

Cinétique de l'oxydation du sulfite de cuivre

Grégory Vial *

20 mars 2009

Résumé

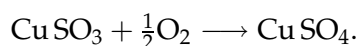
On s'intéresse à l'oxydation du sulfite de cuivre : il s'agit d'une réaction d'auto-catalyse dont l'étude cinétique conduit à un problème différentiel raide. On étudie différentes méthodes numériques pour en approcher la solution. Cette présentation est inspirée de [1].

Mots-clés : Système d'équations différentielles, problème raide, approximation numérique.

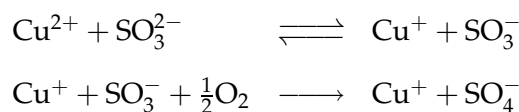
1 Le modèle

La cinétique chimique s'intéresse aux aspects temporels liés aux réactions chimiques. Les problèmes les plus intéressants sont ceux dans lesquels plusieurs réactions ont lieu simultanément ou successivement, avec des vitesses de différents ordres de grandeur. C'est souvent le cas lors de réactions d'*autocatalyse*.

Le phénomène d'oxydation du sulfite de cuivre est un exemple d'auto-catalyse. En effet, le sulfite de cuivre ne réagit pas directement avec le dioxygène, mais produit lui-même le catalyseur qui va permettre la réaction. L'équation bilan s'écrit

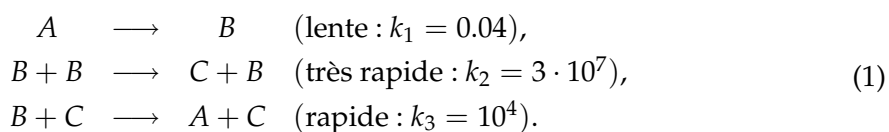


En réalité le mécanisme chimique est beaucoup plus complexe, voir [2] ; un modèle simplifié est le suivant :



La première réaction favorise fortement le sens de droite à gauche car le sulfite de cuivre est un composé stable. D'autre part, la seconde est très rapide, ce qui permet l'oxydation même si le catalyseur est en très faible quantité.

Le prototype de ce genre d'équations est donné par le problème de Robertson (1966) : les quantités chimiques en jeu sont appelées A, B, C pour plus de simplicité ; le bilan global de la réaction est $A \rightarrow C$. On décompose le mécanisme chimique complexe en trois réactions élémentaires dont les lois cinétiques sont supposées d'ordre 1 :



*Département de Mathématiques, ENS Cachan antenne de Bretagne, Campus de Ker-Lann, 35170 Bruz. gregory.vial@bretagne.ens-cachan.fr

La première réaction est nommée *amorçage*, il s'agit de la formation lente du catalyseur B . Le deuxième réaction produit le composé C très rapidement, et la troisième traduit la recombinaison du catalyseur B (*rupture*) ; cette dernière justifie le terme d'autocatalyse.

Les vitesses des trois réactions en jeu sont très différentes comme le montrent les constantes de réaction situées à droite des équations chimiques. Les lois de la cinétique chimique permettent d'obtenir le système différentiel suivant, où $y_a(t), y_b(t), y_c(t)$ désignent les quantités respectives des composés A, B et C à l'instant t ,

$$\begin{cases} y'_a(t) &= -k_1 y_a(t) + k_3 y_b(t) y_c(t) \\ y'_b(t) &= k_1 y_a(t) - k_3 y_b(t) y_c(t) - k_2 [y_b(t)]^2 \\ y'_c(t) &= k_2 [y_b(t)]^2. \end{cases} \quad (2)$$

Ces équations sont assorties de conditions initiales, traduisant la seule présence du réactif A :

$$\begin{aligned} y_a(0) &= 1, \\ y_b(0) &= 0, \\ y_c(0) &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

2 Étude mathématique du système différentiel

Les quantités y_a, y_b et y_c représentant des quantités de composés chimiques, on souhaite qu'elles restent positives au cours du temps (elles le sont évidemment à l'instant initial). On peut vérifier que c'est bien le cas :

Proposition 1 Pour $t > 0$, $y_a(t) \geq 0$, $y_b(t) \geq 0$ et $y_c(t) \geq 0$.

PREUVE. Raisonnons par l'absurde : si une de ces quantités devient négative, alors elle s'annule par continuité. Tout d'abord, il est facile de voir, par monotonie, que le cas où y_c s'annule se ramène à celui où y_b s'annule. Supposons donc tout d'abord que y_b soit la première composante à s'annuler : notons t_0 tel que $y_b(t_0) = 0$. Alors $y_a(t_0) > 0$. La deuxième équation du système (2) implique $y'_b(t_0) > 0$, si bien que y_b ne peut être positif avant t_0 .

Maintenant, si y_a s'annule en t_0 sans que y_b ne s'annule, la première équation prouve de la même manière que y_a est croissante au voisinage de t_0 , donc reste positive.

Il reste à considérer le cas où y_a et y_b s'annulent à la fois en t_0 . Mais on a alors affaire à un point critique, et l'unicité locale de la solution contredit la non-nullité de y_a en $t = 0$.

■

Les points d'équilibre sont les triplets $(0, 0, \gamma)$, où γ est arbitraire. Il est naturel de s'intéresser à leur stabilité. Pour cela, on étudie le système linéarisé au voisinage du point $(0, 0, \gamma)$: il s'écrit

$$\begin{cases} y'_a(t) &= -k_1 y_a(t) + k_3 \gamma y_b(t) \\ y'_b(t) &= k_1 y_a(t) - k_3 \gamma y_b(t) \\ y'_c(t) &= 0. \end{cases} \quad (4)$$

Le point $(0, 0, \gamma)$ est stable pour le système (4), mais une étude complémentaire est nécessaire pour le système (2).

Proposition 2 Les points d'équilibre $(0, 0, \gamma)$ sont stables.

PREUVE. Il suffit de remarquer que la fonction $y_a + y_b + y_c$ est une intégrale première du système différentiel (2). Comme, de plus, les quantités y_a , y_b et y_c restent positives et y_c est croissante, le point $(0, 0, \gamma)$ est stable. ■

Enfin, on s'intéresse au comportement de la solution en temps long. Il est clair que $y_c(t)$ converge quand t tend vers $+\infty$, sa limite est notée y_c^∞ . Pour montrer que y_a et y_b convergent, il faut approfondir l'analyse.

Théorème 3 Les solutions du problème différentiel (4)-(3) vérifient

- la fonction y_a est décroissante et converge vers 0 quand t tend vers $+\infty$;
- la fonction y_b est croissante puis décroissante, elle converge vers 0 quand t tend vers $+\infty$;
- la fonction y_c est croissante, elle converge vers 1 quand t tend vers $+\infty$.

PREUVE. Utilisant le fait que $y_a + y_b + y_c = 1$, on peut récrire le système (2) sous la forme

$$\begin{cases} x' &= -k_1x + k_3y(1 - x - y) = f(x, y) \\ y' &= k_1x - k_3y(1 - x - y) - k_2y^2 = g(x, y), \end{cases} \quad (5)$$

où on a posé $x = y_a$ et $y = y_b$. La figure 1 partage le quart de plan $x, y > 0$ en régions où les fonctions f et g définissant le système (5) sont de signe constants ; dans ces régions, les fonctions x et y sont monotones.

Le point initial $A = (1, 0)$ est situé dans la région I. Si le point mobile $(x(t), y(t))$ reste dans la région I, alors x et y convergent par monotonie et on déduit du système (5) que la limite ne peut être que le point critique $(0, 0)$. Sinon, la trajectoire sort de la zone I au temps t_0 pour entrer dans la zone II, voir le point B sur la figure 1. Il est facile de voir que cette zone est stable, si bien que les fonctions $x(t)$ et $y(t)$ sont toutes-deux décroissantes à partir du temps t_0 . On conclut de même que plus haut à la convergence vers le point critique et le théorème est démontré. ■

Les informations qualitatives données par le théorème précédent sont conformes à ce que les chimistes observent. En effet, la catalyseur B disparaît en temps long, et finalement, la quantité du réactif A introduite initialement sera totalement transformée dans le produit C .

3 Approximations numériques

Afin de calculer une solution approchée du système différentiel (2), on introduit une subdivision $t_n = n\delta t$ ($n = 0, \dots, N$), où δt vérifie $N\delta t = T$. La figure 2 présente un résultat pour la méthode d'Euler explicite, dont on voit qu'il n'est guère conforme à la monotonie prédite par la théorie. La situation peut être améliorée en diminuant la valeur du pas δt , comme le montre la figure 3.

Toutefois, afin de réduire le temps de calcul, on s'oriente vers d'autres méthodes permettant de choisir des valeurs de δt plus grandes. C'est le cas de la méthode d'Euler implicite, qui fournit un résultat correct pour des valeurs très grossières de pas de temps, cf. figures 4 et 5.

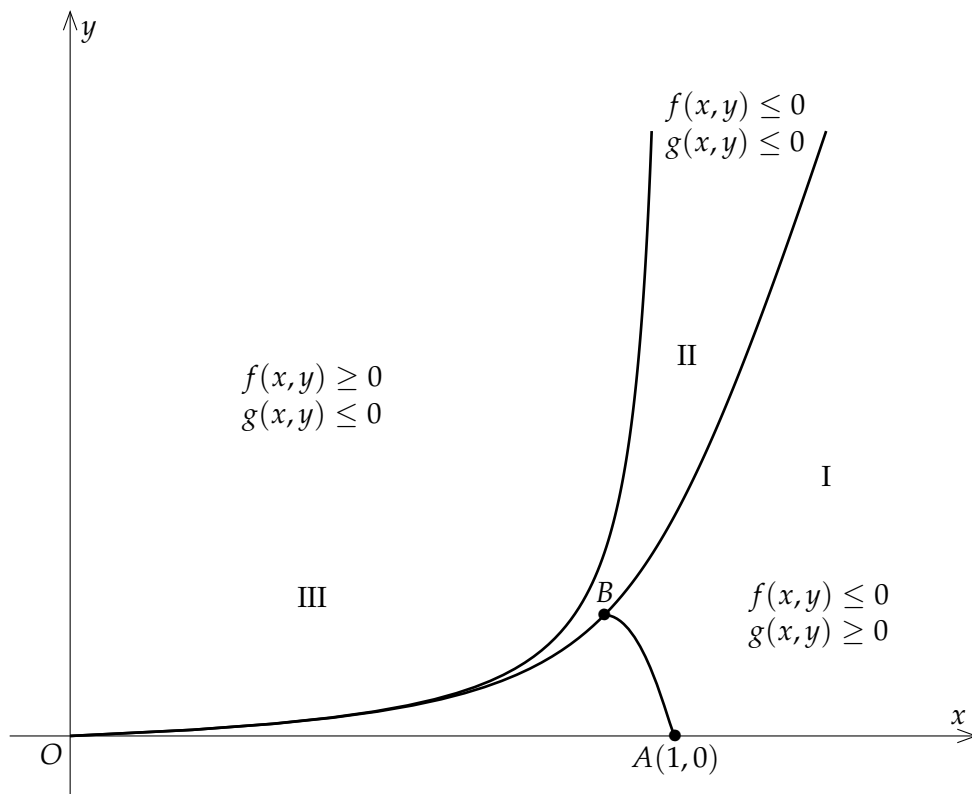


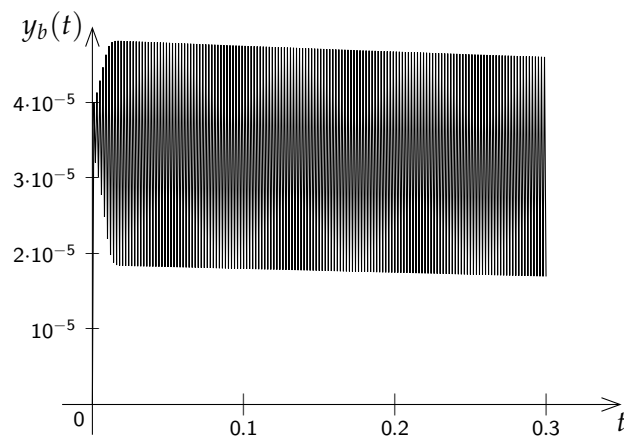
FIGURE 1 – Régions de positivité dans le plan de phase pour (5)

Méthode d'Euler explicite pour la résolution de $u' = F(u)$

$$u_{n+1} = (I + \delta t F)(u_n).$$

Méthode d'Euler implicite pour la résolution de $u' = F(u)$

$$u_{n+1} = (I - \delta t F)^{-1}(u_n).$$

FIGURE 2 – Fonction $y_b(t)$ obtenue avec Euler explicite pour $T = 0.3$ et $\delta t = 10^{-3}$.

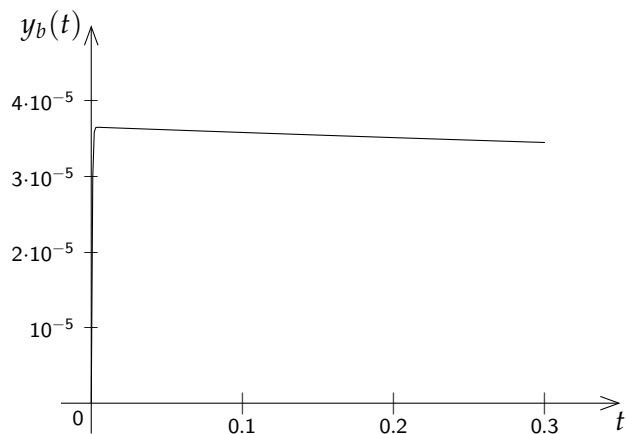


FIGURE 3 – Fonction $y_b(t)$ obtenue avec Euler explicite pour $T = 0.3$ et $\delta t = 10^{-4}$.

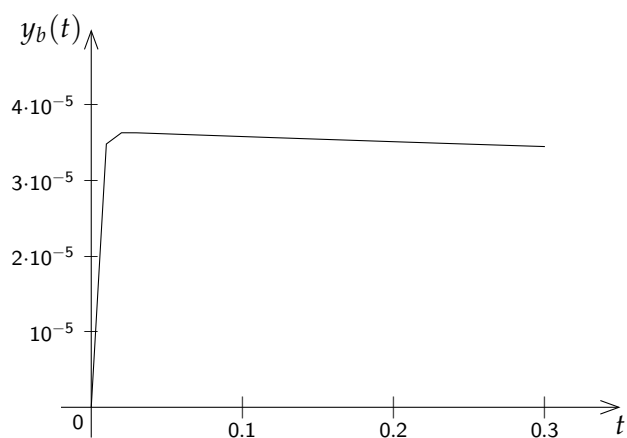


FIGURE 4 – Fonction $y_b(t)$ obtenue avec Euler implicite pour $T = 0.3$ et $\delta t = 10^{-2}$.

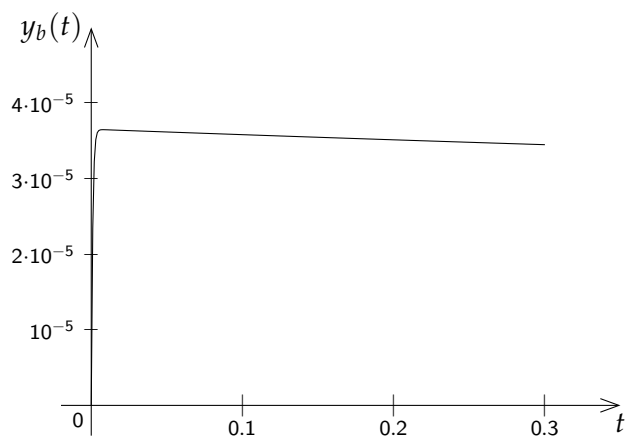


FIGURE 5 – Fonction $y_b(t)$ obtenue avec Euler implicite pour $T = 0.3$ et $\delta t = 10^{-3}$.

Du point de vue chimique, on peut être intéressé à la quantité moyenne de catalyseur présent dans la solution entre les temps 0 et T . La solution approchée déterminée à l'aide de la méthode d'Euler implicite permet d'effectuer un calcul numérique de l'intégrale

$$I_b = \frac{1}{T} \int_0^T y_b(t) dt.$$

En utilisant la méthode des trapèzes, on obtient les valeurs $I_b(N)$ pour différentes valeurs de N , données dans le tableau suivant ($T = 0.3$).

N	$I_b(N)$
30	$3.480938188866958 \cdot 10^{-5}$
300	$3.534801090251057 \cdot 10^{-5}$
3000	$3.53920602392115 \cdot 10^{-5}$

4 Calcul du temps de demi-oxydation

Les simulations numériques précédentes peuvent être utilisées pour estimer le temps au bout duquel la moitié de la quantité de sulfite de cuivre aura été oxydée. Le recours à une méthode implicite est ici cruciale, puisqu'on est intéressé au comportement en temps long de la solution.

D'autre part, la processus d'oxydation peut être ralenti par un abaissement de la température, qui agit essentiellement sur la réaction de amorçage. Plus précisément, la loi d'Arrhénius exprime la constante k_1 en fonction de la température absolue \mathbb{T} :

$$k_1 = 0.078 \exp\left(-\frac{200}{\mathbb{T}}\right), \quad (6)$$

si bien que k_1 vaut 0.04 pour $\mathbb{T} = 300$ kelvin. Le tableau ci-dessous montre les valeurs du temps de demi-oxydation $t_{1/2}$ en fonction de la température \mathbb{T} .

\mathbb{T}	275	300	325	350
$t_{1/2}$	300	268	244	224

Ainsi, la conservation du sulfite de cuivre à 2 degrés Celsius plutôt qu'à température ambiante permet de augmenter le temps de demi-oxydation de près de 12%.

Références

- [1] E. HAIRER, G. WANNER. *Solving ordinary differential equations. II*, volume 14 of *Springer Series in Computational Mathematics*. Springer-Verlag, Berlin, second edition 1996. Stiff and differential-algebraic problems.
- [2] LOGAN. *Introduction à la cinétique chimique*. Dunod, Paris 1998.

Suggestions. (le candidat est libre de ne pas les suivre)

1. on pourra justifier l'existence d'une solution du système (2) définie pour $t > 0$;

2. on pourra retrouver à l'aide d'un programme simple les courbes obtenues pour $y_b(t)$.
3. on pourra discuter le terme "catalyseur" au vu des résultats numériques obtenus.
4. on pourra étudier le comportement des différents schémas numériques sur l'équation différentielle modèle $y' = -\lambda y$, où $\lambda \gg 1$.