariser nos équations autour des points d'équilibre en calculant la jacobienne qui est donnée par :

$$J(x, z) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\epsilon}(1 - 2x - \frac{2qfz}{(q+x)^2}) & \frac{f(q-x)}{\epsilon(q+x)} \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

- Au point d'équilibre nul $(0, 0)$

Nous devons donc évaluer la jacobienne en ce point afin de connaître la stabilité du système autour de celui-ci.

$$J(0, 0) = \begin{pmatrix} 1/\epsilon & f/\epsilon \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Ensuite, nous allons calculer les valeurs propres $\lambda_{1,2}$ de la jacobienne.

$$\lambda_{1,2} = \frac{\epsilon - 1 \pm \sqrt{\epsilon^2 + 1 + 2\epsilon + 4\epsilon f}}{2\epsilon}$$

Nous ne pouvons pas déduire la stabilité à partir des valeurs propres, nous allons donc utiliser la trace et déterminant de la jacobienne. Nous obtenons les valeurs suivantes :

$$\det(J(0, 0)) = -\frac{f+1}{\epsilon} \quad \text{et} \quad \text{tr}(J(0, 0)) = \frac{1}{\epsilon} - 1$$

Puisque f et ϵ sont positifs, le déterminant sera toujours négatif. Celui-ci étant égal au produit des valeurs propres, nous pouvons en conclure que les parties réelles des valeurs propres seront toujours de signe opposé. Le point d'équilibre $(0, 0)$ est donc un **point selle** instable.

- Au point d'équilibre positif (x^*, z^*) , nous avons que $x^* = z^*$.

Nous avons pu remarquer que pour des valeurs des paramètres bien choisies, nous avons des oscillations périodiques des concentrations. Ces oscillations sont dues à la présence d'un cycle limite dans le plan de phase.

Nous allons montrer l'existence d'un cycle limite autour de ce point d'équilibre pour $q = 8 \cdot 10^{-4}$ fixé avec ϵ et f à déterminer. Nous allons donc appliquer le **théorème 3.3.1 de Poincaré-Bendixson** qui nous assure l'existence d'un cycle limite sous certaines conditions. Pour cela, nous devons vérifier toutes les hypothèses du théorème.

Commençons par vérifier la première hypothèse du théorème qui consiste à construire une région R compacte dont toutes les trajectoires partant de cette région restent à l'intérieur.

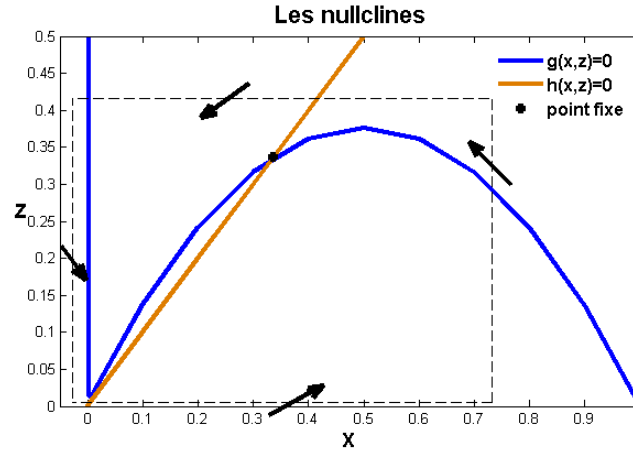


FIGURE 4.5 – La région compacte

Nous pouvons constater que cette région, délimitée par la ligne en pointillé, convient car tous les vecteurs aux extrémités sont dirigés vers l'intérieur. De plus, cette région vérifie aussi la deuxième hypothèse car elle ne contient pas l'ensemble des valeurs de z pour lesquelles $x = -q$ qui est un point singulier de (4.4).

Cependant, cette région ne vérifie pas la troisième hypothèse car elle contient un point d'équilibre dans la région considérée. Mais nous pouvons considérer une région légèrement modifiée qui ne reprend plus le point d'équilibre comme représentée sur la FIGURE 4.6 ci-dessous.

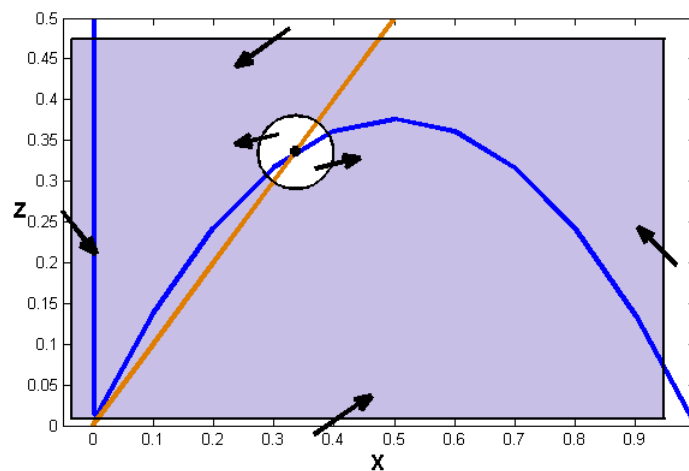


FIGURE 4.6 – La région colorée

Mais, afin que toutes les trajectoires au bord de cette région soient dirigées à l'intérieur, il faut que le point d'équilibre soit instable. Car si le point d'équilibre est instable, il va pousser toutes les trajectoires voisines dans la région colorée. Nous devons donc faire en sorte que ce point fixe soit instable.

Pour cela, il faut que la partie réelle des deux valeurs propres de la jacobienne, évalués au point d'équilibre, soit positive. Cela revient à exiger que le déterminant et la trace de la jacobienne soient positifs.

$$\det(J(x^*, z^*)) > 0 \quad \text{et} \quad \text{tr}(J(x^*, z^*)) > 0$$

Ces deux conditions nous assurent d'avoir deux valeurs propres dont leur partie réelle est positive. Nous allons donc évaluer la jacobienne au point fixe en utilisant l'égalité suivante $x^* = z^*$.

$$J(x^*, z^*) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\epsilon}(1 - 2x^* - \frac{2qfx^*}{(q+x^*)^2}) & \frac{f(q-x^*)}{\epsilon(q+x^*)} \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

La valeur obtenue pour le déterminant est :

$$\det(J(x^*, z^*)) = \frac{fx^{*2} - fq^2 - 2qx^* + 4qx^{*2} + 2q^2x^* - q^2 - x^{*2} + 2x^{*3} + 2fqx^*}{\epsilon(q+x^*)^2} > 0$$

Ce qui revient à écrire la condition suivante :

$$fx^{*2} - fq^2 - 2qx^* + 4qx^{*2} + 2q^2x^* - q^2 - x^{*2} + 2x^{*3} + 2fqx^* > 0$$

Nous allons ensuite remplacer x^* par sa valeur (4.8) afin d'obtenir une inégalité qui dépend uniquement des paramètres à déterminer (ϵ et f). Nous pouvons voir sur le graphe ci-dessous que, pour $q = 8 * 10^{-4}$ fixé, cette condition sera toujours vérifiée.

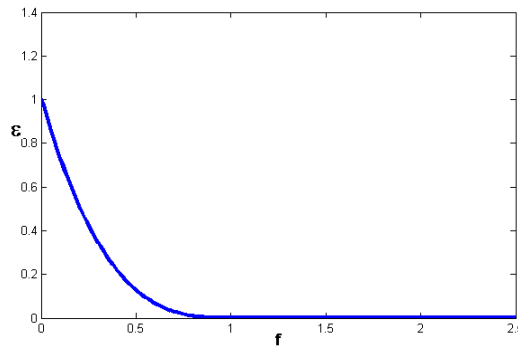


FIGURE 4.7 – Les valeurs du déterminant pour $q = 8 * 10^{-4}$

Ensuite, nous allons trouver les valeurs de ϵ et de f qui vérifient la deuxième condition.

$$\text{tr}(J(x^*, z^*)) = \frac{1}{\epsilon}(1 - 2x^* - \frac{2qfx^*}{(q+x^*)^2}) - 1 > 0$$

Ce qui revient à écrire :

$$\epsilon < \epsilon_c = 1 - 2x^* - \frac{2qfx^*}{(q + x^*)^2} \quad (4.9)$$

Nous allons à nouveau remplacer x^* par sa valeur au point fixe (4.8), afin d'obtenir une valeur pour ϵ qui ne dépendra plus que de f et de q . Si nous fixons $q = 8 * 10^{-4}$, nous pouvons déterminer l'ensemble des valeurs de ϵ et f pour lesquelles la trace sera positive.

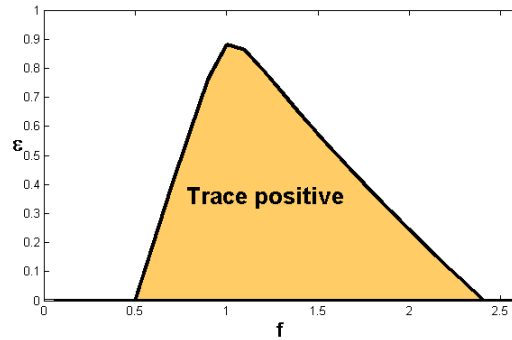


FIGURE 4.8 – Graphe de ϵ en fonction de f

Ce graphe nous permet donc de visualiser l'ensemble des valeurs de f et ϵ qui vérifient la condition (4.9).

Nous devons encore vérifier la dernière hypothèse du théorème en montrant qu'il existe une orbite C contenue dans notre région R . Pour cela, il suffit de prendre une condition initiale à l'intérieur de cette région et, par construction, nous pouvons affirmer qu'elle restera à l'intérieur de la région. En effet, comme toutes les trajectoires au bord de la boîte sont dirigées vers l'intérieur, cette orbite ne pourra donc pas sortir de cette région.

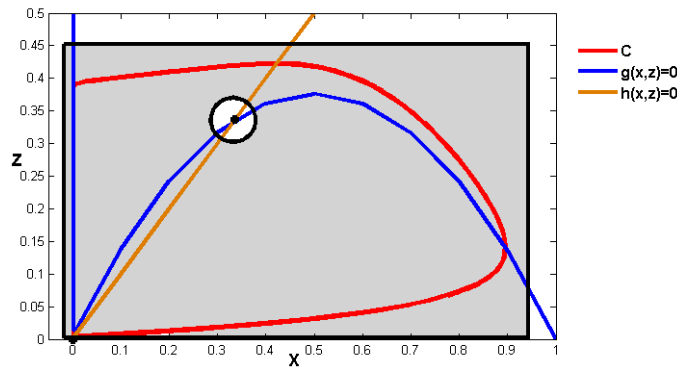
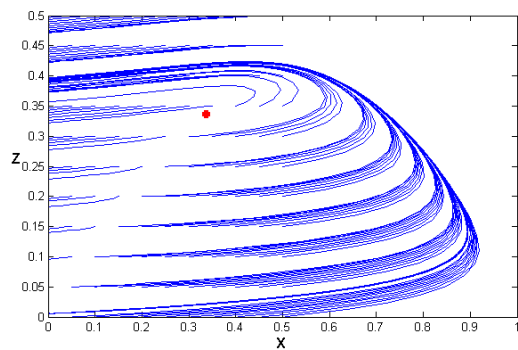


FIGURE 4.9 – Une orbite C se trouvant dans la région R avec comme condition initiale $(x_0, z_0) = (1.2 * 10^{-7}, z_0 = 5 * 10^{-3})$

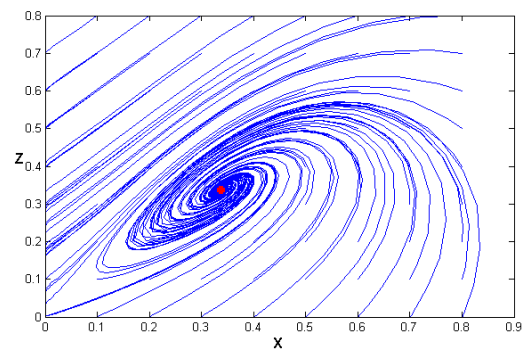
Pour f et ϵ vérifiant la condition (4.9), nous pouvons appliquer le théorème de Poincaré-Bendixson qui nous assure l'existence d'une orbite périodique à l'intérieur de la région considérée.

À présent, nous allons analyser les portraits de phase autour du point d'équilibre positif afin de voir ce qu'il se produit lorsque la condition n'est pas vérifiée (4.9) et voir si nous avons bien un cycle limite dans le cas contraire.

Pour cela, nous allons choisir $f = 2/3$ et $q = 8 * 10^{-4}$ fixés mais deux valeurs de ϵ distinctes, une valeur qui vérifie la condition $\epsilon = 4 * 10^{-4}$ et une qui ne la vérifie pas $\epsilon = 0.6$.



(a) Foyer instable entouré par un cycle limite



(b) Foyer stable

FIGURE 4.10 – Les portraits de phase du point d'équilibre positif pour deux valeurs distinctes de ϵ

Nous pouvons voir que les portraits de phase sont tout à fait différents. Pour le graphe de gauche, la trace de la jacobienne évaluée au point d'équilibre est positive tandis que pour celui de droite la trace est négative. En effet, lorsque la trace est négative la partie réelle des valeurs propres est négative et donc le point fixe est un foyer stable. La modification du paramètre ϵ a donc engendré un changement de stabilité du point fixe et est appelé **bifurcation de Hopf**. Nous avons pris $f = 2/3$ donc $\epsilon_c = 0.3239$, nous avons bien le foyer stable quand $\epsilon = 0.6 > \epsilon_c$ qui se change en foyer instable quand $\epsilon = 4 * 10^{-4} < \epsilon_c$ avec formation d'un cycle limite autour du foyer.

4.2.3 Conclusion

Pour conclure l'analyse de la dynamique du système, nous allons faire une proposition contenant tous les éléments importants obtenus précédemment.

Proposition 4.2.1

Soit le système positif

$$\varepsilon \frac{dx}{d\tau} = x(1-x) + \frac{f(q-x)}{q+x}z \quad (4.10)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = x - z \quad (4.11)$$

où f, q et ϵ sont des paramètres positifs fixés.

Le système est bien défini. Pour toute condition initiale positive, il existe une unique solution qui reste positive au cours du temps.

De plus, il possède deux points d'équilibre dont leur type et leur stabilité sont décrits dans le tableau ci-dessous.

Les points d'équilibre	$(0, 0)$	(x^*, z^*) $x^* = z^* = \frac{1}{2}(1 - q - f) + \sqrt{f^2 + (1 + q)^2 + f(6q - 2)}$		
Type	Point selle	Bifurcation de Hopf $\epsilon_c = 1 - 2x^* - \frac{2qfx^*}{(q+x^*)^2}$		
Stabilité	Instable	Foyer instable avec cycle limite $\epsilon > \epsilon_c$ voir FIGURE 4.10b	Centre $\epsilon = \epsilon_c$	Foyer stable $\epsilon < \epsilon_c$ voir FIGURE 4.10a

TABLE 4.1 – Résumé de l'analyse de la dynamique du système

Troisième partie

Stabilisation de la réaction

Chapitre 5

Systèmes et contrôle

Dans ce chapitre, nous allons rappeler quelques éléments théoriques essentiels pour effectuer la stabilisation de la réaction. Nous commencerons par évoquer quelques définitions et théorèmes de base des systèmes et du contrôle. Nous nous intéresserons ensuite aux méthodes de stabilisation. Nous verrons donc les théorèmes relatifs à l'asservissement d'état et puis à l'estimation d'état. L'ensemble des définitions et théorèmes se trouvant dans ce chapitre sont extraits de la référence [21] et de l'ouvrage d'Antsaklis et Michel [1].

5.1 Quelques notions de base

Dans cette section, nous allons introduire une série de définitions et résultats nécessaires pour une bonne compréhension de la suite. Pour cela, considérons le système différentiel linéaire temps-invariant défini par :

$$\dot{\eta}(t) = A\eta(t) + Bu(t), \quad \eta(0) = \eta_0, \quad t \geq 0$$

avec la fonction de sortie donnée par

$$y(t) = C\eta(t) + Du(t)$$

où

- $\eta(t) \in \mathbb{R}^n$ est le vecteur d'état
- $u(t) \in \mathbb{R}^m$ est le contrôle
- $y(t) \in \mathbb{R}^p$ est la sortie
- A, B, C et D sont des matrices réelles constantes de dimensions compatibles
- $R = [A, B, C, D]$ est la description du système

Pour ce type de système, nous pouvons définir des concepts qui vont nous permettre d'étudier plusieurs propriétés importantes à l'aide des théorèmes des sections suivantes. Commençons par la propriété de stabilité.

Définition 5.1.1

Le système R est **internement (exponentiellement) stable** $\Leftrightarrow \exists M > 0$ et $\exists \sigma > 0$ tels que

$$\forall t \geq 0, \quad \|e^{At}\| \leq Me^{-\sigma t}$$

où $\|\bullet\|$ désigne n'importe quelle norme matricielle induite (= norme d'opérateur).

Le théorème suivant va nous permettre de déterminer à l'aide des valeurs propres de A si le système est internement stable.

Théorème 5.1.1

Soit $\sigma(A)$, l'ensemble des valeurs propres de la matrice A .

$R = [A, B, C, D]$ est internement stable $\Leftrightarrow \forall \lambda \in \sigma(A), \operatorname{Re}(\lambda) < 0$.

En effet, si toutes les valeurs propres de la matrice A sont à parties réelles négatives, le système est internement stable. Nous allons ensuite définir la stabilité externe.

Définition 5.1.2

Soit $\hat{G} \in \mathbb{R}_p(s)^{n \times m}$ la fonction de transfert donnée par

$$\hat{G}(s) = C(sI - A)^{-1}B + D$$

et soit $P[\hat{G}]$ les pôles de la fonction de transfert.

R est **externement (exponentiellement) stable** $\Leftrightarrow$ sa fonction de transfert est holomorphe dans le demi-plan droit (fermé) $\mathcal{C}^+$, c'est-à-dire

$$P[\hat{G}] \subset \mathcal{C}_-$$

Ensuite, intéressons nous à une autre propriété du système : l'observabilité.

Définition 5.1.3

L'état η_0 est dit **inobservable** pour le système $R \Leftrightarrow \forall t > 0 : Ce^{At}\eta_0 = 0$

Définition 5.1.4

Le système R est dit **complètement observable (CO)** $\Leftrightarrow$ le seul état η_0 qui soit inobservable est l'état nul $\eta_0 = 0$

Cependant, il n'est pas évident de vérifier cette définition. Le théorème suivant nous donne une manière de tester rapidement si le système est complètement observable.

Théorème 5.1.2

Considérons la matrice d'observabilité :

$$\vartheta := \begin{pmatrix} C \\ CA \\ \vdots \\ CA^{n-1} \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{mn \times n}$$

Alors, le système R est complètement observable (CO) $\Leftrightarrow \text{rang } \vartheta = n$

Passons maintenant à un autre concept : la contrôlabilité.

Définition 5.1.5

L'état η_0 est dit **contrôlable** pour le système R

$\Leftrightarrow$ cet état, considéré comme l'état initial, peut être ramené à l'état nul en un temps fini à l'aide d'un contrôle approprié.

$\Leftrightarrow \exists t > 0, \exists u \in \mathcal{U} := \{u : [0, t] \rightarrow \mathbb{R}^m : u \text{ est continue par morceaux}\}$ tels que

$$\eta(t) = e^{At}\eta_0 + \int_0^t e^{A(t-\tau)}Bu(\tau)d\tau = 0$$

Définition 5.1.6

Le système R est **complètement contrôlable** (CC) $\Leftrightarrow$ tout état est contrôlable.

De la même manière que pour l'observabilité, nous pouvons définir une matrice de contrôlabilité qui va nous permettre de vérifier si le système est complètement contrôlable.

Théorème 5.1.3

Considérons la matrice de contrôlabilité :

$$\mathcal{C} := (B \quad AB \quad \dots \quad A^{n-1}B) \in \mathbb{R}^{n \times nm}$$

Alors, le système R est complètement contrôlable $\Leftrightarrow \text{rang } \mathcal{C} = n$.

Définition 5.1.7

Le système R est dit (exponentiellement) **stabilisable** lorsque A est (exponentiellement) stable ou R_{0+} est complètement contrôlable, $R_{0+} = [A_{0+}, B_{0+}, C_{0+}, D_{0+}]$ étant la partie instable de R

Le système R est dit (exponentiellement) **déTECTABLE** lorsque A est stable ou R_{0+} est complètement observable.

5.2 Contrôle d'état par asservissement d'état

Un problème fondamental de la théorie des systèmes et du contrôle est la conception d'une "loi de contrôle" $u(\cdot)$ de sorte que, lorsque cette loi est appliquée au système R , ce dernier ait un comportement souhaité.

Par exemple, supposons qu'il existe des états initiaux η_0 tels que les trajectoires d'état libres (c'est-à-dire avec $u(\cdot) \equiv 0$) correspondantes ne convergent pas asymptotiquement vers l'état nul, c'est-à-dire $\lim_{t \rightarrow +\infty} e^{At} \eta_0 \neq 0$ (système internement instable).

Dans ce cas, l'objectif à atteindre sera de concevoir un contrôle $u(\cdot)$ tel que, pour n'importe quel état initial η_0 , la trajectoire d'état $\eta(\cdot)$ correspondante converge vers l'état nul, c'est-à-dire $\lim_{t \rightarrow +\infty} \eta(t) = 0$ (problème de stabilisation).

Un concept fondamental pour résoudre un tel problème est celui d'asservissement (ou feedback). En ce qui concerne plus particulièrement le problème de stabilisation (interne), nous allons voir le concept particulier d'asservissement d'état.

Définition 5.2.1

Une loi d'asservissement d'état est un contrôle $u(t)$ de la forme

$$u(t) = K\eta(t) + v(t)$$

où $K \in \mathbb{R}^{m \times n}$ est appelée matrice de **gain ou d'asservissement** d'état et $v(t)$ est une entrée externe continue par morceaux.

Le premier résultat fondamental est le fait que la contrôlabilité d'un système R permet d'assigner arbitrairement les valeurs propres d'un système asservi, de fixer les valeurs propres de $A + BK$, à l'aide d'une matrice de gain appropriée K .

Théorème 5.2.1 (*Assignabilité spectrale*)

Soit le polynôme caractéristique $\chi_{A+BK} \in \mathbb{R}[s]$ est défini par $\chi_{A+BK} = \det[sI - (A + BK)] = \prod_{i=1}^n (s - \lambda_i)$ où λ_i sont les valeurs propres de $A + BK$.

Pour tout polynôme monique $\pi \in \mathbb{R}[\lambda]$ de degré n , il existe une matrice K d'asservissement telle que $\chi_{A+BK} = \pi \Leftrightarrow$ le système R est complètement contrôlable.

Définition 5.2.2

Une matrice d'asservissement K est dite **stabilisante** pour le système $R = [A, B, C, D]$, si $A + BK$ est stable, c'est-à-dire les valeurs propres de $A + BK$ sont à partie réelle négative, $\text{Re}(\sigma(A + BK)) < 0$.

Théorème 5.2.2 (*Stabilisabilité et asservissement stabilisant*)

$\exists$ une matrice d'asservissement stabilisante $K \Leftrightarrow$ le système R est stabilisable.

5.3 Estimation d'état par injection de sortie

Une question importante en théorie des systèmes et du contrôle est celle de pouvoir estimer la valeur de l'état $\eta(t)$, c'est-à-dire de calculer $\hat{\eta}(t)$ tel que l'erreur d'estimation $e(t) := \eta(t) - \hat{\eta}(t)$ soit aussi petite que possible.

Définition 5.3.1

Une injection (statique) de sortie est l'adjonction, dans le membre de droite de l'équation différentielle décrivant la dynamique de $R = [A, B, C, D]$, d'un terme de la forme

$$Ly(\cdot) = LC\eta(\cdot)$$

où $L \in \mathbb{R}^{n \times p}$ est appelée la **matrice d'injection** de sortie.

Ceci résulte de l'équation différentielle

$$\begin{aligned}\dot{\eta} &= A\eta + Bu + Ly \\ \dot{\eta} &= (A + LC)\eta + Bu\end{aligned}$$

c'est-à-dire en la description de système différentiel : $RL := [A + LC, B, C, D]$.

Théorème 5.3.1 (*Assignabilité spectrale*)

Soit le polynôme caractéristique $\chi_{A+LC} \in \mathbb{R}[s]$ est défini par $\chi_{A+LC} = \det[sI - (A + LC)] = \prod_{i=0}^n (s - \lambda_i)$ où λ_i sont les valeurs propres de $A + LC$.

Pour tout polynôme monique $\pi \in \mathbb{R}[\lambda]$ de degré n , il existe une matrice L d'injection telle que $\chi_{A+LC} = \pi \Leftrightarrow$ le système R est complètement observable.

Définition 5.3.2

Une matrice d'injection L est dite **stabilisante** pour le système $R = [A, B, C, D]$, si $A + LC$ est stable, c'est-à-dire les valeurs propres de $A + LC$ sont à partie réelle négative, $\text{Re}(\sigma(A + LC)) < 0$.

Le théorème suivant va donner la condition sous laquelle on peut obtenir une matrice d'injection stabilisante.

Théorème 5.3.2 (*DéTECTABILITÉ ET INJECTION STABILISANTE*)

Il existe une matrice d'injection stabilisante L (pour $R = [A, B, C, D]$) $\Leftrightarrow$ le système R est détectable.

À présent, nous disposons de tous les outils nécessaires pour résoudre le problème d'estimation d'état.

Définition 5.3.3

Soit un système $R = [A, B, C, 0]$, décrit par

$$\begin{cases} \dot{\eta} = A\eta + Bu \\ y = C\eta \end{cases}$$

où $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$, $B \in \mathbb{R}^{n \times m}$ et $C \in \mathbb{R}^{p \times n}$.

Un **estimateur d'état** pour R est un système $\hat{R} = [A + LC, B, C, 0]$ décrit par

$$\begin{cases} \dot{\hat{\eta}} = A\hat{\eta} + Bu + L(y - \hat{y}) \\ \hat{y} = C\hat{\eta} \end{cases}$$

où la matrice $L \in \mathbb{R}^{n \times p}$ est une matrice d'injection (d'erreur de sortie) et $\hat{\eta}$ est l'état estimé.

Définition 5.3.4 (Erreur d'estimation $e(t) := \eta(t) - \hat{\eta}(t)$)

En utilisant les équations différentielles décrivant la dynamique de R et celle de $\hat{R}$, on obtient que

$$\begin{aligned} \dot{e} &= \dot{\eta} - \dot{\hat{\eta}} = (A\eta + Bu) - (A\hat{\eta} + Bu + L(y - \hat{y})) \\ &= A(\eta - \hat{\eta}) + LC(\eta - \hat{\eta}) \\ &= (A + LC)e \end{aligned}$$

Par conséquent, en notant $e_0 := \eta_0 - \hat{\eta}_0$, l'erreur initiale d'estimation, pour tout $t \geq 0$, vaut

$$e(t) = e^{(A+LC)t} e_0$$

Donc, si le système est détectable, alors on peut concevoir un estimateur d'état (c'est-à-dire une matrice d'injection L) tel que

$$e(t) \xrightarrow[t \rightarrow +\infty]{} 0 \quad \text{exponentiellement}$$

La stabilisation d'un système R par asservissement d'état postule (implicitement) la connaissance exacte de (tout) l'état $\eta(\cdot)$ du système. Cette situation est rarement rencontrée en pratique : on utilise alors une loi de contrôle basée sur un asservissement de l'état estimé.

Chapitre 6

Stabilisation

Grâce à l'analyse dynamique faite dans la partie précédente, nous savons que la réaction présente des oscillations. Dans ce chapitre, nous allons tenter de stabiliser les oscillations des concentrations de la réaction de Belousov-Zhabotinskii. Dans un premier temps, nous allons stabiliser les trajectoires d'état de la dynamique du système de réactions à l'aide de la conception d'une loi de contrôle $u(\cdot)$. Le but de ce contrôle va être d'éliminer les oscillations, ou réduire l'amplitude de celles-ci tout en assurant une convergence vers l'équilibre. Dans un deuxième temps, nous tenterons d'estimer les valeurs des concentrations en tout temps à l'aide d'une matrice d'injection. Cela reviendra donc à stabiliser l'erreur entre les concentrations réelles et celles estimées. Pour finir, nous tenterons de stabiliser les concentrations estimées.

Mais avant de stabiliser le système, puisqu'il est non linéaire, nous devons d'abord le linéariser autour de l'équilibre positif. Ensuite, nous analyserons les propriétés du système obtenu afin de s'assurer qu'on puisse le stabiliser. Cela nous permettra donc d'obtenir la loi de contrôle et la matrice d'injection qu'on réinjectera dans le système non linéaire.

Tous les résultats et graphiques présentés dans ce chapitre sont issus du programme *Matlab* dont les codes sont repris en annexe.

6.1 Linéarisation

Dans cette partie, nous allons linéariser notre système autour de l'équilibre positif afin d'avoir un système plus simple à analyser. En effet, nous ne nous intéressons qu'à ce qui se passe autour de cet équilibre dans le cas où celui-ci est entouré par un cycle limite. Le but d'une linéarisation est de centrer le système en l'équilibre et de le rendre linéaire autour de celui-ci. En effet, dans un voisinage de l'équilibre, un système non-linéaire peut être approximé par un système linéaire.

Pour cela, repartons du système non linéaire composé des 3 équations cinétiques suivant :

$$f(\eta) = \begin{cases} \frac{dX}{dt} = k_3YN - k_2XY + k_5XN - 2k_4X^2 \\ \frac{dY}{dt} = -k_3YN - k_2XY + \frac{1}{2}fk_0ZO \\ \frac{dZ}{dt} = 2k_5XN - k_0ZO \end{cases}$$

où nous posons $\eta = \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$.

Ce système permet de conserver les concentrations oscillantes sans simplifier trop le modèle. Puisque nous nous intéressons à ce qui se passe autour de l'équilibre positif, nous devons connaître la valeur de cet équilibre pour ce modèle. Or, nous connaissons sa valeur pour le système adimensionnel (4.3).

$$\begin{pmatrix} x^* \\ y^* \\ z^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1 - q - f) + \sqrt{f^2 + (1 + q)^2 + f(6q - 2)} \\ \frac{fx^*}{q + x^*} \\ x^* \end{pmatrix}$$

Nous devons donc appliquer le changement de variable (4.2) sur $\begin{pmatrix} x^* \\ y^* \\ z^* \end{pmatrix}$ afin d'obtenir la

valeur du point d'équilibre $\eta^* = \begin{pmatrix} X^* \\ Y^* \\ Z^* \end{pmatrix}$.

$$\begin{aligned} X^* = X_0x^* &= \frac{k_5N}{2k_4} \frac{1}{2}(1 - q - f) + \sqrt{f^2 + (1 + q)^2 + f(6q - 2)} \\ &= \frac{k_5N(1 - f - q) + k_5N\sqrt{f^2 + (1 + q)^2 + f(6q - 2)}}{4k_4} \\ Y^* = Y_0y^* &= \frac{k_5N}{k_2} \frac{fx^*}{q + x^*} \\ &= \frac{fX^*k_5N}{k_3N + k_2X^*} \\ Z^* = Z_0z^* &= \frac{(k_5N)^2}{k_4k_0N} x^* = \frac{(k_5N)^2}{k_4k_0N} \frac{X^*}{X_0} \\ &= \frac{2X^*k_5N}{k_0O} \end{aligned}$$

où $q = \frac{2k_3k_4}{k_2k_5}$.

Ce point d'équilibre se comporte de 3 manières différentes qui dépendent des valeurs des paramètres q et f comme présenté dans la Table 4.1. Nous allons principalement nous

concentrer sur la stabilité du point d'équilibre lorsque celui-ci est un foyer instable entouré par un cycle limite. En effet, il n'est pas intéressant de stabiliser le système lorsque nous avons un foyer stable ou un centre.

En particulier, une solution avec $[H^+] = 0.8 \text{ M}$ donne les constantes de vitesse suivantes

$$\begin{aligned} k_2 &= k_{R2}[H^+] = 8 * 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \\ k_3 &= k_{R3}[H^+]^2 = 1.28 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \\ k_4 &= k_{R4} = 2 * 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \\ k_5 &= k_{R5}[H^+] = 8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

De plus, nous pouvons raisonnablement supposer les concentrations initiales $N_0 = [BrO_3^-]_0 = 0.06 \text{ M}$ et $O = [Org]_0 = 0.02 \text{ M}$, en prenant $k_0 = 1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ce qui nous donne une valeur pour $q = 8 * 10^{-4}$. Il nous reste donc à poser $f = 2/3$ pour que $\epsilon = \frac{k_0 B}{k_5 A} = 4 * 10^{-4} > \epsilon_c$. Nous devons aussi considérer une condition initiale suffisamment proche du cycle afin d'obtenir des concentrations oscillantes. Nous avons donc choisi de prendre la condition initiale suivante

$$\begin{pmatrix} X_0 \\ Y_0 \\ Z_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.44 * 10^{-11} \\ 3.6 * 10^{-13} \\ 2.9 * 10^{-5} \end{pmatrix}$$

Dans la suite, nous utiliserons cette condition initiale et les différentes valeurs des paramètres.

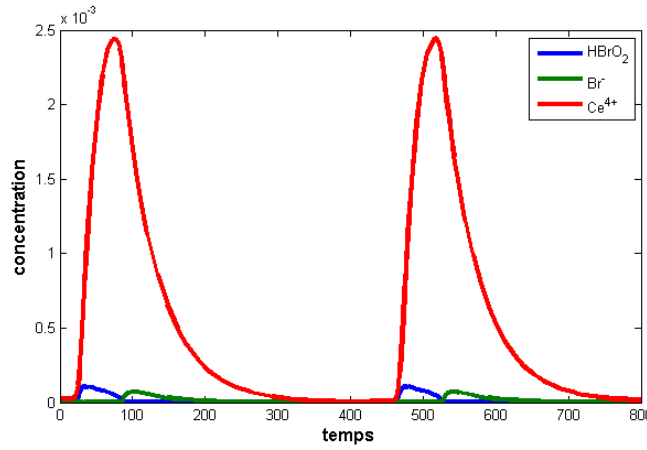


FIGURE 6.1 – L'évolution des concentrations sans loi de contrôle pour les valeurs des paramètres choisies

Maintenant, nous allons introduire deux entrées u_1 et u_2 dans notre modèle en posant $N = N + u_1(t)$ et $O = O + u_2(t)$ afin de pouvoir le contrôler. L'entrée $u_1(t)$ (resp. $u_2(t)$) représente la quantité de concentration N (resp. O) ajouté à la réaction au cours du temps. A présent, le système non linéaire dépend des variables $\eta(t)$ et $u(t) = (u_1(t), u_2(t))^T$ et

est décrit par :

$$f(\eta, u) = \begin{cases} \frac{dX}{dt} = k_3Y(N + u_1) - k_2XY + k_5X(N + u_1) - 2k_4X^2 \\ \frac{dY}{dt} = -k_3Y(N + u_1) - k_2XY + \frac{1}{2}fk_0Z(O + u_2) \\ \frac{dZ}{dt} = 2k_5X(N + u_1) - k_0Z(O + u_2) \end{cases} \quad (6.1)$$

L'ajout d'entrées de ce type dans le modèle devrait nous permettre d'avoir un contrôle sur les oscillations des concentrations. A présent, nous devons trouver la valeurs de $u^* = (u_1^*, u_2^*)$ qui conserve l'équilibre $f(\eta^*, u^*) = 0$. Nous pouvons voir facilement que prendre $u_1^* = u_2^* = 0$ convient.

Pour avoir un système plus simple à analyser, nous aimerions avoir un modèle linéaire. En effet, nous ne nous intéressons qu'à ce qui se passe autour de l'équilibre (η^*, u^*) . Le but d'une linéarisation est de centrer le système en l'équilibre et de linéariser autour de celui-ci. Pour cela, nous devons calculer les matrices jacobienues du système non linéaire évaluées au point d'équilibre. La linéarisation est donc donnée par la formule suivante :

$$\begin{pmatrix} X - X^* \\ Y - Y^* \\ Z - Z^* \end{pmatrix} \cong J_{f_\eta}(\eta^*, u^*) \begin{pmatrix} X - X^* \\ Y - Y^* \\ Z - Z^* \end{pmatrix} + J_{f_u}(\eta^*, u^*) \begin{pmatrix} u_1 - u_1^* \\ u_2 - u_2^* \end{pmatrix}$$

où $J_{f_\eta}(\eta^*, u^*) = \frac{\delta f}{\delta \eta}(\eta^*, u^*)$ est la matrice jacobienne de $f(\eta, u)$ par rapport à la variable η évaluée au point d'équilibre et $J_{f_u}(\eta^*, u^*) = \frac{\delta f}{\delta u}(\eta^*, u^*)$ est la matrice jacobienne de $f(\eta, u)$ par rapport à la variable u évaluée au point d'équilibre. En calculant les matrices jacobienues, nous obtenons le système suivant

$$\begin{pmatrix} X - X^* \\ Y - Y^* \\ Z - Z^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_2Y^* + k_5(N + u_1^*) - 4k_4X^* & k_3(N + u_1^*) - k_2X^* & 0 \\ -k_2Y^* & -k_3(N + u_1^*) - k_2X^* & \frac{1}{2}fk_0(O + u_2^*) \\ 2k_5(N + u_1^*) & 0 & -k_0(O + u_2^*) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X - X^* \\ Y - Y^* \\ Z - Z^* \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} k_3Y^* + k_5X^* & 0 \\ -k_3Y^* & \frac{1}{2}fk_0Z^* \\ 2k_5X^* & -k_0Z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 - u_1^* \\ u_2 - u_2^* \end{pmatrix}$$

Posons $\tilde{\eta} = \eta - \eta^*$ et $\tilde{u} = u - u^*$ qui sont appelés les approximations linéaires du système non linéaire autour de l'équilibre, ce qui nous donne

$$\dot{\tilde{\eta}} = \begin{pmatrix} -k_2Y^* + k_5(N + u_1^*) - 4k_4X^* & k_3(N + u_1^*) - k_2X^* & 0 \\ -k_2Y^* & -k_3(N + u_1^*) - k_2X^* & \frac{1}{2}fk_0(O + u_2^*) \\ 2k_5(N + u_1^*) & 0 & -k_0(O + u_2^*) \end{pmatrix} \tilde{\eta} + \begin{pmatrix} k_3Y^* + k_5X^* & 0 \\ -k_3Y^* & \frac{1}{2}fk_0Z^* \\ 2k_5X^* & -k_0Z^* \end{pmatrix} \tilde{u}$$

Attention, puisque nous travaillons avec le modèle linéarisé, le modèle non linéaire ne sera valable qu'autour de l'équilibre.

Tout cela nous permet de réécrire le système sous la forme

$$\dot{\tilde{\eta}} = A\tilde{\eta} + B\tilde{u} \quad (6.2)$$

avec la fonction de sortie donnée par

$$y = C\tilde{\eta} + D\tilde{u}$$

Nous devons donc définir C et D . Nous choisissons $D = 0$, car nous décidons de ne pas faire intervenir les entrées dans la fonction de sortie. Par contre, C sera non nulle et elle dépendra des concentrations ajoutées. Par exemple, si nous choisissons de mesurer toutes les concentrations :

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

La description de notre système est donc $R = [A; B; C; D]$ où chaque matrice a été définie plus haut. Remarquons que nous avons un système linéaire et temps invariant. Nous pourrions donc utiliser tous les résultats associés à ce genre de système.

6.2 Propriétés du système

A présent, analysons les propriétés du système linéaire. Nous obtenons les résultats suivants :

1. Le système n'est pas internement stable.

En effet, les valeurs propres de la matrice A ne sont pas toutes à parties réelles négatives,

$$\lambda_1 = -32.6968 \quad \lambda_2 = 0.1027 \quad \lambda_3 = 0.0314$$

2. Le système n'est pas externement stable.

En effet, les pôles de la fonction de transfert $\hat{G}(s)$ ne sont pas tous à parties réelles négatives,

$$s_1 = -32.6968 \quad s_2 = 0.1027 \quad s_3 = 0.0314$$

3. Le système est complètement contrôlable.

Le nombre de conditionnement de la matrice de contrôle est : $8.75316 * 10^3$.

4. Le système est complètement observable.

Le nombre de conditionnement de la matrice d'observabilité est : $1.49134 * 10^3$.

5. Comme le système est complètement observable et que nous avons choisi C une matrice identité, il est donc détectable.

6. Comme le système est complètement contrôlable et que nous avons choisi C une matrice identité, il est donc stabilisable.

Notons que le nombre de conditionnement des matrices nous indique qu'il est possible que notre programme engendre des résultats corrects mathématiquement mais impossibles chimiquement.

6.3 Asservissement d'état

Pour stabiliser notre système autour de l'équilibre, nous allons introduire une entrée sous forme de loi de contrôle $\tilde{u}$ linéaire en l'état $\tilde{\eta}$. Dans ce but, nous allons construire une loi d'asservissement d'état $\tilde{u}(t) = K\tilde{\eta}(t)$, où K est une matrice de gain (ou feedback d'état). Avec une telle loi, nous aurons un système asservi et son équation différentielle pourra se réécrire sous la forme

$$\dot{\tilde{\eta}} = A\tilde{\eta} + B\tilde{u} = A\tilde{\eta} + BK\tilde{\eta} = (A + BK)\tilde{\eta}$$

Nous obtenons donc un nouveau système linéaire et temps invariant : $R_A = [A+BK, B, C, 0]$. L'état pourra donc s'exprimer sous la forme

$$\tilde{\eta}(t) = e^{(A+BK)t}\tilde{\eta}_0$$

Nous voudrions que cette opération rende le système linéaire stable et donc que $A + BK$ soit stable. Par conséquent, la matrice K recherchée devra être stabilisante. Pour trouver une telle matrice K , nous avons deux méthodes à notre disposition :

1. l'assignation spectrale
2. le contrôle LQ-optimal

Notons que, puisque notre système est stabilisable, le théorème 5.2.2 nous assure que nous trouverons au moins une matrice d'asservissement stabilisante.

Appliquons la loi de contrôle obtenue grâce au modèle linéaire sur le modèle non linéaire (6.1). Cela nous permettra de vérifier si la matrice de feedback donne des entrées positives et si les concentrations suivent le comportement voulu. Pour appliquer cette loi de contrôle au modèle non linéaire, nous devons donc exprimer la loi d'asservissement $\tilde{u}(t) = K\tilde{\eta}(t)$ en fonction de η et u uniquement.

$$u = \tilde{u} + u^* = K(\eta - \eta^*) + u^* = K\eta - (K\eta^* - u^*) = K\eta + v$$

C'est un feedback affine pour le système non linéaire, qui nous donne le système en boucle fermé suivant

$$\dot{\eta} = f(\eta, K(\eta - \eta^*) + u^*) \tag{6.3}$$

Il est évident que (η^*, u^*) est un équilibre pour le système en boucle fermé. La linéarisation du système autour de (η^*, u^*) est donnée par :

$$\dot{\tilde{\eta}} = (A + BK)\tilde{\eta}$$

Le théorème suivant donne les conditions pour lesquelles la stabilité de l'équilibre du système non linéaire peut être étudiée par l'étude de sa stabilité comme un équilibre du système linéaire, voir [11].

Théorème 6.3.1

Soit (η^*, u^*) est un point d'équilibre pour le système non linéaire

$$\dot{\eta} = f(\eta, K(\eta - \eta^*) + u^*)$$

où $f : D \rightarrow \mathbb{R}^n$ est continument différentiable et D est un voisinage de l'équilibre. Soit

$$A + BK = \left. \frac{\partial f}{\partial \eta}(\eta, K(\eta - \eta^*) + u^*) \right|_{\eta=\eta^*}$$

Alors, l'origine est asymptotiquement stable si $\text{Re}(\lambda_i) < 0$ pour toutes valeurs propres de $A + BK$.

Démonstration :

Si cette preuve vous intéresse, vous pouvez la consulter dans le livre [11] pp.139-142. ■

Ce théorème affirme que la stabilité du système linéaire (6.2) implique la stabilité asymptotique de l'équilibre du système en boucle fermé (6.3). Comme K est tel que $A + BK$ est stable, par ce théorème l'équilibre (η^*, u^*) est asymptotiquement stable pour le système en boucle fermé (6.3) et nous pouvons dire que $\tilde{u}(t) = K\tilde{\eta}(t)$ donne une stabilisation locale du système.

6.3.1 Assignment spectrale

Une façon de trouver une matrice d'asservissement est d'utiliser le théorème 5.2.1 d'assignabilité spectrale (aussi appelé placement des pôles). Pour appliquer ce théorème, la méthode est assez simple : imposer des valeurs propres à $A + BK$ pour que la stabilisation soit rapide mais que l'entrée $\tilde{u}(t)$ soit physiquement acceptable. Nous allons suivre les étapes suivantes pour trouver K :

1. Choisir un vecteur p composé de n valeurs propres (le nombre maximum de valeurs propres identiques doit correspondre au nombre d'entrées : 2 dans notre cas)
2. Calculer la matrice K telle que $\sigma(A + BK) = p$
3. Analyser l'entrée correspondante et vérifier qu'elle est physiquement possible.
4. Analyser les trajectoires d'états et voir si ce K répond à nos attentes au niveau efficacité de stabilisation.

Objectif : trouver le jeu de valeurs propres négatives donnant la matrice K stabilisante ayant le meilleur compromis entre une entrée acceptable et une stabilisation efficace.

- Par entrée acceptable, nous entendons que les entrées ne doivent pas dépasser un seuil de 0.2M. Ce seuil a été fixé pour rester cohérent avec les conditions initiales $N_0 = 0.06$ M et $O = 0.02$ M. Nous devons aussi faire en sorte que le contrôle soit réalisable. Pour cela, nous ne pouvons pas avoir des entrées négatives car cela signifierait que l'on devrait enlever une partie de la concentration ; ce qui est impossible !
- En ce qui concerne la stabilisation, celle-ci est considérée comme efficace lorsque que l'erreur relative est inférieure à 10^{-2} après 80s et reste inférieure par la suite.

Pour pouvoir choisir cette matrice K optimale, nous sommes donc bien obligé d'analyser l'effet de cette stabilisation sur notre système non linéaire. Dans un premier temps, nous allons regarder ce qu'il se passe lorsque nous n'imposons pas aux entrées d'être positives. Ensuite nous analyserons le problème lorsque nous forçons les entrées à rester positives. Cette matrice de gain sera, lors des simulations numériques, déterminée à l'aide de la fonction "place" du logiciel *Matlab*.

Dans le but de choisir des valeurs propres pour la matrice $A + BK$, nous testons plusieurs jeux de valeurs propres sur le système avec la condition initiale et les valeurs des paramètres décrits précédemment.

Tentons d'en trouver un qui atteint l'objectif recherché. Nous avons pu remarquer que pour un jeu de valeurs propres entières consécutives et inférieures à -4 ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \in \mathbb{Z}$ $\lambda_1 \leq -4$ $\lambda_2 = \lambda_1 - 1$ $\lambda_3 = \lambda_1 - 2$), les entrées sont fortement négatives et engendrent des concentrations négatives. Nous avons aussi constaté que, lorsque deux valeurs propres sont identiques, nous avons souvent un pic négatif pour les entrées qui amène à des concentrations négatives. Nous privilégierons donc des valeurs propres distinctes et pas trop proches. De plus, nous avons remarqué que l'ordre des valeurs propres a de l'importance pour la stabilisation du système. Nous allons commencer par prendre un jeu de valeurs propres entières avec une comprise entre -6 et -7 et l'autre, plus petite, comprise entre -2 et -3.

- Pour les jeux de valeurs propres $[-2, -5, -7]$, $[-4, -2, -6]$ nous obtenons les graphes suivants :

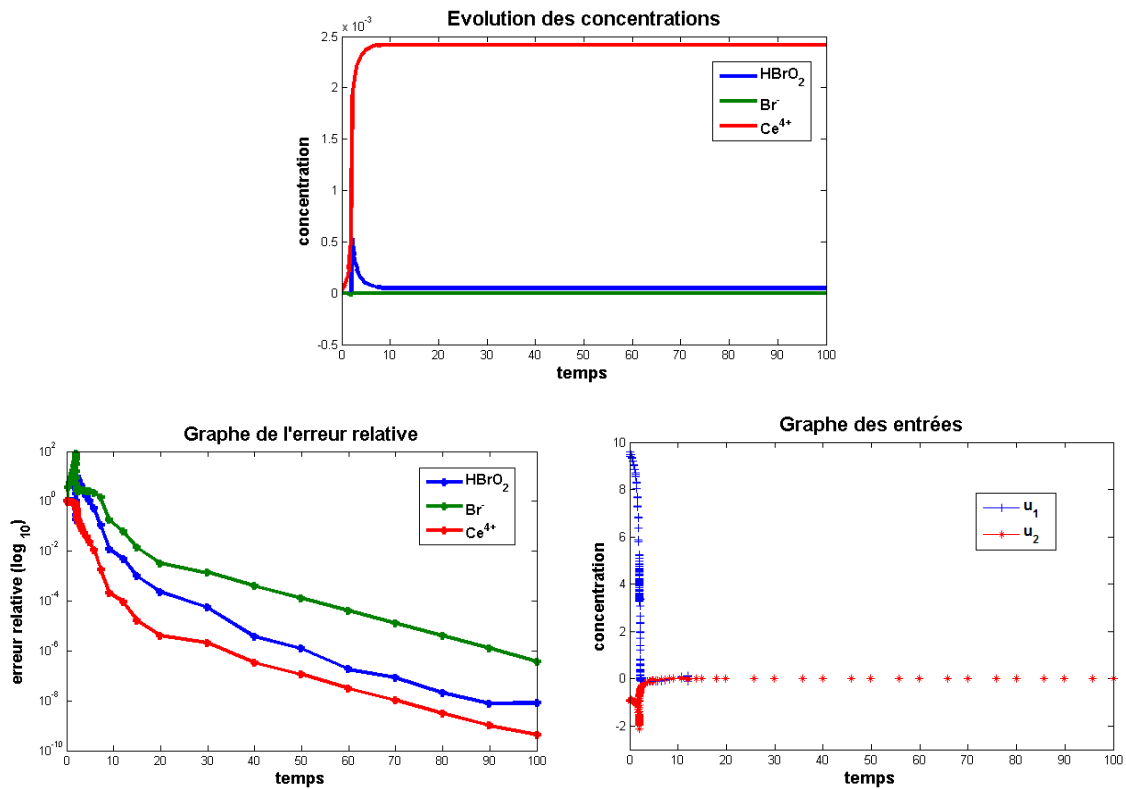


FIGURE 6.2 – Assignment spectrale avec les valeurs propres : $[-2, -5, -7]$

Le système est rapidement stabilisé, l'erreur pour les différentes concentrations est inférieure à 10^{-2} après 20 secondes. Mais, nous pouvons voir sur la FIGURE 6.2 que les entrées varient entre -3 et 9 M ce qui est beaucoup trop important. Nous ne sommes pas satisfait de ce genre de comportement ; les entrées dépassent largement le seuil fixé de 0.2M et, en plus, elles sont négatives. Nous voudrions un compromis entre une stabilisation rapide et des entrées raisonnables et positives. Nous allons diminuer le module des valeurs propres et choisir des valeurs propres comprises entre -0.5 et -3.

- Pour les valeurs propres $[-0.7, -1.5, -3]$, $[-1, -2, -3]$, $[-3, -2, -0.5]$:

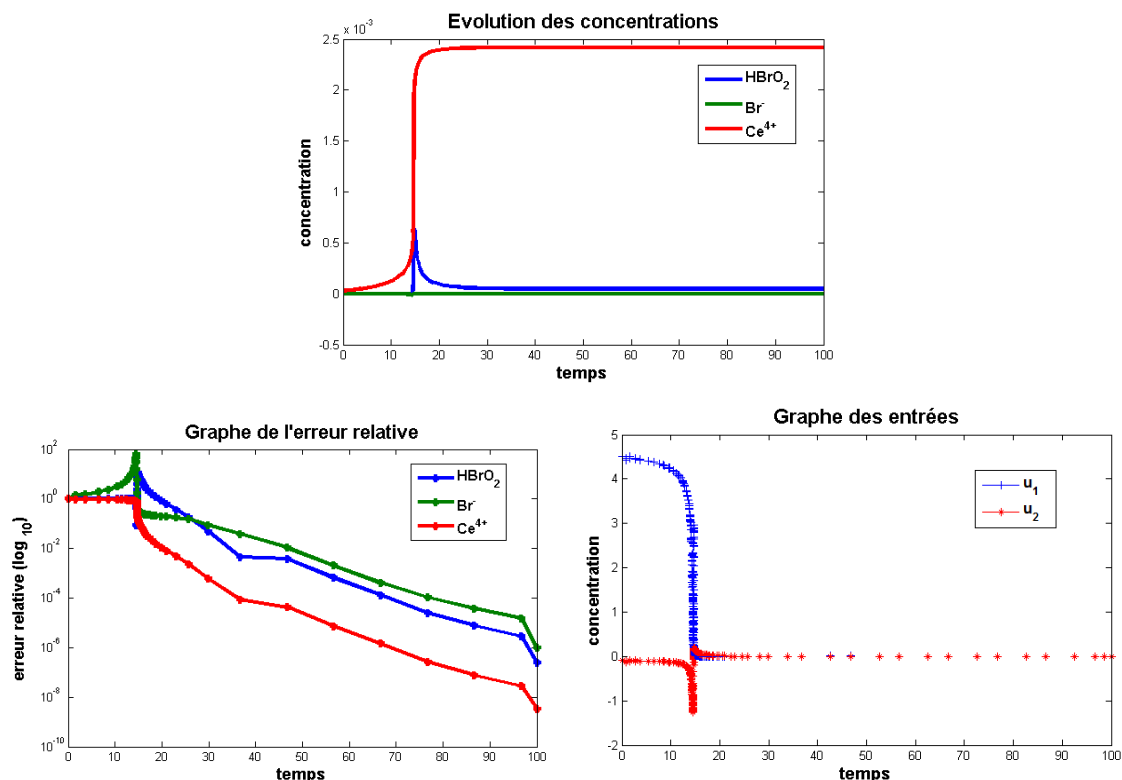


FIGURE 6.3 – Assignment spectrale avec les valeurs propres : $[-3, -2, -0.5]$

Nous obtenons les mêmes types de graphes que pour le système précédent. Puisque nous avons diminué le module des valeurs propres, la convergence vers l'équilibre est moins rapide que précédemment mais les entrées sont moins grandes. Le système est donc stabilisé après 20 secondes, temps à partir duquel l'erreur pour les différentes concentrations est inférieur à 10^{-2} . Quant aux entrées, elles varient entre -1 et 4.5 M, ce que est encore fortement supérieur au seuil fixé. Nous voudrions encore réduire la valeur des entrées et faire en sorte qu'elles soient positives tout en conservant la convergence. Pour cela, nous allons à nouveau diminuer le module des valeurs propres et prendre des valeurs propres dont le module est inférieur à 0.11.

- Pour les valeurs propres $[-0.11, -0.07, -0.03]$, $[-0.1, -0.08, -0.03]$, $[-0.02, -0.5, -0.1]$:

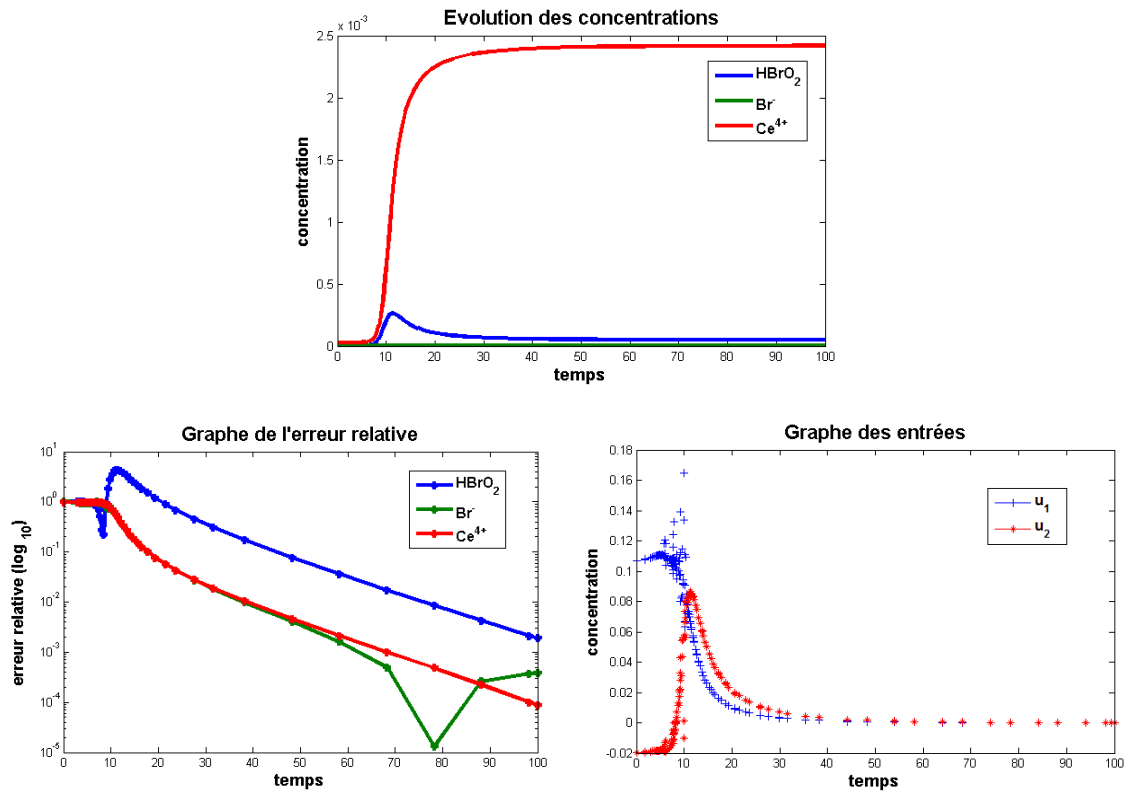


FIGURE 6.4 – Assignment spectrale avec les valeurs propres : $[-0.11, -0.07, -0.03]$

Nous pouvons voir, grâce au graphe de l'erreur, que la convergence vers l'équilibre est beaucoup moins rapide. Cependant, la stabilisation est toujours efficace car l'erreur est inférieure à 10^{-2} après 75 secondes pour toutes les concentrations. De plus, les entrées sont, à présent, raisonnables. En effet, celles-ci varient entre -0.02 et 0.2 et donc ne dépassent pas le seuil fixé. Mais nous avons une petite partie des entrées qui est encore négative. Ce jeu de valeurs propres est intéressant car nous avons enfin des entrées acceptables et une stabilisation efficace vers l'équilibre. A présent, nous allons essayer d'obtenir des entrées positives uniquement. Pour cela, nous ne pouvons plus diminuer le module des valeurs propres car nous risquons de perdre l'efficacité de la stabilisation du système. Nous allons donc augmenter le module d'une valeur propre.

- Pour les valeurs propres $[-0.11, -8, -0.03]$:

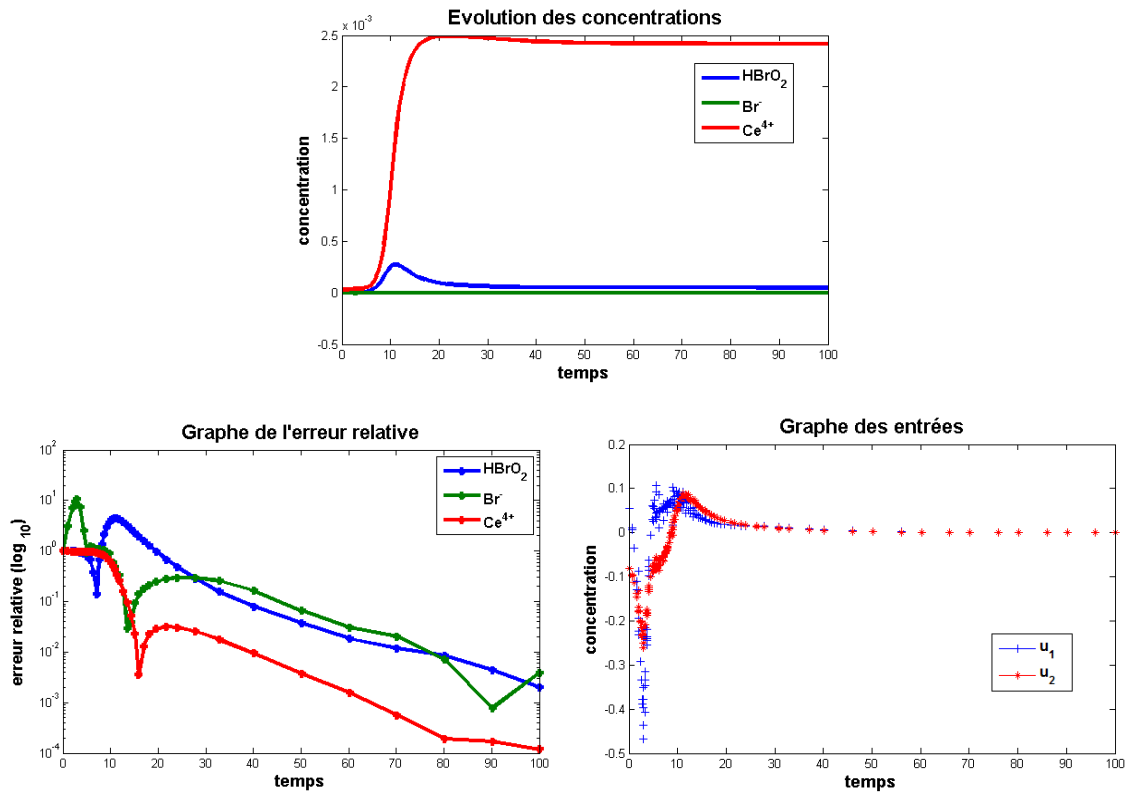


FIGURE 6.5 – Assignment spectrale avec les valeurs propres : $[-0.11, -8, -0.03]$

La convergence n'est pas plus rapide que précédemment et les entrées sont presque toujours négatives. Nous avons constaté que lorsque nous augmentons encore un peu le module de cette valeur propre jusque 13, nous atteignons la valeur de saturation. En effet, nous perdons la convergence si son module est supérieur à 13 car les entrées explosent. On observe le même type de comportement lorsqu'on augmente de trop le module d'une autre valeur propre. Dès lors, augmentons fortement le module de deux valeurs propres.

- Pour les valeurs propres $[-0.11, -12, -15]$:

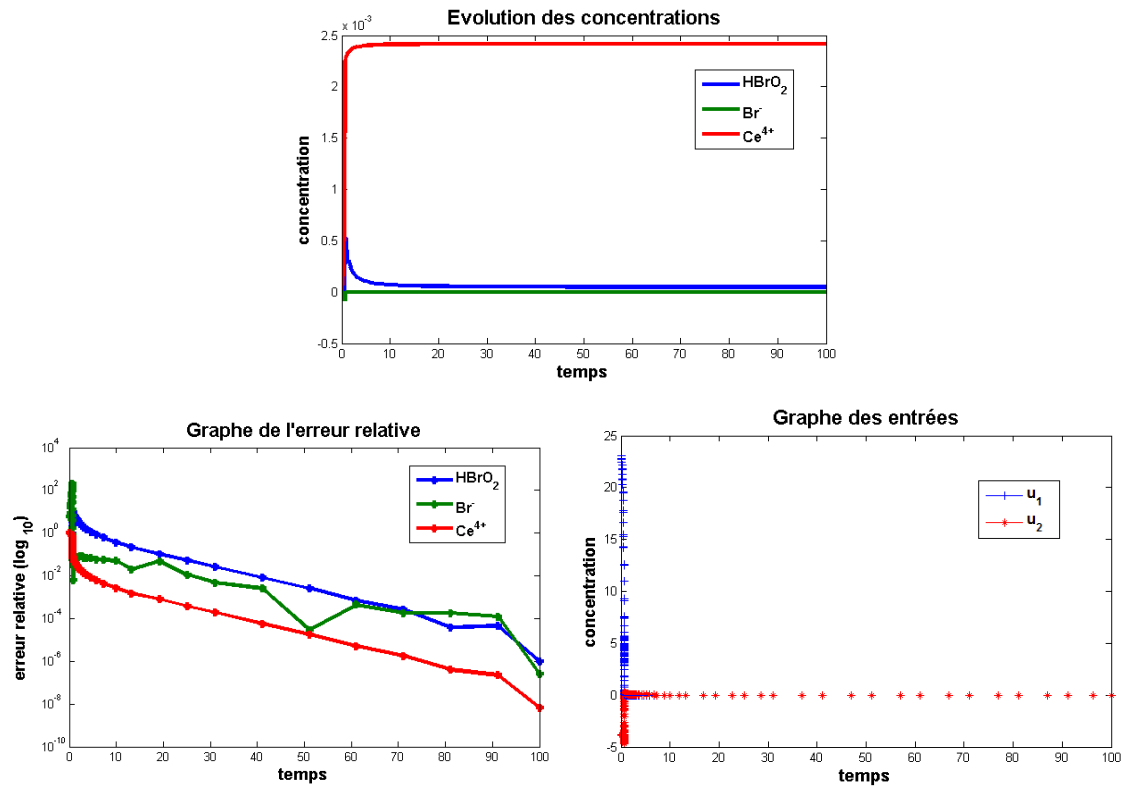


FIGURE 6.6 – Assignment spectrale avec les valeurs propres : $[-0.11, -12, -15]$

La convergence est plus rapide, l'erreur atteint une valeur inférieure à 10^{-2} après 40 secondes. Mais les entrées sont beaucoup trop grandes et négatives, elles varient entre -5 et 24. Ce modèle n'est donc pas intéressant car les entrées dépassent largement le seuil fixé.

Nous voulons maintenant que le système oscille avant de se stabiliser au point d'équilibre. Pour cela, nous allons choisir deux valeurs propres complexes conjuguées dont la partie réelle est négative. Commençons par prendre des petites valeurs propres dont le module de la partie réelle est inférieure à 0.5. Pour les valeurs propres complexes conjuguées, nous choisissons le module de la partie complexe égale à 1 afin d'obtenir des oscillations.

- Pour les valeurs propres $[-0.2+i, -0.2-i, -0.6]$:

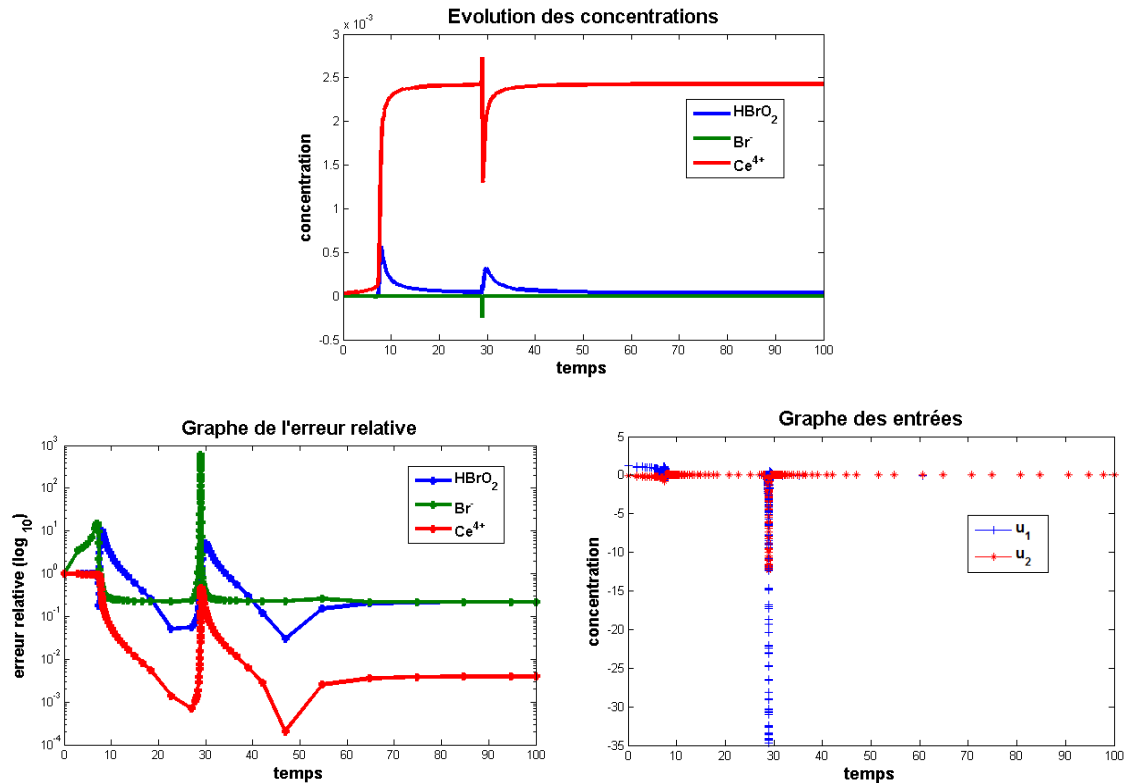


FIGURE 6.7 – Assignment spectrale avec les valeurs propres : $[-0.5, -0.2+i, -0.2-i]$

Notre système a donc le comportement voulu, les concentrations oscillent avant de se stabiliser. Puisque notre système oscille une fois avant de se stabiliser, la stabilisation prend donc plus de temps. Le système est considéré comme stabilisé après 50 secondes. Cependant cette stabilisation n'est pas efficace car l'erreur n'est pas inférieure à 10^{-2} . De plus, les entrées varient entre -30 et 1 M et nous pouvons remarquer que les oscillations des concentrations sont dues à des entrées négatives. En effet, il y a une correspondance entre les pics négatifs des entrées et les oscillations des concentrations. Certaines concentrations deviennent donc négatives à cause de la valeur des entrées. Ce comportement est intéressant mais nous voudrions que les oscillations soient dues à des entrées positives, ce qui nous assurerait la positivité des concentrations.

Après avoir modifier petit par petit ce jeu de valeurs propres, nous avons pu remarquer que si l'on augmente le module de la partie complexe, le nombre d'oscillations augmente et peut devenir infini. Par contre, si l'on diminue le module, les oscillations ne sont plus présentes et nous nous retrouvons avec une évolution des concentrations semblable au système de la FIGURE 6.3.

6.3.2 Contrôle LQ-optimal

La méthode du LQ-optimal ne va pas chercher à définir un K pour nous assurer des valeurs propres choisies. Cette méthode définit plutôt un coût

$$J(u) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} x^T Q x + u^T R u \, dt$$

où R et Q sont des matrices carrées, respectivement semi-définie-positive et définie-positive. Nous choisissons donc ces deux matrices au lieu de choisir les valeurs propres. Notre objectif est de trouver la matrice de gain K tel que le feedback $u = Kx$ minimise la fonction de coûts quadratique $J(u)$.

Pour cela, nous devons choisir les composantes de Q et R en fonction de ce que nous voulons minimiser :

- pondération de Q pour minimiser les éléments de x
- pondération de R pour minimiser les entrées

Cette matrice de gain K sera, lors des simulations numériques, déterminée à l'aide de la fonction "lqr" du logiciel Matlab.

Objectif : trouvez Q et R telle que la matrice K donne l'entrée $u = Kx$ acceptable.

Par entrée acceptable, nous entendons que les entrées ne doivent pas dépasser un seuil de 0.2M. Ce seuil a été fixé pour rester cohérent avec les conditions initiales $N_0 = 0.06 \text{ M}$ et $O = 0.02 \text{ M}$. Nous devons aussi faire en sorte que le contrôle soit réalisable. Pour cela, nous ne pouvons pas avoir des entrées négatives car cela signifierait que l'on devrait enlever une partie de la concentration ; ce qui est impossible !

Remarquons que par cette méthode, nous avons plus de "pouvoir" sur le système. En effet, avec la méthode précédente, il nous aurait été impossible de décider que l'entrée u_1 soit moins utilisée que l'entrée u_2 , alors qu'ici, c'est possible en choisissant par exemple

$$R = \begin{pmatrix} 10 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

De plus, cette méthode nous permet également de choisir si nous voulons minimiser certaines composantes de l'état en jouant sur la matrice Q . Cela aurait été plus difficile avec la méthode précédente car il faut trouver comment jouer sur les valeurs propres d'une matrice pour avoir un impact sur certaines composantes.

Le premier test que nous faisons consiste à utiliser des matrices identités pour Q et R . Cela signifie que le contrôle ramènera les 3 concentrations à l'équilibre et minimisera de la même manière les 2 entrées.

Voici les résultats obtenus :

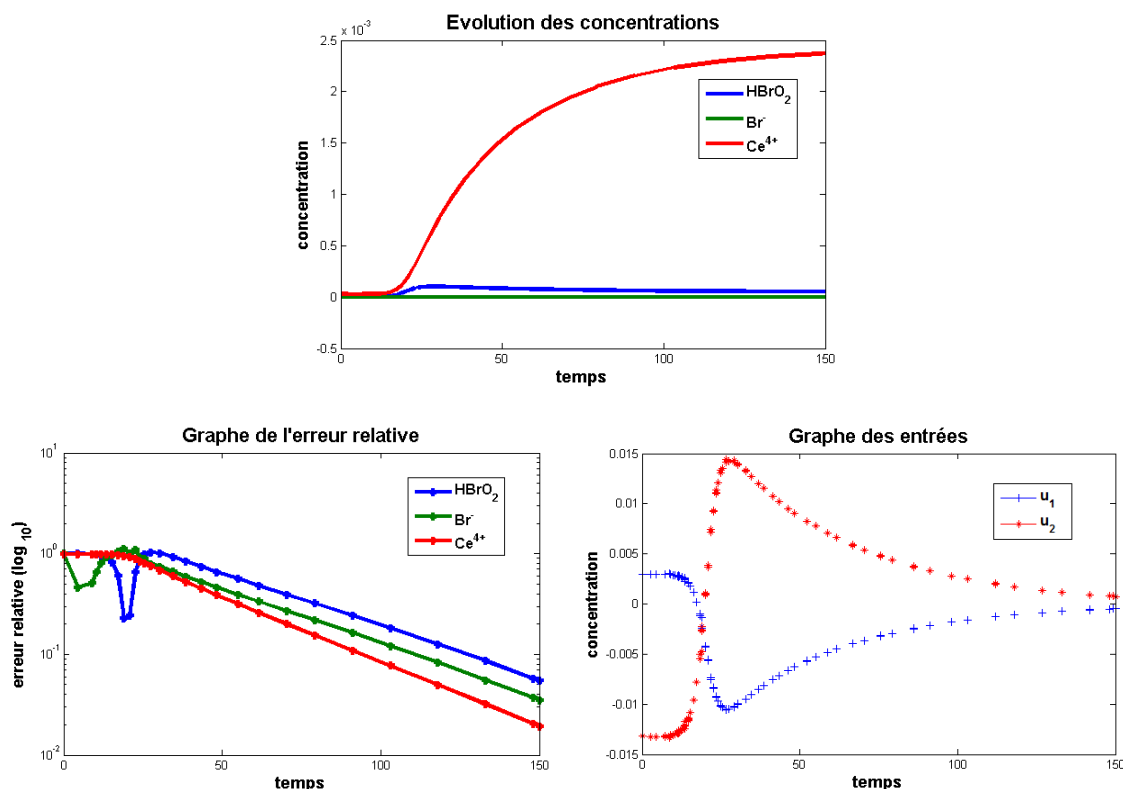


FIGURE 6.8 – LQ-optimal avec des matrices identités pour Q et R

Nous pouvons voir que les entrées varient entre -0.015 et 0.015, ce qui est bien inférieur au seuil fixé. Mais, il faut attendre plus de 100 secondes avant que l'erreur atteigne une valeur inférieure à 10^{-1} . La stabilisation vers l'équilibre est donc plutôt lente. Cependant, vu que ces entrées sont assez petites, nous pouvons tenter de les augmenter et regarder ce que ça peut apporter à la stabilisation.

Après de multiples essais, nous avons remarqué que, avec une matrice Q qui vaut l'identité multipliée par un nombre $\delta > 1$ (ou < 1) et R l'identité, la stabilisation de la solution chimique se fait de la même manière. Dans le cas contraire, si nous prenons Q l'identité et R une matrice identité multipliée par un nombre $\delta > 1$ (ou < 1), la valeur des entrées n'est pas modifiée.

Pour Q et R des matrices identités, nous obtenons la matrice d'asservissement d'état suivante :

$$K = \begin{pmatrix} -175.0629 & 173.4687 & 2.1218 \\ 333.4991 & -330.3496 & -0.1711 \end{pmatrix}$$

Les deux lignes de K ne sont pas identiques pour toutes les composantes. Comme $u = Kx$, cela signifie que les 2 entrées ne dépendent pas de la même façon des concentrations.

A présent, pondérons la matrice R de façon à rendre la minimisation d'une entrée plus

importante que celle de l'autre. Pour cela, prenons Q qui vaut l'identité, et

$$R = \begin{pmatrix} 10 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Nous obtenons les graphes suivants :

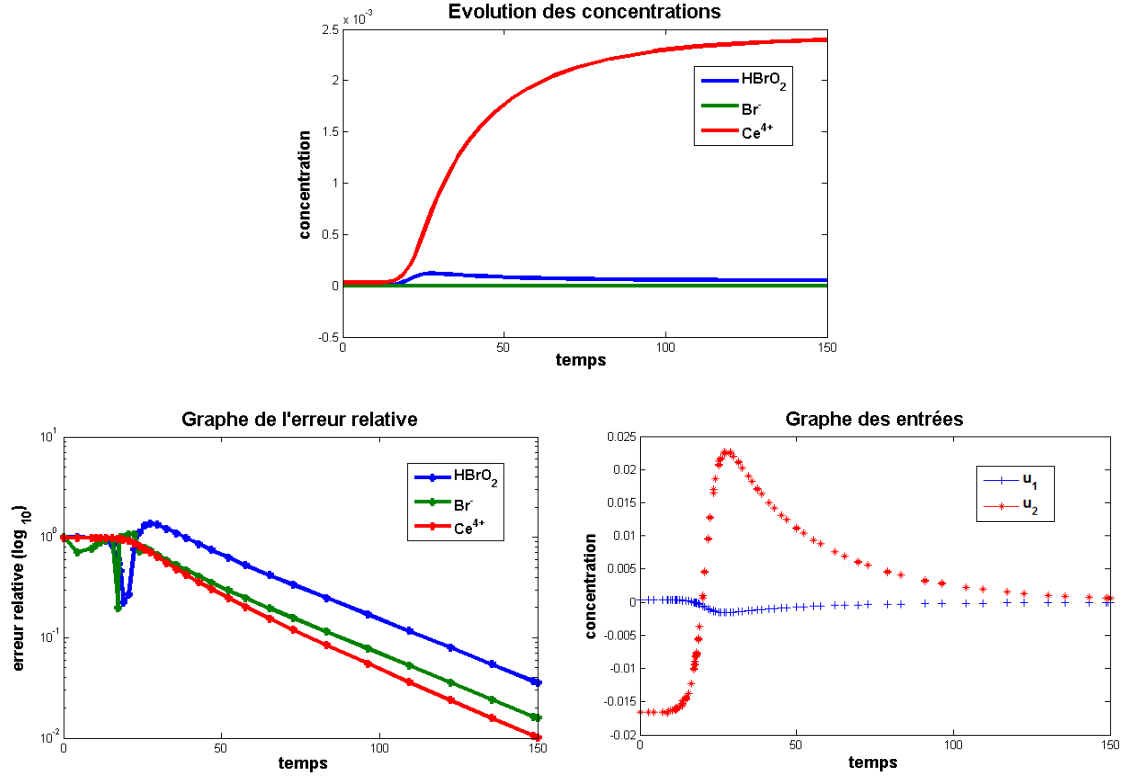


FIGURE 6.9 – LQ-optimal avec R pondérée et Q une matrice identité

Contrairement au graphe précédent FIGURE 6.8, nous voyons bien que l'entrée u_1 est moins utilisée que l'entrée u_2 . En effet, nous constatons graphiquement que l'entrée u_2 varie entre -0.016M et 0.021M alors que l'entrée u_1 varie seulement entre -0.005M et 0.001M . Notons également que le système se stabilise un tout petit peu plus rapidement que lorsque R est une matrice identité.

Nous pouvons aussi pondérer la matrice R de façon à rendre la minimisation de l'entrée u_2 plus importante que celle de u_1 en prenant Q qui vaut l'identité, et

$$R = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 10 \end{pmatrix}$$

Dans ce cas, l'entrée u_2 va donc bien être minimisée et va dès lors varier entre -0.005 et 0.003 tandis que u_1 va prendre des valeurs comprises entre -0.024 et 0.014 . Cette minimisation de l'entrée u_2 n'est donc pas intéressante car elle rend l'entrée u_1 plus négative que pour le système FIGURE 6.8. De plus, la stabilisation du système n'est pas plus rapide.

Pour finir nos essais sur les matrices Q et R , pondérons la matrice Q afin de rendre la stabilisation d'une concentration prioritaire. Pour cela, prenons R qui vaut l'identité, et

$$Q = \begin{pmatrix} 50 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Lorsque nous appliquons ces matrices à notre système, la concentration de $HBrO_2$ (celle à laquelle correspond le 50 de la matrice Q) ne se stabilise pas plus rapidement que lorsque Q valait l'identité. En ce qui concerne les entrées, elles sont un peu plus grandes qu'avant, ce qui est logique puisqu'on souhaite obtenir une stabilisation plus rapide. Le même type de comporte est observé lorsque l'on rend prioritaire la stabilisation de la concentration de Br^- . Pour ces deux concentrations, la pondération de la matrice Q n'est donc pas intéressante pour notre système car la stabilisation n'est pas plus rapide et les entrées augmentent.

Ensuite, nous avons choisi de rendre prioritaire la stabilisation de la concentration de Ce^{4+} . Dans ce cas, la pondération de la matrice Q donne une légère augmentation de la rapidité de stabilisation de cette concentration. En effet, l'erreur décroît légèrement plus rapidement que lorsque Q est l'identité. Cependant, les entrées sont légèrement plus négatives.

Dans le but d'améliorer la vitesse de stabilisation, nous allons pondérer la matrice Q afin de rendre la stabilisation de la concentration de $HBrO_2$ plus rapide. En effet, cette concentration est celle qui converge le plus lentement vers l'équilibre. Cependant, l'amélioration de la stabilisation va augmenter les entrées et les rendre un peu plus négatives. Afin de compenser cela, nous allons pondérer la matrice R de manière à minimiser l'entrée u_1 qui est principalement négative. Pour cela, prenons

$$R = \begin{pmatrix} 40 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad Q = \begin{pmatrix} 25 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Nous obtenons les graphes suivants :

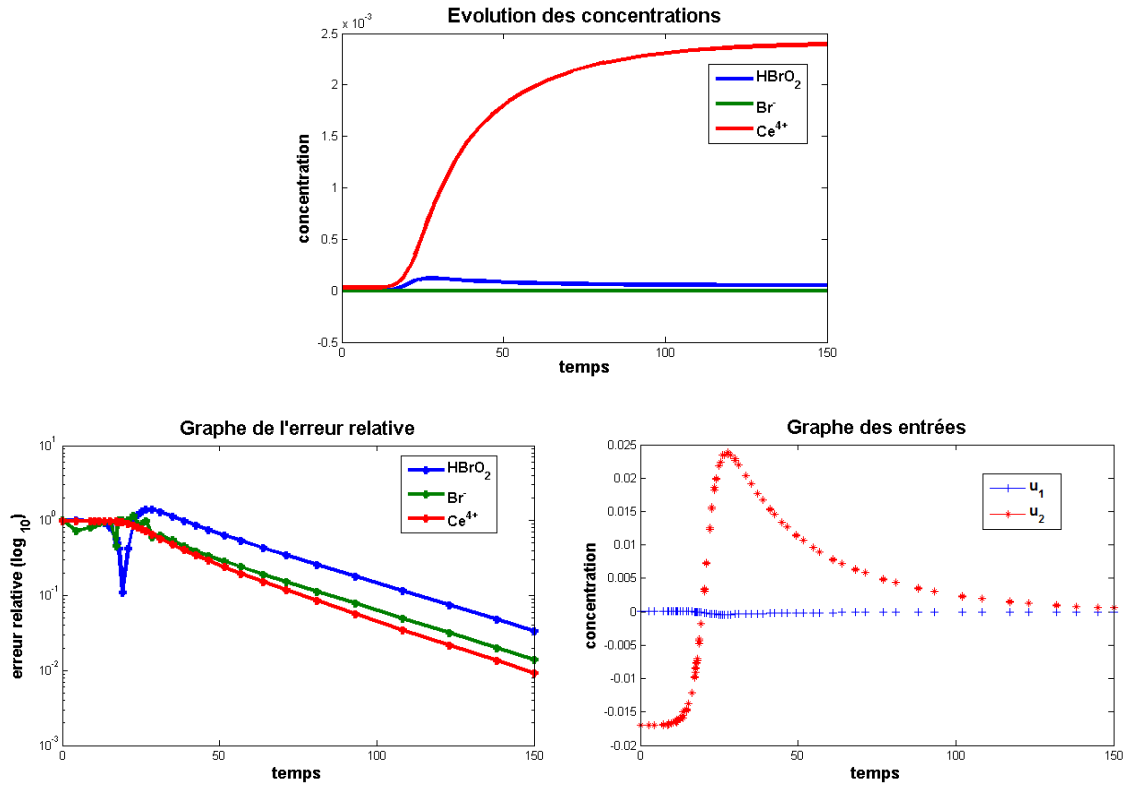


FIGURE 6.10 – LQ-optimal avec des matrices Q et R pondérées

En effet, l'erreur de la concentration de $HBrO_2$ décroît légèrement plus rapidement ; la stabilisation est donc légèrement plus efficace. Nous pouvons remarquer que l'entrée u_1 n'intervient presque plus pour stabiliser le système et que l'entrée u_2 varie plus fortement que précédemment. Ce système se comporte de manière similaire au système présenté à la FIGURE 6.9.

6.3.3 Conclusion

Nous avons trouvé deux matrices d'asservissement K qui stabilisent le système, une par la méthode de l'assignation spectrale et l'autre par LQ-optimal. Pour la première méthode, nous avons trouvé un jeu de valeurs propres $[-0.1, -0.03, -0.08]$ qui semble convenir, FIGURE 6.4. En effet, les objectifs sont atteints car les entrées ont des valeurs raisonnables et la stabilisation est efficace. Le gros problème de ce système est que nous avons une partie des entrées qui est négative dans les 10 premières secondes.

En ce qui concerne LQ-optimal, nous avons aussi trouvé une matrice K qui respecte l'objectif puisque les entrées ont des valeurs raisonnables, FIGURE 6.10.

Cependant, ces deux méthodes de stabilisation de l'état nécessitent des entrées négatives.

Pour que notre problème reste physiquement possible, nous devons donc nous assurer que les entrées restent positives tout au long de la réaction. Pour cela, nous allons ajouter une contrainte au modèle en posant $\hat{u}(t) = \max(0, u(t))$. Nous devons nous assurer que notre nouvelle loi de contrôle $\hat{u}$ soit toujours stabilisante.

Le théorème 2.2.1 de la référence [15] qui se trouve à la p.26 nous assure que, pour un système dynamique ayant certaines caractéristiques, les entrées définies par $\hat{u}(t) = \max(0, \tilde{u}(t))$ garantissent que l'équilibre du système en boucle fermée est asymptotiquement stable pour toute condition initiale positive. De plus, cette définition nous assure que les entrées et les trajectoires restent positives au cours du temps.

Malheureusement, nous ne pouvons pas appliquer ce théorème à notre système car la matrice A n'est pas essentiellement non négative.

Afin de ne plus avoir d'entrées négatives, nous avons aussi essayé de faire intervenir les entrées d'autres façons dans le système non linéaire (6.1), mais en vain. Effectivement, nous avons essayé de stabiliser le système en utilisant une seule des deux entrées mais la stabilisation est moins rapide et le choix des valeurs propres et des matrices de poids est plus restreint. De plus, nous avons toujours des entrées négatives.

6.4 Estimation d'état

En réalité, il est généralement utopiste de penser connaître l'état exactement et donc de prendre C comme étant une matrice identité. Si nous connaissons l'entrée et la fonction de sortie en tout temps, comment estimer l'état en tout temps ? Cette partie va tenter de répondre à cette question.

Parmi les propriétés du système, seules l'observabilité et la détectabilité dépendent de C . Pour pouvoir appliquer les théorèmes et propriétés nécessaires pour estimer les concentrations, nous devons choisir une matrice C qui conserve au moins la détectabilité en mesurant le moins de concentrations possible. Nous avons donc testé cette propriété pour différentes matrices C . Les éléments non nuls de cette matrice nous indiquent quelles concentrations sont mesurées. Donc la matrice la plus appropriée pour mesurer le moins possible tout en conservant la détectabilité est la matrice C mesurant une seule concentration.

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Pour estimer l'état de notre système linéaire (6.2) à chaque instant, nous allons donc construire un estimateur d'état comme décrit dans la définition 5.3.3, donné par :

$$\begin{cases} \dot{\hat{\eta}} = A\hat{\eta} + Bu + L(y - \hat{y}) \\ \hat{y} = C\hat{\eta} \end{cases}$$

où $\hat{\eta}$ est l'état estimé du système linéaire et L est l'injection d'erreur de sortie. Nous obtenons donc l'erreur d'estimation du système linéaire suivante :

$$e(t) = e^{(A+LC)t}e_0$$

La matrice L recherchée doit donc être stabilisante pour que l'erreur due à l'estimation se stabilise. Pour cela, le spectre de $A + LC$ devra être dans $\mathbb{C}_-^0$. Ainsi $A + LC$ sera stable, ce que nous souhaitons.

Pour trouver une telle matrice L , nous avons deux méthodes à notre disposition :

1. l'assignation spectrale
2. le filtre de Kalman

Notons que, puisque notre système est détectable, le théorème 5.3.2 nous assure que nous trouverons au moins une matrice d'injection stabilisante.

Une fois la matrice d'injection obtenue, il serait intéressant de l'appliquer au système non linéaire (6.1) afin de pouvoir estimer les concentrations. Pour cela, nous allons calculer les concentrations estimées pour le système linéaire et, ensuite, leur ajouter la valeur du point d'équilibre.

$$\eta_e = \hat{\eta} + \eta^*$$

Ce changement de variable nous permet d'obtenir une approximation de η_e l'estimation des concentrations pour le système non linéaire.

Cependant, nous devons prendre une condition initiale proche du point d'équilibre car le système non-linéaire ne peut être approximé par un système linéaire que dans un voisinage de l'équilibre.

Une autre manière d'obtenir l'état estimé du système non linéaire est la suivante :

$$\begin{aligned}\dot{\eta}_e &= f(\eta_e, u) + L(y - y_e) \\ &= f(\eta_e, u) + L(C\eta - C\eta_e) \\ &= f(\eta_e, u) + LC(\eta - \eta_e)\end{aligned}$$

où η_e et y_e sont respectivement l'état estimé et la fonction de sortie estimée du système non linéaire. L'état estimé est obtenu à partir de ce système auquel on ajoute, à l'aide de la matrice d'injection L , un terme de correction proportionnelle à l'erreur d'estimation de mesure.

Cela nous permettra ensuite d'appliquer la matrice de feedback, obtenue dans la partie précédente, sur les concentrations estimées afin de les stabiliser.

6.4.1 Assignation spectrale

Cette méthode suit le même schéma que la méthode de l'assignation spectrale pour l'asservissement d'état (section 6.3.1) : imposer des valeurs propres à $A + LC$ pour minimiser l'erreur $e(t)$. Nous allons suivre les étapes suivantes pour trouver L :

1. Choisir un vecteur p composé de n valeurs propres
2. Calculer la matrice L telle que $\sigma(A + LC) = p$
3. Analyser le graphe de l'erreur du système linéaire et voir si ce L répond à l'objectif décrit ci-dessous.

Objectif : trouver le jeu de valeurs propres négatives donnant la matrice L qui annule l'erreur le plus rapidement sans variation.

Nous voulons que l'erreur se stabilise bien plus rapidement que le temps nécessaire à la stabilisation de l'état (80 secondes). Celle-ci sera donc considérée comme rapide lorsque que l'erreur s'annulera avant 5 secondes.

Pour commencer, nous allons analyser l'influence du choix des valeurs propres sur la vitesse de stabilisation de l'erreur. Nous considérons d'abord une erreur initiale $e_0 = (1.44 * 10^{-12}, 3.6 * 10^{-14}, 2.9 * 10^{-6})$ comme étant 10% de la condition initiale $\eta_0 = (1.44 * 10^{-11}, 3.6 * 10^{-13}, 2.9 * 10^{-5})$. Une fois cette matrice trouvée, nous testerons les limites de cet estimateur en faisant varier e_0 .

- Prenons dans un premier temps des valeurs propres relativement petites en module $[-1.3, -2.5, -0.8]$. Voici le graphe de l'erreur pour les différentes concentrations :

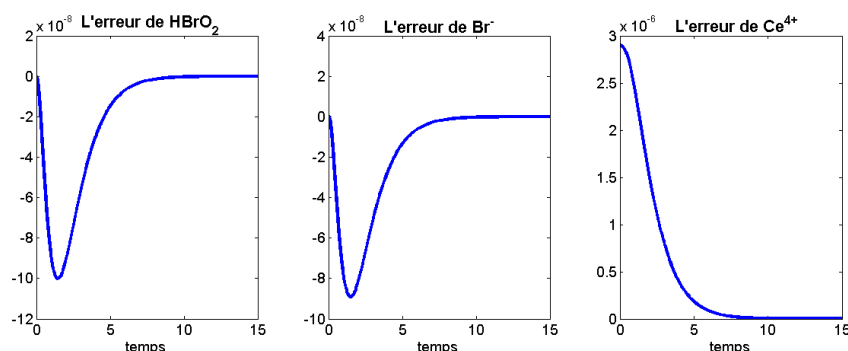


FIGURE 6.11 – Graphe de l'erreur pour des valeurs propres dont le module est relativement petit

Nous pouvons voir qu'il faut attendre environ 8 secondes avant que l'ensemble des erreurs soit stabilisé. Cependant, nous voulons que la stabilisation soit un peu plus rapide. Nous allons donc choisir des valeurs propres beaucoup plus grande en module pour obtenir une stabilisation plus rapide sans une trop grande variation de l'erreur.

- Considérons les valeurs propres $[-23, -17, -25]$ qui nous donne le graphe de l'erreur suivant :

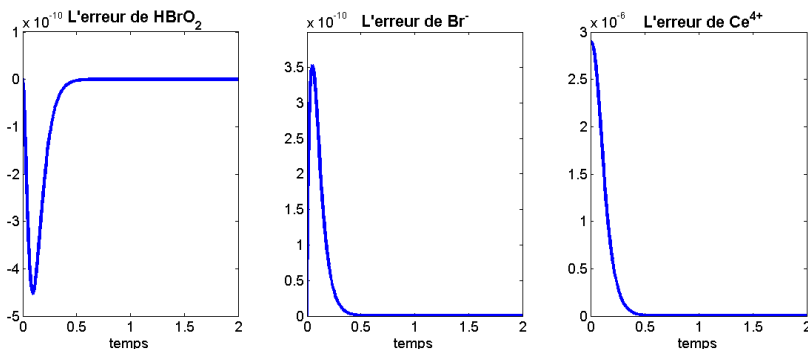


FIGURE 6.12 – Graphe de l'erreur pour des valeurs propres dont le module est grand

La vitesse de stabilisation de l'ensemble des erreurs est plus rapide qu'auparavant, une demi seconde. Cependant, la variation de l'erreur des concentrations de $HBrO_2$ et Br^- avant stabilisation est trop importante par rapport à l'erreur initiale. Tandis que l'erreur du Ce^{4+} converge directement vers zéro.

• Augmentons à nouveau fortement le module des valeurs propres $[-59, -68, -56]$, ce qui nous donne le graphe de l'erreur suivant :

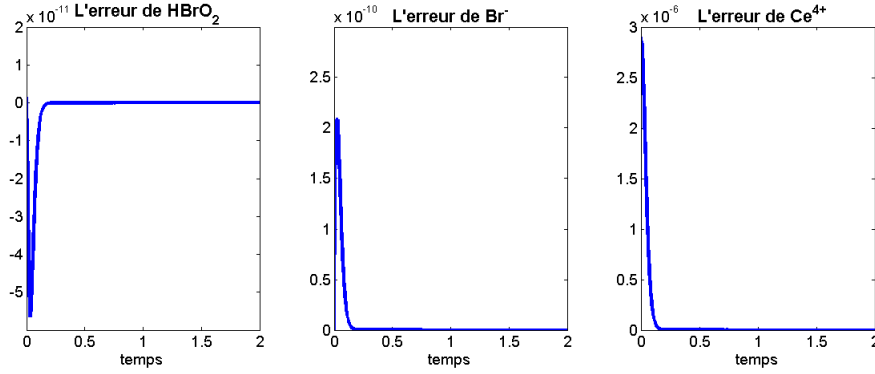


FIGURE 6.13 – Graphe de l'erreur pour des valeurs propres dont le module est très grand

Toutes les erreurs sont nulles après moins d'une demi seconde ; le temps nécessaire à la stabilisation est très satisfaisant. De plus, nous avons une moins grande variation de l'erreur qu'auparavant (FIGURE 6.12). Mais cette variation est dès lors plus raisonnable par rapport à l'erreur initiale. Nous garderons donc cette matrice d'injection :

$$L = \begin{pmatrix} -1.424 * 10^2 \\ 1.336 * 10^2 \\ 8.369 * 10^5 \end{pmatrix}$$

Nous pouvons donc considérer cette matrice pour obtenir les trajectoires des concentrations estimées du système non linéaire :

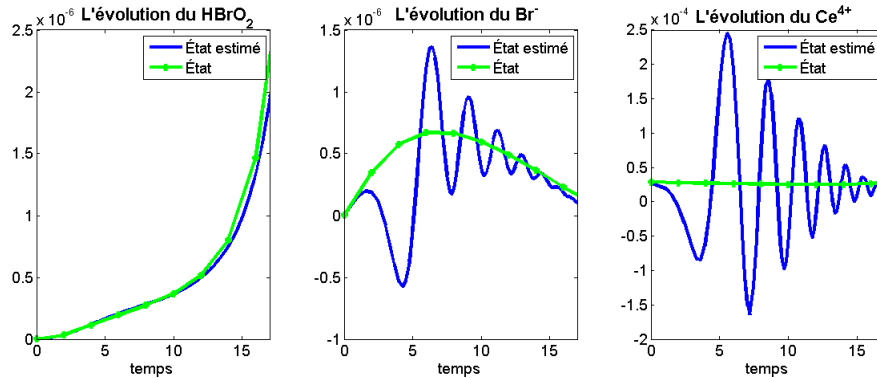


FIGURE 6.14 – Graphe de l'évolution des concentrations réelles et estimées du système non linéaire

Sur cette FIGURE 6.14, nous pouvons comparer l'évolution des concentrations réelles et celles estimées. Nous pouvons voir que la concentration de $HBrO_2$ est très bien estimée.

Cela semble logique puisque nous avons choisi la matrice $C = (1 \ 0 \ 0)$ de façon à ce que le système ne mesure que cette concentration et que, à partir de celle là, il estime les 2 autres. L'estimation des 2 autres concentrations est donc moins bonne et il faut attendre 15 secondes avant que la trajectoire de la concentration estimée suive la trajectoire de la concentration réelle. Regardons à présent si l'erreur se stabilise toujours aussi rapidement avec ces valeurs propres lorsqu'on augmente l'erreur initiale.

- Prenons donc comme une erreur initiale $e_0 = (7.2 * 10^{-12}, 1.8 * 10^{-13}, 1.45 * 10^{-5})$ représentant 50% de la condition initiale dont voici le graphe :

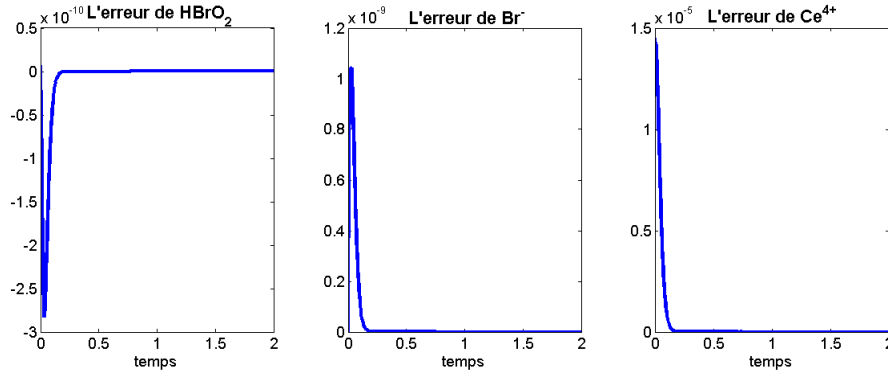


FIGURE 6.15 – Graphe de l'erreur pour une erreur initiale plus grande

Il faut à nouveau moins d'une demi seconde pour que toutes les erreurs soient stabilisées. La vitesse de stabilisation n'est donc pas plus lente que lorsque l'erreur était initialement plus faible, FIGURE 6.13. Les valeurs propres choisies de cette manière semblent donc convenir pour notre modèle.

6.4.2 Filtre de Kalman

Le filtre de Kalman est un système semblable aux précédents mais qui considère l'éventualité d'un bruit de sortie v ou d'entrée w (pouvant être dû à une table qui tremble pendant la mesure, à un courant d'air, etc.), ce qui nous donne un système de la forme :

$$\begin{cases} \dot{\tilde{\eta}} = A\tilde{\eta} + B\tilde{u} + \Gamma w \\ y = C\tilde{\eta} + v \end{cases}$$

Dans ce système, w et v sont des processus gaussiens, blancs, de moyenne nulle et indépendants l'un de l'autre. Pour respecter les dimensions de notre système, Γ doit avoir 3 lignes, w doit être un vecteur colonne et v doit être 3×1 . Nous faisons également l'hypothèse que l'état initial $\eta(0)$ est indépendant de w et v .

Pour trouver la matrice d'injection d'erreur L , nous allons suivre la démarche suivante :

1. Trouver les matrices de covariance $W = E[ww^T]$ et $V = E[vv^T]$.
2. Choisir L qui minimise la matrice de covariance de l'erreur d'estimation $J = E[ee^T]$, avec pour hypothèses :

- $(A, \Gamma W^{1/2})$ est stabilisable, tel que $W^{1/2}(W^{1/2})^T = W$.
 - (C, A) est détectable.
3. La solution sera $L_e = -P_e C^T V^{-1}$ où P_e est solution de l'équation algébrique d'estimation de Riccati, c'est-à-dire $P_e A^T + A P_e - P_e C^T V^{-1} C P_e + \Gamma W \Gamma^T = 0$

Objectif : trouver la matrice G qui stabilise l'erreur le plus rapidement sans variation.

Comme pour la méthode de l'assignation spectrale, nous voulons que l'erreur se stabilise bien plus rapidement que le temps nécessaire à la stabilisation de l'état (80 secondes). Celle-ci sera donc considérée comme rapide lorsque que l'erreur s'annulera avant une dizaine de secondes.

Nous allons faire varier la matrice G afin d'optimiser la minimisation de l'erreur lors de l'estimation de la trajectoire d'état via le filtre de Kalman. Comme dans la partie précédente, nous choisirons un estimateur en gardant $e_0 = (1.44 \times 10^{-12}, 3.6 \times 10^{-14}, 2.9 \times 10^{-6})$ et $\eta_0 = (1.44 \times 10^{-11}, 3.6 \times 10^{-13}, 2.9 \times 10^{-5})$, et testerons ensuite les limites de cet estimateur en faisant varier e_0 .

- Pour commencer, prenons $G = I_3$. Nous obtenons le graphe de l'erreur suivant :

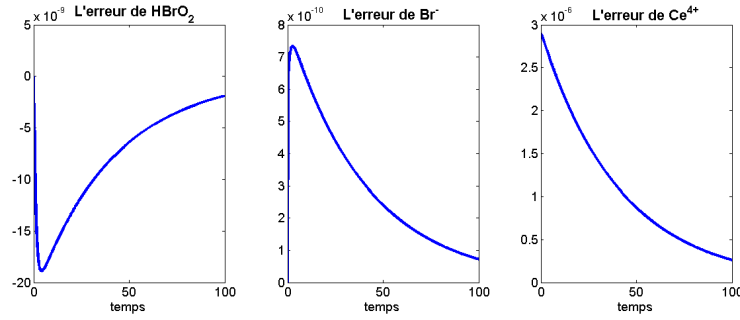


FIGURE 6.16 – Graphe de l'erreur pour G étant une matrice identité

Aucune des erreurs n'est nulle après 50 secondes. Cette configuration n'est pas du tout intéressant car la stabilisation est un beaucoup trop lente et l'erreur augmente avant de se stabiliser.

- Nous tentons une amélioration en prenant $G = 0.01 * I_3$, ce qui nous donne :

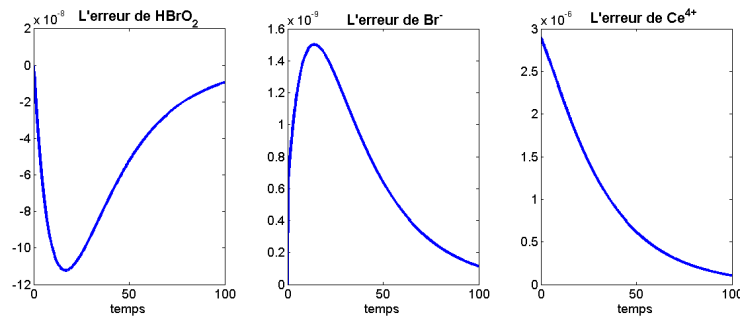


FIGURE 6.17 – Graphe de l'erreur pour G étant une matrice identité multipliée par 0.01

Comme pour la FIGURE 6.17, aucune des erreurs n'est nulle après 50 secondes. Une telle matrice G ne nous apporte rien de plus. La variation de l'erreur est plus grande que précédemment et l'annulation de l'erreur semble même ralentie. Cette configuration n'est donc pas intéressante.

- Augmentons alors les entrées de la matrice $G = 100 * I_3$.

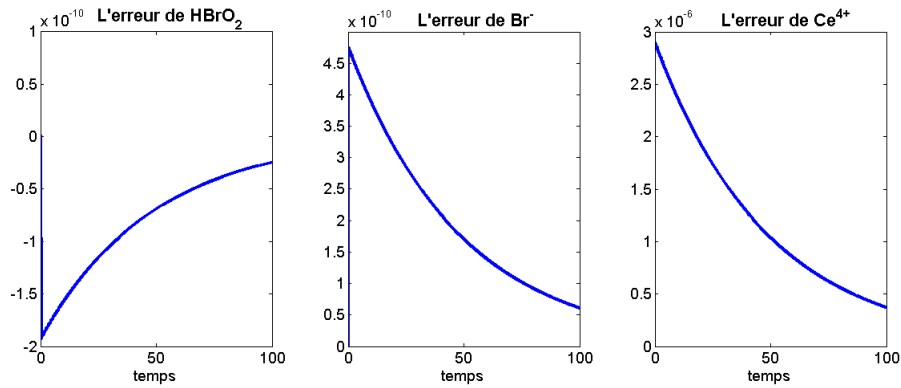


FIGURE 6.18 – Graphe de l'erreur pour G étant une matrice identité multipliée par 100

Comme la FIGURE 6.16, les erreurs ne sont toujours pas stabilisées après 100 secondes. Mais l'on peut percevoir une augmentation de la vitesse d'annulation de l'erreur. Cette stabilisation est beaucoup trop lente. De plus, l'erreur de $HBrO_2$ et de Br^- varie aussi avant de s'annuler tandis que l'erreur de Ce^{4+} converge directement vers zéro. Nous allons donc augmenter à nouveau le coefficient de la matrice G afin d'accélérer la stabilisation.

- Nous pouvons améliorer cette configuration en prenant $G = 800I_3$.

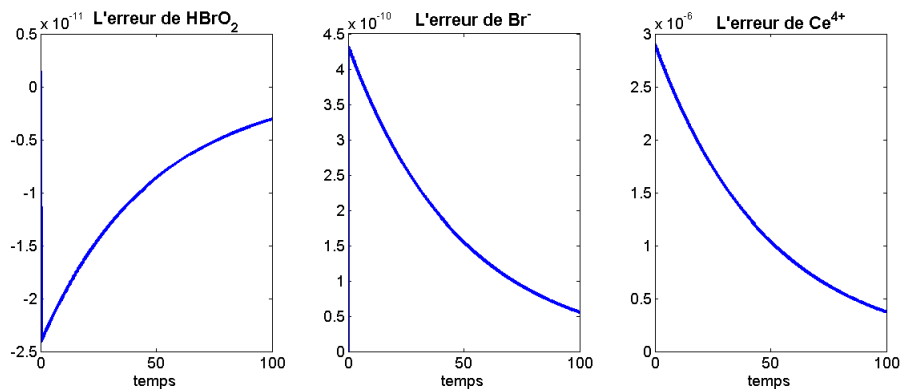


FIGURE 6.19 – Graphe de l'erreur pour G étant une matrice identité multipliée par 200

Comme pour la FIGURE 6.18, aucune des erreurs n'est nulle après 100 secondes. Cependant, les erreurs atteignent des valeurs plus proche de zéro après 100 secondes qu'auparavant. L'estimation est donc améliorée. Lorsque l'on augmente encore les entrées de G jusqu'à 3500, on arrive toujours pas à obtenir une annulation des erreurs en moins de 100 secondes. Cette méthode arrive donc à réduire l'erreur mais pas l'annuler.

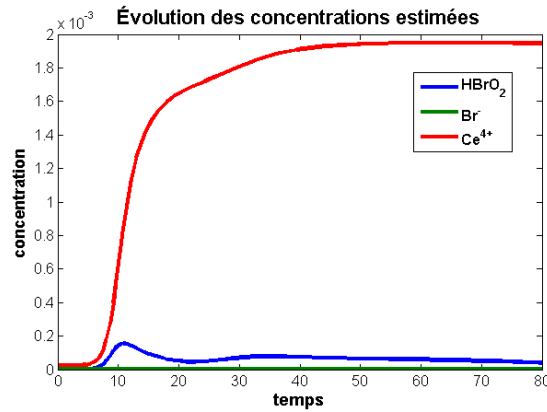
6.4.3 Conclusion

En conclusion, seule la méthode de l'assignation spectrale nous a permis d'obtenir une matrice d'injection L qui donne une annulation rapide de l'erreur (moins d'une seconde). De plus, cette méthode permet une annulation de l'erreur sans trop de variations. Nous considérerons donc la matrice d'estimation suivante :

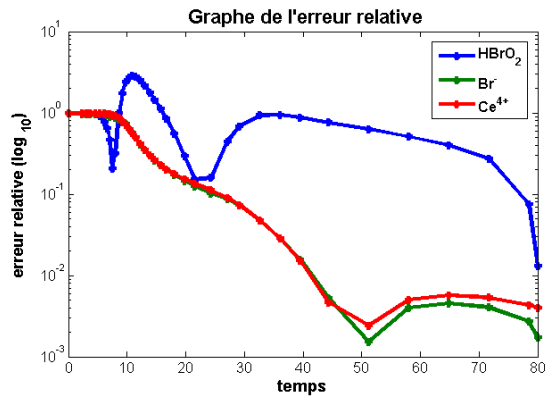
$$L = \begin{pmatrix} -1.424 * 10^2 \\ 1.336 * 10^2 \\ 8.369 * 10^5 \end{pmatrix}$$

obtenue par l'assignation spectrale avec les valeurs propres $[-59, -68, -56]$.

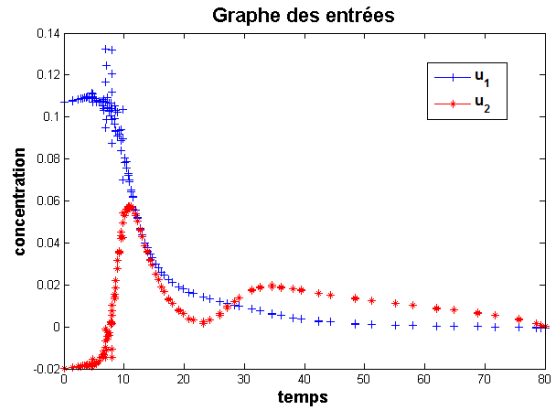
Puisque cette matrice permet d'estimer correctement les concentrations, nous allons tenter de les stabiliser en leur appliquant la matrice de feedback K obtenue par la méthode de l'assignation spectrale. Nous obtenons donc les concentrations stabilisées et l'erreur relative de la stabilisation suivantes :



(a) Évolution des concentrations estimées stabilisées



(b) Graphe de l'erreur due à la stabilisation



(c) Graphe des entrées nécessaires à la stabilisation

FIGURE 6.20 – Asservissement des concentrations estimées par assignation spectrale avec les valeurs propres : $[-0.11, -0.07, -0.03]$

Nous pouvons voir, grâce au graphe de l'erreur, que la convergence vers l'équilibre nécessite 80 secondes. En effet, l'erreur est inférieure à 10^{-2} après 80 secondes pour toutes les concentrations. Les entrées sont raisonnables, elles varient entre -0.02 et 0.14 et donc ne dépassent pas le seuil fixé de 0.2. Mais, comme pour toutes les stabilisations réalisées dans la section précédente, une petite partie des entrées qui est négative. Malgré l'erreur présente due à l'estimation des concentrations, la stabilisation se fait de manière similaire à celle effectuée sur les concentrations réelles, FIGURE 6.4.

Conclusion

L'objectif de ce travail était de modéliser, d'analyser et puis de stabiliser la réaction chimique de Belousov-Zhabotinskii. Cette tentative s'est avérée être partiellement réussie. D'une part, la modélisation et l'analyse de la réaction se sont révélées concluantes et, d'autre part, la stabilisation des concentrations vers l'équilibre ne peut être assurée que par des entrées prenant des valeurs positives et négatives. Nous allons à présent résumer les axes majeurs de ce travail et les résultats obtenus.

Dans la première partie, nous avons introduit les concepts de réaction chimique en général, d'oxydoréduction et de loi d'action des masses. Ces concepts nous ont permis de présenter la réaction sur base du modèle FKN. Ensuite, afin de réduire le nombre de réactions et d'espèces, nous en avons extrait un modèle simplifié, le modèle Oregonator. Ce nouveau schéma reproduit l'essentiel de la réaction avec seulement 5 équations chimiques et 6 espèces. A partir de ce modèle, nous avons donc modélisé la dynamique du réseau de réactions grâce à la loi d'action des masses. Cette modélisation donnait lieu à 6 équations dynamiques non linéaires qui représentaient l'évolution des concentrations des 6 espèces en jeu : les équations cinétiques.

La seconde partie constituait en l'analyse de la dynamique de la réaction et est divisé en deux chapitres. Le premier chapitre est plus théorique, nous y avons donc développé les propriétés et théorèmes relatifs à l'unicité, la positivité des solutions et la réduction du nombre d'équations cinétiques nécessaires pour décrire la dynamique d'un système. Ce chapitre nous a donc fourni les outils nous permettant de vérifier, dans le chapitre suivant, que notre modèle était « bien posé ». Effectivement, pour toute condition initiale positive, nous pouvions trouver une unique solution qui resterait positive au cours du temps. Ensuite, afin de faciliter l'analyse de la dynamique, il fût nécessaire de réduire le nombre d'équations en passant d'un système à 6 équations vers un système "stiff" adimensionnel à 2 équations différentielles. Une fois ce système obtenu, nous avons pu commencer l'analyse des points d'équilibre. Nous avons donc démontré que, pour certains paramètres, le point d'équilibre positif était un foyer instable entouré d'un cycle limite. Le cycle limite étant la cause des oscillations des concentrations.

La troisième et dernière partie de ce travail concerne la stabilisation des oscillations des concentrations de la réaction vers l'équilibre positif instable. Le premier chapitre de cette partie donne les quelques éléments théoriques nécessaires pour effectuer la stabilisation de la réaction. Tandis que l'autre chapitre applique ces éléments théoriques sur la réaction BZ afin de la stabiliser. Cependant, pour pouvoir appliquer la théorie, nous avons dû linéariser le système autour de l'équilibre. Une fois cela effectué, nous avons stabilisé

les concentrations de la réaction en insérant des entrées dans les équations cinétiques. Nous avons exposé les différents types de stabilisation, et mis en avant et les objectifs pour assurer une stabilisation correcte. Tous les résultats obtenus y sont illustrés à l'aide de simulations numérique. Nous avons donc pu remarquer que toutes les stabilisations nécessitent des entrées en partie négatives, ce qui est physique impossible ! Ensuite, nous avons stabilisé l'erreur afin de pouvoir estimer la valeur des concentrations en tout temps. Nous y avons également illustré une comparaison entre la valeur exacte des concentrations et celles estimées et analysé le temps nécessaire pour obtenir une estimation correcte. Une fois les concentrations correctement estimées, nous les avons stabilisées à l'aide des entrées déterminées précédemment.

Il aurait peut être été intéressant de construire un théorème, pour notre système, nous permettant d'obtenir une loi de contrôle stabilisante qui nous assure des entrées positives uniquement afin que ce contrôle soit physiquement réalisable.

Bibliographie

- [1] P.J. Antsaklis and A.N. Michel, *Linear Systems*, Mc Graw Hill, 1997.
- [2] Ch. Beauthier, *The LQ-Optimal Control Problem for Invariant Linear Systems*, Université de Namur, Thèse de doctorat, pp.127-133, 2011.
- [3] G.W. Beeler and H. Reuter, *Reconstruction of the action potential of ventricular myocardial fibers*, Journal of Chemical Education, 1996, pp.865-868.
- [4] T. Carletti, *Théorie qualitative des systèmes dynamiques*, Notes de cours, Université de Namur, 2012-2013.
- [5] V. Chellaboina, S. P. Bhat, W. M. Haddad et D. S. Bernstein, *Modelling and Analysis of Mass-Action Kinetics*, IEEE control systems magazine, 2009, pp.60-78.
- [6] B. Decorte, *Modélisation et Analyse Dynamique de Systèmes Réactionnels*, Mémoire de Master en Mathématiques, Université de Namur, août 2012.
- [7] R. H. Enns, *It's a Nonlinear World*, Springer, 2011.
- [8] C. R. Gray, *An Analysis of the Belousov-Zhabotinskii Reaction*, The Rose-Hulman Undergraduate Mathematics Journal, 2002.
- [9] P. Gray et S.K. Scott, *Chemical Oscillations and Instabilities : Nonlinear Chemical Kinetics*, Oxford Science Publications, Oxford, 1990.
- [10] M. Griffé, *Chimie*, Presses Universitaires de Namur, 1998.
- [11] H. Khalil, *Nonlinear Systems*, Third Edition, Prentice Hall PTR, 2002.
- [12] J. Le Boulrot, *Introduction aux systèmes dynamiques dissipatifs*, Observatoire de Paris, 2008-2009.
- [13] S. Losseau, *Coexistence dans un modèle de Chemostat par feedback linéarisant*, Mémoire de Master en Sciences Mathématiques, Université de Namur, 2012.
- [14] J. D. Murray, *Mathematical Biology I : An Introduction*, Springer, Third Edition.
- [15] F. Peeters, *Modélisation et Contrôle de Systèmes Non-Négatifs : applications à la pharmacocinétique*, Mémoire de Master en Sciences Mathématiques, Unamur, 2013.
- [16] N. Petit, *Automatique : Dynamique et Contrôle des Systèmes*, Centre Automatique et Systèmes, Unité Mathématiques et Systèmes, MINES ParisTech, Mars 2009.
- [17] L. Pontriaguine, *Équations différentielles ordinaires*, Éditions MIR, Moscou, 1969.
- [18] S. H. Strogatz, *Nonlinear Dynamics and Chaos*, WestviewPress, 2000.
- [19] J. J. Tyson, *The Belousov-Zhabotinskii Reaction*, Springer-Verlag, New York, 1976.
- [20] J.J. Tyson, *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems*, Chapter 3. In Field, R.J., Burger, M. (eds.), New York : Wiley, 1985.

- [21] J. Winkin, *Systèmes et contrôle*, Notes de cours, Université de Namur, 2012-2013.

Sites Internet :

- [22] Belousov-Zhabotinsky Reaction, <http://home2.fvcc.edu/~dhicketh/DiffEqns/spring05projects/ErikLeigh/BZ.htm>, visualisé le 04/04/2013
- [23] Belousov-Zhabotinsky Reaction and Pattern Formation in the Distributed Systems, http://www.bii.a-star.edu.sg/docs/education/lsm5194_03/notes/andrew_sysbio_lect2.pdf
- [24] Réaction oscillante de Belousov-Zhabotinsky, <http://www.youtube.com/watch?v=f588TjrGu7M>, visualisé le 10/02/2013
- [25] Syngenta, BZ Clock, http://www.syngenta.com/country/uk/en/learning-zone/KS345/chemistry/Pages/BZ_Clock.aspx, visualisé le 28/10/2013
- [26] The Belousov-Zhabotinsky Oscillator : An Overview, <http://www.math.colostate.edu/~shipman/47/volume2b2010/MDodd.pdf>
- [27] Wikipedia, réaction d'oxydoréduction, https://fr.wikipedia.org/wiki/Réaction_d'oxydoréduction, visualisé le 20/04/2013

Annexe A

Propriétés du système

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
%      Auteur : Julie Carbonnelle
%      Date : 26 mai 2014
%      But : Donner les différentes propriétés du système
%      R=[A,B,C,D]
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%Les constantes
H=0.8;
k_0=1;
k_2=H*10^6;
k_3=(H^2)*2;
k_4=2*10^3;
k_5=H*10;
f=2/3;
n=0.06;
o=0.02;

%Le point d'équilibre (positif)
a=(2*k_4)/k_5;
c=k_3/k_2;
q=(2*k_3*k_4)/(k_2*k_5);
x_=(n/(2*a))*((1-f-q)+sqrt(f^2+(1+q)^2+f*(6*q-2)));
y_=(f*x_*k_5*n)/((k_3*n)+(k_2*x_));
z_=(x_*2*k_5*n)/(k_0*o);
equilibre=[x_,y_,z_];

%Définition du système R=[A,B,C,D]
A=[(-k_2*y_)+(k_5*(n))-(4*k_4*x_)    (k_3*(n))-(k_2*x_)    0;
   -k_2*y_    (-k_3*(n))-(k_2*x_)    (1/2)*f*k_0*o; 2*k_5*(n)    0    -k_0*o];
B=[(k_3*y_)+(k_5*x_)    0; -k_3*y_    (1/2)*f*k_0*z_; 2*k_5*x_    -k_0*z_];
```

```

C=[1 0 0; 0 0 0 ; 0 0 0];
D=zeros(3,2);
systeme=ss(A,B,C,D);

%Condition à vérifier pour la stabilité:
%Re(valpro)<0 pour toutes valpro
%calcul des valeurs propres et des vecteurs propres:
[vectpropres,valeurspropres]=eig(A);
%compteur pour le nombre de valeurs propres à partie réelle positive:
nbrposvec=0;
indicepos=zeros(1,length(valeurspropres));
for i=1:length(valeurspropres)
    if (real(valeurspropres(i,i))>=0)
        nbrposvec=nbrposvec+1;
        %on retient à quelle position se trouvent les valeurs propres +:
        indicepos(i)=1;
    else
        indicepos(i)=0; %si - : on y met un zero
    end;
end;

if (nbrposvec==0 )%si il n'y a pas de valeurs propres +:
    disp('--> Le système est internement stable.');
```

else %Si il y en a:

```

    disp('--> Le système n'est pas internement stable.');
```

end;

```

%-----%
%STABILITE EXTERNE:%
%-----%
```

% Condition à vérifier: stable si $\text{Re}(\text{pole}) < 0$ pour tous les poles du
% système.

%Calcul des poles via la fonction "pole":

```

polestransf=pole(systeme);
%compteur pour le nombre de poles positifs:
nbrpos=0;
for i=1:length(polestransf)
    if (real(polestransf(i))>=0)
        nbrpos=nbrpos+1;
    end;
end;
if (nbrpos==0)
    disp('--> Le système est externement stable.');
```

else

```

    disp('--> Le système n''est pas extérieurement stable.');
```

end;

```

%-----%
%CONTROLLABILITE ET SOUS-ESPACE CONTROLLABLE:%
%-----%
```

```

%calcul de la matrice de controle via "ctrb": controle= matrice de
%contrôle:
controle=ctrb(systeme);
%Condition à vérifier pour avoir la contrôlabilité: la matrice de controle
%est de rang plein:
rang=rank(controle);
%dimension de la matrice de controle:
taille=size(controle);
if (rang==min(taille(1),taille(2)))
    disp('--> Le système est complètement contrôlable.');
```

else

```

    disp('--> Le système n''est pas complètement contrôlable.');
```

disp('--> Le sous espace contrôlable est :');

```

    %calcul du sous-espace contrôlable:
    orth(controle)
end;
```

```

%information supplémentaire:
%NOMBRE DE CONDITIONNEMENT:
attention=cond(controle);
disp(['Attention, le nombre de conditionnement de la
matrice de controle est : ',num2str(attention,'%10.5e'),'.']);

%-----%
%OBSERVABILITE ET SOUS-ESPACE OBSERVABLE:%
%-----%
```

```

%calcul de la matrice d'observabilité via la fonction "obsv":
observ=obsv(systeme);
%Condition pour avoir l'observabilité: il faut que la matrice
%d'observabilité soit de rang plein:
rang=rank(observ);
%dimension de la matrice d'observabilité:
taille=size(observ);
if (rang==min(taille(1),taille(2)))
    disp('--> Le système est complètement observable.');
```

else

```

    disp('--> Le système n''est pas complètement observable.');
```

disp('--> Le sous espace inobservable est :')

```

    %le sous-espace contrôlable est égale au noyau de la matrice
    %d'observabilité:
    NO=null(observ)
end;

%information en plus:
%NOMBRE DE CONDITIONNEMENT:
attention=cond(observ);
disp(['Attention, le nombre de conditionnement de la
matrice d''observabilite est : ',num2str(attention,'%10.5e'),'. ']);

%------%
%DETECTABILITE ET SOUS-ESPACE DETECTABLE::%
%------%

%compteur sur toutes les valeurs propres:
compteur=0;
%Nous vérifions que la matrice [C;sI-A] est de rang plein pour tout s
%valeur propre de A à partie réelle positive:
taille=size(valeurspropres);
fin=taille(2);
for i=1:fin
    if indicepos(i)==1
        s=valeurspropres(i,i);
        %matrice de détectabilité:
        matrice=[C ; s*eye(size(A))-A];
        %condition à vérifier: qu'elle soit de rang plein:
        rang=rank(matrice);
        taille=size(matrice);
        if (rang==min(taille(1),taille(2)))
            compteur=compteur+1;
        end
    end
end

%Sous-espace indétectable (instable et non observable):
j=1;
for i=1:length(indicepos)
    %Si la valeur propre est instable:
    if (indicepos(i)==1)
        %Si le vecteur propre fait partie du noyau de C, alors le vecteur
        %propre fait partie du sous-espace indétectable:
        if (C*vectpropres(:,i)==zeros(3,1))
            ND(:,j)=vectpropres(:,i);
            j=j+1;
        end
    end
end

```

```

    end
end

%Si la condition d'indéfectabilité est vérifiée:
if (compteur == nbrposvec)
    disp('--> Le système est détectable.');
```

else disp('--> Le système n'est pas détectable et le sous-espace indéfectable
le span des colonnes de la matrice suivante:');

ND

```

end

%-----%
%STABILISABILITE:%
%-----%

%compteur sur toutes les valeurs propres:
compteur=0;
%Nous vérifions que pour toutes les valeurs propres s à partie réelle
%positive (instables), la matrice [sI-A;B] est de rang plein:
for i=1:length(valeurspropres)
    if indicepos(i)==1
        s=valeurspropres(i,i);
        matrice=[s*eye(size(A))-A, B];
        rang=rank(matrice);
        taille=size(matrice);
        if (rang==min(taille(1),taille(2)))
            compteur=compteur+1;
        end
    end
end

if compteur == nbrposvec
    %Si la condition est vérifiée:
    disp('--> Le système est stabilisable.');
```

else disp('--> Le système n'est pas stabilisable.');

```

end
```


Annexe B

Stabilisation et estimation des concentrations

B.1 Programme principal

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
%          Auteur : Julie Carbonnelle
%          Date : 26 mai 2014
% But : Stabilisation et estimation des concentrations
%       de la réaction de Belousov-Zhabotinky
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
close all
clear all
format long

%Les constantes
H=0.8;
k_0=1;
k_2=H*10^6;
k_3=(H^2)*2;
k_4=2*10^3;
k_5=H*10;
f=2/3;
n=0.06;
o=0.02;

%Le point d'équilibre (positif)
a=(2*k_4)/k_5;
c=k_3/k_2;
q=(2*k_3*k_4)/(k_2*k_5);
x_=(n/(2*a))*((1-f-q)+sqrt(f^2+(1+q)^2+f*(6*q-2)));
y_=(f*x_*k_5*n)/((k_3*n)+(k_2*x_));
```

```

z_=(x_*2*k_5*n)/(k_0*o);
equilibre=[x_,y_,z_];

%Définition du système R=[A,B,C,D]
A=[(-k_2*y_)+(k_5*(n))-(4*k_4*x_)    (k_3*(n))-(k_2*x_)    0;
   -k_2*y_    (-k_3*(n))-(k_2*x_)    (1/2)*f*k_0*o; 2*k_5*(n)  0    -k_0*o];
B=[(k_3*y_)+(k_5*x_)    0; -k_3*y_    (1/2)*f*k_0*z_; 2*k_5*x_    -k_0*z_];
C=[1 0 0; 0 0 0 ; 0 0 0];
D=zeros(3,2);
systeme=ss(A,B,C,D);

%Condition initiale
x0=[1.44*10^(-11),3.6*10^(-13),2.9*10^(-5)];
%Condition initiale proche de l'équilibre
%x0=[4*10^(-5),4*10^(-7),2*10^(-4)];

%Erreur
e0=[1.44*10^(-12),3.6*10^(-14),2.9*10^(-6)];
%e0=[7.2*10^(-12),1.8*10^(-13),1.45*10^(-5)];

%Condition initiale état estimé
y0=x0-e0;

tfin=20;
t=0:0.01:tfin;

%-----%
%                ASSERVISSEMENT D'ETAT:                %
%-----%

%Matrice de feedback obtenue par la méthode de l'assignation spectrale
vp=[-0.11,-0.07,-0.03];
K=place(A,B,vp);
K1=-K;

%Matrice de feedback obtenue par la méthode LQ-optimal
Q=[25 0 0
   0 1 0
   0 0 1];
R=[40 0
   0 1];
[K,S,e] = lqry(systeme,Q,R,0) ;
K2=-K;

%Stabilisation des concentrations du système non linéaire par la matrice de feedback
[tk,uk]=stabilise_BZ(K1,x0,t);

```

```

%Graphe de l'évolution des concentrations stabilisées
figure
plot(tk,uk(:,1),tk,uk(:,2),tk,uk(:,3));
legend('HBrO_2','Br^-','Ce^{4+}')
xlabel('temps','fontsize',14);
ylabel('concentration','fontsize',14);
title('Evolution des concentrations','fontsize',16);

%Erreur relative de la stabilisation vers l'équilibre.
for i=1:length(tk)
    erreur(i,1)=abs(uk(i,1)-x_)/x_;
    erreur(i,2)=abs(uk(i,2)-y_)/y_;
    erreur(i,3)=abs(uk(i,3)-z_)/z_;
end;
figure
semilogy(tk,erreur(:,1),'*-',tk,erreur(:,2),'*-',tk,erreur(:,3),'*-');
xlabel('temps','fontsize',14);
ylabel('erreur relative (log_{10})','fontsize',14);
legend('HBrO_2','Br^-','Ce^{4+}','fontsize',12);
title('Graphe de l''erreur relative');

%-----%
%                               ESTIMATION D'ETAT:                               %
%-----%
%Matrice d'injection obtenue par la méthode de l'assignation spectrale
%pL=[-1.3,-2.5,-0.8];
pL=[-59,-68,-56];
L=place(A',C',pL);
L1=-L';

%Matrice d'injection obtenue par le filtre de Kalman
G=200*[1 0 0 ; 0 1 0 ; 0 0 1];
systemeK=ss(A,[B G],C,[D C]);
W=eye(3);
V=eye(3);
[kest,L,P] = kalman(systemeK,W,V,0);
L2=-L;

%Graphe de l'erreur due à l'estimation
for i=1:length(t)
    %e(:,i)=expm((A+L2*C)*t(i))*e0';
    e(:,i)=expm((A+L1*C)*t(i))*e0';
end
figure
subplot(1,3,1);

```

```

plot(t,e(1,:), 'LineWidth',3);
title('L''erreur de HBrO_2', 'fontsize',16);
xlabel('temps', 'fontsize',14);
subplot(1,3,2);
plot(t,e(2,:), 'LineWidth',3);
title('L''erreur de Br^-', 'fontsize',16);
xlabel('temps', 'fontsize',14);
subplot(1,3,3);
plot(t,e(3,:), 'LineWidth',3);
title('L''erreur de Ce^{4+}', 'fontsize',16);
xlabel('temps', 'fontsize',14);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%      Système non linéaire      %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Calcule l'état estimé du système non linéaire
[t1,ul]=estime_BZ(L1,C,x0,e0,t);

%Calcule l'état du système non linéaire
[t1,etat]=ode23tb('Bel_base',t,x0);

%Graphe des trajectoires d'état réel et estimé pour le système non linéaire
figure
subplot(1,3,1);
plot(t1,ul(:,1),t1,etat(:,1), '-*g', 'LineWidth',3);
legend('État estimé','État')
title('L''évolution du HBrO_2', 'fontsize',16);
xlabel('temps', 'fontsize',14);
subplot(1,3,2);
plot(t1,ul(:,2),t1,etat(:,2), '-*g', 'LineWidth',3);
legend('État estimé','État')
title('L''évolution du Br^-', 'fontsize',16);
xlabel('temps', 'fontsize',14);
subplot(1,3,3);
plot(t1,ul(:,3),t1,etat(:,3), '-*g', 'LineWidth',3);
legend('État estimé','État')
title('L''évolution du Ce^{4+}', 'fontsize',16);
xlabel('temps', 'fontsize',14);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Calcule la stabilisation de l'état estimé du système non linéaire%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
figure
[t12,ul2]=estime_stabilise_BZ(L1,K2,C,x0,e0,t);

%Graphe des concentrations estimées stabilisées

```

```

figure
plot(tl2,ul2(:,1),tl2,ul2(:,2),tl2,ul2(:,3));
legend('HBrO_2','Br^-','Ce^{4+}','fontsize',12);
xlabel('temps','fontsize',14);
ylabel('concentration','fontsize',14);
%Erreur relative de la stabilisation
for i=1:length(tl2)
    erreur2(i,1)=abs(ul2(i,1)-x_)/x_;
    erreur2(i,2)=abs(ul2(i,2)-y_)/y_;
    erreur2(i,3)=abs(ul2(i,3)-z_)/z_;
end;
figure
semilogy(tl2,erreur2(:,1),'*- ',tl2,erreur2(:,2),'*- ',tl2,erreur2(:,3),'*- ');
xlabel('temps','fontsize',14);
ylabel('erreur relative (log_{10})','fontsize',14);
legend('HBrO_2','Br^-','Ce^{4+}','fontsize',12);
title('Graphe de l''erreur relative');

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%                               %
%                               %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Trajectoire d'état du système linéaire
z0=x0-equilibre;
for i=1:length(t)
    traj(:,i)=expm(A*t(i))*z0';
end;

%Trajectoire estimé du système linéaire
for i=1:3
    trajest(i,:)=traj(i,:)-e(i,:);
end;

%Trajectoire estimé du système non linéaire
for i=1:3
    trajest2(i,:)=trajest(i,:)+equilibre(i);
end;

%Stabilisation des concentrations estimées du système linéaire
l=[x0';e0'];
ACL=[A+B*K1, -B*K1; zeros(3,3),A+L1*C];
for m=1:length(t)
    p(:,m)=expm(ACL*t(m))*l;
end;
figure

```

```
plot(t,p(1,:),t,p(2,:),t,p(3,:))
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Calcule la stabilisation de l'état estimé pour le système non linéaire%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
[t3,u3]=estime_etat(L1,K1,A,C,x0,e0,t);
```

```
figure
subplot(1,3,1);
plot(t3,u3(:,1),tk,uk(:,1),'-g','LineWidth',3);
legend('État estimé','État')
title('L'évolution du HBrO_2','fontsize',16);
xlabel('temps','fontsize',14);
subplot(1,3,2);
plot(t3,u3(:,2),tk,uk(:,2),'-g','LineWidth',3);
legend('État estimé','État')
title('L'évolution du Br^-','fontsize',16);
xlabel('temps','fontsize',14);
subplot(1,3,3);
plot(t3,u3(:,3),tk,uk(:,3),'-g','LineWidth',3);
legend('État estimé','État')
title('L'évolution du Ce^{4+}','fontsize',16);
xlabel('temps','fontsize',14);
```

B.2 Les fonctions associées

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%      La fonction "stabilise_BZ" stabilise les concentrations      %
%      de la réaction BZ à l'aide d'une matrice de feedback K      %
%Entrées: la matrice de feedback "K"                                %
%          la condition initiale "x0"                                %
%          l'intervalle de temps du calcul des                      %
%          concentrations "tspan"                                    %
%Sortie: les valeurs des concentrations "u" calculées aux temps "t"%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [t,u]=stabilise_BZ(K,x0,tspan)
[t,u]=ode23tb(@belousov,tspan,x0);
function uprime=belousov(t,u)
    %Les constantes
    H=0.8;
    k_0=1;
    k_2=H*10^6;
    k_3=(H^2)*2;
    k_4=2*10^3;
```

```

k_5=H*10;
f=2/3;
n=0.06;
o=0.02;

%Le point d'équilibre (positif)
a=(2*k_4)/k_5;
c=k_3/k_2;
q=(2*k_3*k_4)/(k_2*k_5);
x_=(n/(2*a))*((1-f-q)+sqrt(((1-f-q)^2)+(4*a*c*(1+f))));
y_=(f*x_*k_5*n)/((k_3*n)+(k_2*x_));
z_=(x_*2*k_5*n)/(k_0*o);

%Les entrées u_1 et u_2
X=[u(1)-x_ ; u(2)-y_ ; u(3)-z_];
U=K*X;
u_1=U(1,1);
u_2=U(2,1);
plot(t,u_1,'+-b',t,u_2,'*-r');
xlabel('temps','fontsize',14);
ylabel('concentration','fontsize',14);
title('Graphe des entrées','fontsize',16);
hold on

%Calcule des concentrations stabilisées
uprime=zeros(3,1);
uprime(1)=(k_3*(n+u_1)*u(2))-(k_2*u(1)*u(2))+
(k_5*(n+u_1)*u(1))-(2*k_4*(u(1)^2));
uprime(2)=-(k_3*(n+u_1)*u(2))-(k_2*u(1)*u(2))+((1/2)*f*k_0*(o+u_2)*u(3));
uprime(3)=(2*k_5*(n+u_1)*u(1))-(k_0*(o+u_2)*u(3));
end
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%      La fonction "estime_BZ" estime les concentrations de          %
%      la réaction BZ à l'aide d'une matrice d'injection L           %
%Entrées: la matrice d'injection "L"                                  %
%      la condition initiale "x0"                                     %
%      l'erreur initiale "e0"                                        %
%      l'intervalle de temps du calcul des concentrations           %
%      estimées "tspan"                                              %
%Sortie: les valeurs des concentrations "u" estimées aux temps "t" %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [t,u]=estime_BZ(L,C,x0,e0,tspan)
%la condition initiale de l'état estimé
y0=x0-e0

```

```

[t,u]=ode23tb(@belousov2,tspan,y0);
function uprime=belousov2(t,u)
    %Les constantes
    H=0.8;
    k_0=1;
    k_2=H*10^6;
    k_3=(H^2)*2;
    k_4=2*10^3;
    k_5=H*10;
    f=2/3;
    n=0.06;
    o=0.02;

    %Le point d'équilibre (positif)
    a=(2*k_4)/k_5;
    c=k_3/k_2;
    q=(2*k_3*k_4)/(k_2*k_5);
    x_=(n/(2*a))*((1-f-q)+sqrt(((1-f-q)^2)+(4*a*c*(1+f))));
    y_=(f*x_*k_5*n)/((k_3*n)+(k_2*x_));
    z_=(x_*2*k_5*n)/(k_0*o);

    %Erreur de sortie
    X=[u(1); u(2); u(3)];
    if (t==0)
        eta=x0;
        taille=1;
    else
        [t1,eta]=ode23tb('Bel_base',[0,t],x0);
        taille=size(t1);
    end;
    eta=eta';
    v=L'*C*(X-eta(:,taille(1)));

    %Calcule des concentrations estimées
    uprime=zeros(3,1);
    uprime(1)=(k_3*(n)*u(2))-(k_2*u(1)*u(2))+
    (k_5*(n)*u(1))-(2*k_4*(u(1)^2))+v(1);
    uprime(2)=-(k_3*(n)*u(2))-(k_2*u(1)*u(2))+((1/2)*f*k_0*(o)*u(3))+v(2);
    uprime(3)=(2*k_5*(n)*u(1))-(k_0*(o)*u(3))+v(3);%+W(3)-p(3);
end
end

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%   La fonction "estime_stabilise_BZ" estime et puis stabilise      %
%   les concentrations de la réaction BZ à l'aide                  %
%   d'une matrice d'injection L et d'une matrice de feedback K    %
%Entrées: la matrice d'injection "L"                               %
%   la matrice de feedback "K"                                     %
%   la condition initiale "x0"                                     %
%   l'erreur initiale "e0"                                         %
%   l'intervalle de temps du calcul des concentrations            %
%   estimées "tspan"                                               %
%Sortie: les valeurs des concentrations "u" estimées et puis      %
%   stabilisées aux temps "t"                                       %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [t,u]=estime_stabilise_BZ(L,K,C,x0,e0,tspan)
%la condition initiale du système estimé
y0=x0-e0
[t,u]=ode23tb(@belousov2,tspan,y0);
function uprime=belousov2(t,u)
    %Les constantes
    H=0.8;
    k_0=1;
    k_2=H*10^6;
    k_3=(H^2)*2;
    k_4=2*10^3;
    k_5=H*10;
    f=2/3;
    n=0.06;
    o=0.02;

    %Le point d'équilibre (positif)
    a=(2*k_4)/k_5;
    c=k_3/k_2;
    q=(2*k_3*k_4)/(k_2*k_5);
    x_=(n/(2*a))*((1-f-q)+sqrt(((1-f-q)^2)+(4*a*c*(1+f))));
    y_=(f*x_*k_5*n)/((k_3*n)+(k_2*x_));
    z_=(x_*2*k_5*n)/(k_0*o);

    %Les entrées u_1 et u_2
    X=[u(1)-x_ ; u(2)-y_ ; u(3)-z_];
    U=K*X;
    u_1=U(1,1);
    u_2=U(2,1);
    plot(t,u_1,'+-b',t,u_2,'*-r');
    xlabel('temps','fontsize',14);
    ylabel('concentration','fontsize',14);
    title('Graphe des entrées','fontsize',16);

```

```

hold on

%Erreur de sortie
X=[u(1); u(2); u(3)];
if (t==0)
    eta=x0;
    taille=1;
else
    [t1,eta]=ode23tb('Bel_base',[0,t],x0);
    taille=size(t1);
end;
eta=eta';
v=L'*C*(X-eta(:,taille(1))));

%Calcule des concentrations estimées stabilisées
uprime=zeros(3,1);
uprime(1)=(k_3*(n+u_1)*u(2))-(k_2*u(1)*u(2))+
(k_5*(n+u_1)*u(1))-(2*k_4*(u(1)^2))+v(1);
uprime(2)=-(k_3*(n+u_1)*u(2))-(k_2*u(1)*u(2))+
((1/2)*f*k_0*(o+u_2)*u(3))+v(2);
uprime(3)=(2*k_5*(n+u_1)*u(1))-(k_0*(o+u_2)*u(3))+v(3);
end
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%      La fonction "estime_etat" estime et puis stabilise les      %
%      concentrations de la réaction BZ à l'aide d'une matrice      %
%      d'injection L et d'une matrice de feedback K                %
%Entrées: la matrice d'injection "L"                                %
%      la matrice de feedback "K"                                    %
%      les matrices qui définissent le système R "A" et "C"        %
%      la condition initiale du système "x0"                        %
%      l'erreur initiale "e0"                                        %
%      l'intervalle de temps du calcul des concentrations          %
%      estimées "tspan"                                              %
%Sortie: les valeurs des concentrations "u" estimées et puis      %
%      stabilisées aux temps "t"                                     %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [t,u]=estime_etat(L,K,A,C,x0,e0,tspan)
%condition initiale de l'état estimé
y0=x0-e0;
[t,u]=ode23tb(@belousov2,tspan,y0);
function uprime=belousov2(t,u)
    %Les constantes
    H=0.8;
    k_0=1;

```

```

k_2=H*10^6;
k_3=(H^2)*2;
k_4=2*10^3;
k_5=H*10;
f=2/3;
n=0.06;
o=0.02;

%Le point d'équilibre (positif)
a=(2*k_4)/k_5;
c=k_3/k_2;
q=(2*k_3*k_4)/(k_2*k_5);
x_=(n/(2*a))*((1-f-q)+sqrt(((1-f-q)^2)+(4*a*c*(1+f))));
y_=(f*x_*k_5*n)/((k_3*n)+(k_2*x_));
z_=(x_*2*k_5*n)/(k_0*o);
equilibre=[x_,y_,z_];

%erreur due à l'estimation
erreur=expm((A+L*C)*t)*e0';

%trajection d'état du système linéaire
z0=x0-equilibre;
traj=expm(A*t)*z0';

%trajectoire estimée du linéaire
trajest=traj-erreur;

%Les entrées sous forme de loi de contrôle linéaire en l'état
%estimé
U=K*trajest;
u_1=U(1,1);
u_2=U(2,1);

%Calcule les concentrations stabilisées
uprime=zeros(3,1);
uprime(1)=(k_3*(n+u_1)*u(2))-(k_2*u(1)*u(2))+
(k_5*(n+u_1)*u(1))-(2*k_4*(u(1)^2));
uprime(2)=-(k_3*(n+u_1)*u(2))-(k_2*u(1)*u(2))+((1/2)*f*k_0*(o+u_2)*u(3));
uprime(3)=(2*k_5*(n+u_1)*u(1))-(k_0*(o+u_2)*u(3));
end
end

```