Forme matricielle des équations de cinétique chimique

Soient les deux réactions élémentaires monomoléculaires successives suivantes,

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C, \tag{1}$$

où k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse associées. On notera dans la suite $C_A(t)$, $C_B(t)$ et $C_C(t)$ les concentrations à l'instant t des espèces chimiques A, B et C. On supposera qu'à l'instant initial $t = 0$ les concentrations de B et C sont nulles $[C_B(0) = C_C(0) = 0]$ et $C_A(0) = C_0 = 10^{-3}$ mol.L^{-1}. L'objectif de l'exercice est de déterminer l'évolution au cours du temps des concentrations de A, B et C. Un tel problème se pose, par exemple, lorsqu'on étudie des réarrangements sigmatropiques.

a) Exprimer $\dfrac{\mathrm{d}C_A(t)}{\mathrm{d}t}$, $\dfrac{\mathrm{d}C_B(t)}{\mathrm{d}t}$ et $\dfrac{\mathrm{d}C_C(t)}{\mathrm{d}t}$ en fonction de $C_A(t)$, $C_B(t)$, $C_C(t)$ et des constantes de vitesse.

b) Soient $\underline{C}(t)$ le vecteur colonne des concentrations (qui est dépendant du temps) et $\dfrac{\mathrm{d}\underline{C}(t)}{\mathrm{d}t}$ le vecteur colonne des vitesses de réaction :

$$\underline{C}(t) = \begin{pmatrix} C_A(t) \\ C_B(t) \\ C_C(t) \end{pmatrix}, \qquad \frac{\mathrm{d}\underline{C}(t)}{\mathrm{d}t} = \begin{pmatrix} \dfrac{\mathrm{d}C_A(t)}{\mathrm{d}t} \\ \dfrac{\mathrm{d}C_B(t)}{\mathrm{d}t} \\ \dfrac{\mathrm{d}C_C(t)}{\mathrm{d}t} \end{pmatrix}. \tag{2}$$

Montrer, à l'aide de la question a), que

$$\frac{\mathrm{d}\underline{C}(t)}{\mathrm{d}t} = \underline{\underline{K}}\,\underline{C}(t), \tag{3}$$

où la matrice des constantes de vitesse $\underline{\underline{K}}$ s'écrit

$$\underline{\underline{K}} = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \end{pmatrix}. \tag{4}$$

c) On s'intéresse tout d'abord à la solution stationnaire de l'équation différentielle (3), c'est-à-dire la solution telle que $\dfrac{\mathrm{d}\underline{C}(t)}{\mathrm{d}t} = \underline{0} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$. Expliquer, sans faire de calculs, pourquoi la matrice $\underline{\underline{K}}$ ne peut être inversible si une telle solution existe. **Aide :** faisons l'hypothèse que $\underline{\underline{K}}$ est inversible. Déterminer alors la solution stationnaire à partir de l'équation (3) puis conclure.

d) Montrer que les lignes de $\underline{\underline{K}}$ (que l'on notera $\underline{\underline{K}}_1$, $\underline{\underline{K}}_2$ et $\underline{\underline{K}}_3$) sont linéairement dépendantes. Que traduit "chimiquement" cette dépendance linéaire ?

e) Calculer le déterminant de $\underline{\underline{K}}$. Le résultat est-il en accord avec les questions c) et d) ?

f) On s'intéresse désormais à une solution approchée de l'équation (3) dans laquelle le vecteur des vitesses de réaction est supposé constant et égal à sa valeur à l'instant initial $\left.\dfrac{\mathrm{d}\underline{C}(\tau)}{\mathrm{d}\tau}\right|_{\tau=0} = \underline{\underline{K}}\,\underline{C}(0)$. En déduire que, dans le cadre de cette approximation,

$$\begin{aligned} \underline{C}(t) &= \int_0^t \frac{\mathrm{d}\underline{C}(\tau)}{\mathrm{d}\tau}\,\mathrm{d}\tau + \underline{C}(0) && (5)\\ &\approx \underline{\underline{M}}(t)\,\underline{C}(0), && (6) \end{aligned}$$

où la matrice $\underline{\underline{M}}(t)$ dépendante du temps s'écrit

$$\underline{\underline{M}}(t) = \underline{\underline{E}} + \underline{\underline{K}}t = \begin{pmatrix} 1-k_1t & 0 & 0 \\ k_1t & 1-k_2t & 0 \\ 0 & k_2t & 1 \end{pmatrix}. \tag{7}$$

g) Exprimer le vecteur colonne $\underline{C}(0)$ en fonction de la concentration initiale C_0 de A puis déduire de la question f) que $C_A(t) \approx (1-k_1t)C_0$, $C_B(t) \approx k_1C_0t$ et $C_C(t) \approx 0$. Commenter le résultat. L'approximation de la question f) a-t-elle un sens lorsque $t > \dfrac{1}{k_1}$?

h) Expliquer pourquoi, d'après l'équation (6), on s'attend à ce que la matrice $\underline{\underline{M}}(t)$ soit inversible. Calculer son déterminant. Que vaut-il à l'instant $t = \dfrac{1}{k_1}$? Commenter le résultat à la lumière de la question g).

i) **On suppose dans la suite que $\boldsymbol{k_1 = k_2 = k}$.** Soit la matrice dépendante du temps

$$\underline{\underline{N}}(t) = \begin{pmatrix} e^{-kt} & 0 & 0 \\ kt\,e^{-kt} & e^{-kt} & 0 \\ 1-e^{-kt}\,(1+kt) & 1-e^{-kt} & 1 \end{pmatrix}. \tag{8}$$

Montrer que $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\Big(\underline{\underline{N}}(t)\Big) = \underline{\underline{K}}\,\underline{\underline{N}}(t)$. **Aide :** on rappelle que $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(e^{-kt}) = -k\,e^{-kt}$.

j) Déduire de la question i) que la solution exacte à l'équation différentielle (3) s'écrit

$$\underline{C}(t) = \underline{\underline{N}}(t)\,\underline{C}(0), \tag{9}$$

puis conclure, en utilisant la première partie de la question g), que

$$C_A(t) = C_0\,e^{-kt}, \quad C_B(t) = C_0\,kt\,e^{-kt}, \quad C_C(t) = C_0\left(1-e^{-kt}\,(1+kt)\right). \tag{10}$$

k) L'évolution au cours du temps des concentrations est illustrée dans la Figure 1. Commenter les courbes.

l) Montrer que $\underline{\underline{N}}(t)$ est inversible pour $t < +\infty$ puis vérifier que $\left[\underline{\underline{N}}(t)\right]^{-1} = \underline{\underline{N}}(-t)$. Commenter ce résultat. **Aide :** pour le commentaire, exprimer $\underline{C}(0)$ en fonction de $\underline{C}(t)$ à l'aide de l'équation (9).

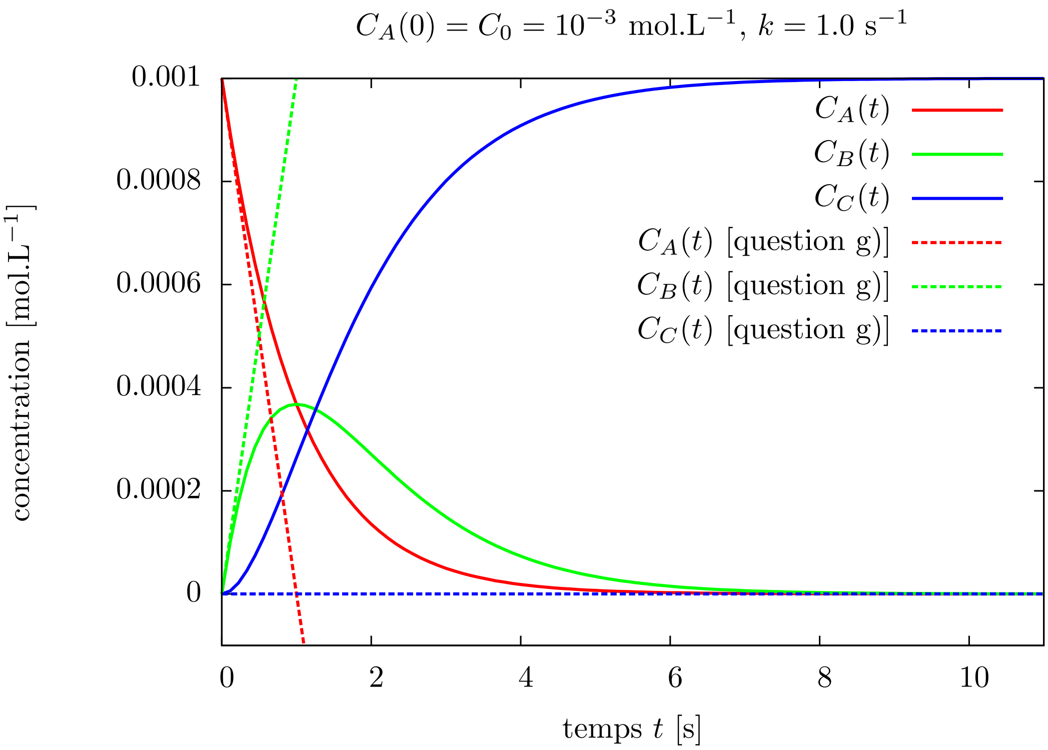

FIGURE 1 – Concentrations exactes des espèces A, B et C tracées en fonction du temps dans le cas particulier $k_1 = k_2 = k$. Les solutions approchées obtenues à la question g) sont également tracées en tiret.