Forme matricielle des équations de cinétique chimique : solution

a) $\boxed{\dfrac{\mathrm{d}C_A(t)}{\mathrm{d}t} = -k_1 C_A(t)}$, $\dfrac{\mathrm{d}C_B(t)}{\mathrm{d}t} = \left[\dfrac{\mathrm{d}C_B(t)}{\mathrm{d}t}\right]_{k_1} + \left[\dfrac{\mathrm{d}C_B(t)}{\mathrm{d}t}\right]_{k_2}$ où $\left[\dfrac{\mathrm{d}C_B(t)}{\mathrm{d}t}\right]_{k_1} = -\dfrac{\mathrm{d}C_A(t)}{\mathrm{d}t} = k_1 C_A(t)$ est la contribution liée à la première réaction et $\left[\dfrac{\mathrm{d}C_B(t)}{\mathrm{d}t}\right]_{k_2} = -k_2 C_B(t)$ est la contribution liée à la seconde réaction, de sorte que $\boxed{\dfrac{\mathrm{d}C_B(t)}{\mathrm{d}t} = k_1 C_A(t) - k_2 C_B(t)}$.

De plus, $\dfrac{\mathrm{d}C_C(t)}{\mathrm{d}t} = -\left[\dfrac{\mathrm{d}C_B(t)}{\mathrm{d}t}\right]_{k_2}$ soit $\boxed{\dfrac{\mathrm{d}C_C(t)}{\mathrm{d}t} = k_2 C_B(t)}$.

b) D'après la question a),

$$\frac{\mathrm{d}\underline{C}(t)}{\mathrm{d}t} = \begin{pmatrix} \dfrac{\mathrm{d}C_A(t)}{\mathrm{d}t} \\ \dfrac{\mathrm{d}C_B(t)}{\mathrm{d}t} \\ \dfrac{\mathrm{d}C_C(t)}{\mathrm{d}t} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 C_A(t) \\ k_1 C_A(t) - k_2 C_B(t) \\ k_2 C_B(t) \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{K}}} \underbrace{\begin{pmatrix} C_A(t) \\ C_B(t) \\ C_C(t) \end{pmatrix}}_{\underline{C}(t)}. \tag{1}$$

c) Une solution stationnaire est telle que $\dfrac{\mathrm{d}\underline{C}(t)}{\mathrm{d}t} = \underline{0}$ soit $\boxed{\underline{\underline{K}}\,\underline{C}(t) = \underline{0}}$. Si $\underline{\underline{K}}$ est inversible alors $\underline{\underline{K}}^{-1}$ existe, de sorte que $\underline{\underline{K}}^{-1}\,\underline{\underline{K}}\,\underline{C}(t) = \underline{\underline{E}}\,\underline{C}(t) = \underline{C}(t) = \underline{\underline{K}}^{-1}\,\underline{0} = \underline{0}$ soit $\boxed{\underline{C}(t) = \underline{0}}$. Ce résultat est "chimiquement" absurde (puisqu'il signifie que toutes les espèces ont disparu). Par conséquent, la matrice $\underline{\underline{K}}$ ne peut être inversible si une solution stationnaire existe.

d) Etant donné que $\underline{\underline{K}}_1 = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$, $\underline{\underline{K}}_2 = \begin{pmatrix} k_1 & -k_2 & 0 \end{pmatrix}$, et $\underline{\underline{K}}_3 = \begin{pmatrix} 0 & k_2 & 0 \end{pmatrix}$, il vient $\boxed{\underline{\underline{K}}_1 + \underline{\underline{K}}_2 = -\underline{\underline{K}}_3}$. Les lignes de $\underline{\underline{K}}$ sont donc linéairement dépendantes. En multipliant l'équation précédente par $\underline{C}(t)$ (par la droite) on obtient $\underline{\underline{K}}_1\,\underline{C}(t) + \underline{\underline{K}}_2\,\underline{C}(t) + \underline{\underline{K}}_3\,\underline{C}(t) = 0$ soit, d'après la question b), $\boxed{\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\Big(C_A(t) + C_B(t) + C_C(t)\Big) = 0}$. La dépendance linéaire des lignes de $\underline{\underline{K}}$ traduit tout simplement la conservation de la matière.

e) En développant le déterminant de $\underline{\underline{K}}$ suivant sa dernière colonne on obtient directement $D\left(\underline{\underline{K}}\right) = 0$. Ce résultat était attendu si l'on se réfère à la question d) [le déterminant d'une matrice dont une ligne (ou une colonne) est combinaison linéaire d'autres lignes (ou colonnes) est nul]. Il indique, comme attendu (cf. question c)), que $\underline{\underline{K}}$ n'est pas inversible.

f) En partant de $\displaystyle\int_0^t \frac{\mathrm{d}\underline{C}(\tau)}{\mathrm{d}\tau}\mathrm{d}\tau = \underline{C}(t) - \underline{C}(0)$ soit $\underline{C}(t) = \underline{C}(0) + \displaystyle\int_0^t \frac{\mathrm{d}\underline{C}(\tau)}{\mathrm{d}\tau}\mathrm{d}\tau$, si l'on suppose que $\dfrac{\mathrm{d}\underline{C}(\tau)}{\mathrm{d}\tau} \approx \left.\dfrac{\mathrm{d}\underline{C}(\tau)}{\mathrm{d}\tau}\right|_{\tau=0} = \underline{\underline{K}}\,\underline{C}(0)$ sur l'intervalle $0 \leq \tau \leq t$, il vient $\underline{C}(t) \approx \underline{C}(0) + \displaystyle\int_0^t \underline{\underline{K}}\,\underline{C}(0)\,\mathrm{d}\tau$ de sorte que $\boxed{\underline{C}(t) \approx \underline{C}(0) + \underline{\underline{K}}\,\underline{C}(0)t = \underbrace{\left(\underline{\underline{E}} + \underline{\underline{K}}t\right)}_{\underline{\underline{M}}(t)}\underline{C}(0)}$.

g) D'après le début de l'énoncé, $\underline{C}(0) = \begin{pmatrix} C_A(0) \\ C_B(0) \\ C_C(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$. Nous obtenons ainsi

$\underline{C}(t) \approx \underline{\underline{M}}(t) \begin{pmatrix} C_0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1-k_1 t)C_0 \\ k_1 C_0 t \\ 0 \end{pmatrix}$. On constate que, dans l'approximation considérée, la seconde réaction ne se produit tout simplement pas. De plus, $C_A(t)$ devient négative lorsque $k_1 t > 1$ soit $t > 1/k_1$, ce qui évidemment n'a aucun sens chimique.

h) La cinétique chimique est déterministe. Autrement dit, on doit pouvoir déterminer de manière unique $\underline{C}(t)$ à chaque instant t si l'on connait sa valeur $\underline{C}(0)$ à l'instant initial ou, inversement, en connaissant $\underline{C}(t)$ on doit pouvoir retrouver $\underline{C}(0)$, ce qui revient à remonter le temps. C'est bien le cas lorsque la matrice $\underline{\underline{M}}(t)$ est inversible puisque $\underline{\underline{M}}^{-1}(t)\underline{\underline{M}}(t)\underline{C}(0) \approx \underline{\underline{M}}^{-1}(t)\,\underline{C}(t)$ soit $\boxed{\underline{C}(0) \approx \underline{\underline{M}}^{-1}(t)\,\underline{C}(t)}$. Comme $\boxed{D\left(\underline{\underline{M}}(t)\right) = (1-k_1 t)(1-k_2 t)}$, il apparaît que $D\left(\underline{\underline{M}}(1/k_1)\right) = 0$, confirmant ainsi qu'à partir de l'instant $t = 1/k_1$ l'approximation considérée dans la question f) n'a plus de sens.

i)

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\underline{\underline{N}}(t)\right) &= \begin{pmatrix} -k\,e^{-kt} & 0 & 0 \\ k(1-kt)\,e^{-kt} & -k\,e^{-kt} & 0 \\ k^2 t\,e^{-kt} & k\,e^{-kt} & 0 \end{pmatrix} \\
&= \underbrace{\begin{pmatrix} -k & 0 & 0 \\ k & -k & 0 \\ 0 & k & 0 \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{K}}} \underbrace{\begin{pmatrix} e^{-kt} & 0 & 0 \\ kt\,e^{-kt} & e^{-kt} & 0 \\ 1-e^{-kt}(1+kt) & 1-e^{-kt} & 1 \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{N}}(t)}. \qquad (2)
\end{aligned}$$

j) $\boxed{\underline{C}(t) = \underline{\underline{N}}(t)\,\underline{C}(0)}$ est bien la solution exacte de l'équation (1) [avec $k_1 = k_2 = k$] puisque $\dfrac{\mathrm{d}\underline{C}(t)}{\mathrm{d}t} = \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\underline{\underline{N}}(t)\right)\underline{C}(0) = \underline{\underline{K}}\,\underline{\underline{N}}(t)\,\underline{C}(0) = \underline{\underline{K}}\,\underline{C}(t)$. Ainsi on obtient

$\underline{C}(t) = \underline{\underline{N}}(t) \begin{pmatrix} C_0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_0\,e^{-kt} \\ C_0\,kt\,e^{-kt} \\ C_0\left(1-e^{-kt}(1+kt)\right) \end{pmatrix}$.

k) On constate que la concentration de B passe par un maximum alors que celle de A (C) décroît (croît) de façon monotonique. Le régime stationnaire est atteint lorsque $t \to +\infty$. Notons que les solutions approchées de la question g) sont relativement précises pour A et B si $t \lesssim 0.25$ s. Comme attendu, la solution approchée n'est valable pour C que pour de très petits temps.

1) $D\left(\underline{\underline{N}}(t)\right) = e^{-2kt} > 0$ si $t > +\infty$ donc $\underline{\underline{N}}(t)$ est inversible. On remarque de plus que

$$\underbrace{\begin{pmatrix} e^{kt} & 0 & 0 \\ -kt\, e^{kt} & e^{kt} & 0 \\ 1 - e^{kt}\,(1-kt) & 1 - e^{kt} & 1 \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{N}}(-t)} \underbrace{\begin{pmatrix} e^{-kt} & 0 & 0 \\ kt\, e^{-kt} & e^{-kt} & 0 \\ 1 - e^{-kt}\,(1+kt) & 1 - e^{-kt} & 1 \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{N}}(t)} = \underline{\underline{E}}, \tag{3}$$

de sorte que $\underline{\underline{E}}\left[\underline{\underline{N}}(t)\right]^{-1} = \underline{\underline{N}}(-t)\,\underline{\underline{N}}(t)\left[\underline{\underline{N}}(t)\right]^{-1}$ soit $\boxed{\left[\underline{\underline{N}}(t)\right]^{-1} = \underline{\underline{N}}(-t)}$. Par conséquent, inverser le temps ($t \to -t$) revient à inverser la matrice $\underline{\underline{N}}(t)$. C'est la même observation que l'on peut faire en écrivant l'expression exacte $\underline{C}(t) = \underline{\underline{N}}(t)\,\underline{C}(0)$ sous la forme $\boxed{\underline{C}(0) = \left[\underline{\underline{N}}(t)\right]^{-1}\,\underline{C}(t)}$.