Master de Chemoinformatique et Modélisation M1S1 Examen de mathématiques pour la chimie *

MARCOU Gilles

2015-2016

Résumé

Documents autorisés. Durée : 2h. La copie de l'étudiant sera constituée d'un support papier traditionnel et d'un ou plusieurs fichiers de calcul pour Maple. ***Toute réponse doit être motivée ou sera considérée comme nulle.***

Exercice 1

Question 1.1

Expliquez en quelques mots les notions suivante :
— Fonction analytique,
— Matrice Jacobienne,
— Equation différentielle.

Le Brusselator est une réaction oscillante hypothétique inspirée par la réaction de Belousov-Zhabotinsky [1]. Au cours de celle-ci, le Cérium III est convertit en Cérium IV au cours d'un réaction qui est catalysée par l'ion bromate mais inhibée par l'ion bromure. Dans le même temps, le Cérium IV est convertit en Cérium III au cours d'une réaction qui génère des ions bromure. Ainsi, indépendamment du bilan total de la réaction, au cours de la réaction, les concentrations en Cérium III et IV oscillent : la présence des ions bromates catalyse la production de Cérium IV, mais celle-ci est reconvertie plus vite en Cérium III au moment où les ions bromure atteignent une concentration suffisante ; au fur et à mesure que le Cérium IV est consommé, la production d'ion bromure devient insuffisante pour inhiber la conversion du Cérium III qui redevient prépondérante et le cycle continue. Ce processus est modélisé par les 4 réactions chimiques suivantes impliquant 6 espèces, avec les constantes de vitesse de réaction k_1 à k_4 :

$$\begin{aligned} A &\xrightarrow{k_1} X \\ 2X + Y &\xrightarrow{k_2} 3X \\ B + X &\xrightarrow{k_3} Y + C \\ X &\xrightarrow{k_4} D \end{aligned}$$

Chaque transformation est supposée irréversible.

*Enseignants: G. Marcou, *Université de Strasbourg, Faculté de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg*

TABLE 1 – Bilan des équations cinétiques

étape	Réaction	Equation cinétique
1	?	`eq1A=diff(A(t),t)=-k1*A(t)` `eq1X=diff(A(t),t)=k1*A(t)`
2	$2X + Y \xrightarrow{k_2} 3X$	`eq2X=`? `eq1Y=`?
3	$B + X \xrightarrow{k_3} Y + C$	`eq3B=`? `eq3X=`? `eq3Y=`? `eq3C=`?
4	$X \xrightarrow{k_4} D$	`eq4X=`? `eq4D=`?

Question 1.2

En utilisant les symboles A, B, C, D, X et Y pour les concentrations et k_1 à k_4 pour les constantes de vitesses, complétez le tableau 1 qui résume le bilan cinétique de chaque étape de la réaction.

Question 1.3

En utilisant tableau 1 ci-dessus, démontrer que la somme des concentration des espèces A, D, X et Y ne dépend pas du temps et que la somme des espèces B et C ne dépend pas du temps non plus. Il suffit pour cela de démontrer que la dérivée par rapport au temps de ces sommes est nulle.

On en conclut les lois de conservation suivantes, valables à tout moment :

$$A(t) + X(t) + Y(t) + D(t) = M \tag{1}$$

$$B(t) + C(t) = N \tag{2}$$

Question 1.4

Déduire du tableau 1, les équations cinétiques des A, B, X et Y.

Question 1.5

En substituant $\alpha = k1A(t)$, $\beta = k3B(t)$ et $k_2 = k_4 = 1$ démontrez que

$$\frac{dx(t)}{dt} = \alpha - (1 + \beta)x(t) + x(t)^2 y(t) \tag{3}$$

$$\frac{dy(t)}{dt} = \beta x(t) - x(t)^2 y(t) \tag{4}$$

L'utilisation de notations minuscules $x(t)$ et $y(t)$ au lieu de $X(t)$ et $Y(t)$ signalent simplement le fait que le même système d'équations peut être obtenu par un changement de variables plus général, ne nécessitant aucune contrainte sur les valeurs de k_2 et k_4. Elles doivent toutefois être interprétées comme faisant référence aux concentrations des espèces X et Y.

Ces équations (3 et 4) constituent le système qui est appelé le *Brusselator* quand α et β ne dépendent pas du temps. Par exemple, quand A et B sont en large excès et C et D sont extraits du réacteur.

Question 1.6

Résoudre de façon numérique, le système Brusselator avec $\alpha = 1$ et $\beta = 3$ et les conditions initiales $x(0) = y(0) = 1$.

Question 1.7

Tracez sur un même graphique l'évolution de $x(t)$ et de $y(t)$ entre 0 et 50 unités de temps. Dans un second graphique, tracez $y(t)$ en fonction de $x(t)$.

Question 1.8

Utilisez l'outil `DEplot` du paquet `DEtools` pour faire une animation de la solution du système Brusselator avec $\alpha = 1$, $\beta = 3$ et les conditions initiales $x(0) = y(0) = 1$, dans l'espace des phases ($y(t)$ en fonction de $x(t)$). Tracez l'évolution entre 0 et 50 unités de temps, $x(t)$ entre 0 et 5, $y(t)$ entre 0 et 6.

Ce système admet donc des solutions périodiques moyennant un choix judicieux des paramètres α et β.

Question 1.9

Cherchez un point fixe, tel que $\frac{dx(t)}{dt} = \frac{dy(t)}{dt} = 0$. Il faut pour cela trouver les valeurs x_0 et y_0 qui annulent simultanément les membres de droite du Brusselator, notés par la suite $f(x, y)$ et $g(x, y)$.

Question 1.10

Linéarisez le Brusselator au voisinage du point fixe. Pour cela, il faut calculer le développement limité de $f(x, y)$ et de $g(x, y)$ au voisinage du point fixe (x_0, y_0) et l'utiliser pour définir un nouveau système d'équations différentielles. Résolvez ce système de façon symbolique.

Le comportement des solutions est exclusivement exponentiel. Les exponentielles sont contrôlées par les valeurs propres de la matrice jacobienne du système $f(x, y)$ et $g(x, y)$ au voisinage du point fixe.

Question 1.11

Calculez la matrice Jacobienne du Brusselator au voisinage du point fixe et calculez ses valeurs propres.

Le solutions s'interprètent en fonction du signe de la partie réelle et de la présence ou non d'une partie complexe de ces valeurs propres conduisant à cinq situations.

1. Si les valeurs propres sont réelles et positives, le point fixe est instable.
2. Si les valeurs propres sont réelles et négatives, le point fixe est stable.
3. Si les valeurs propres sont réelles et de signes opposés, le point fixe est un point selle.

4. Si les valeurs propres sont complexes et la partie réelle est positive, le comportement est périodique et le point fixe est instable.
5. Si les valeurs propres sont complexes et la partie réelle est négative, le comportement est périodique et le point fixe est stable.

Question 1.12

Donnez vos conclusions.

Barème

- Question 1.1 : 3 points
- Question 1.2 : 2 points
- Question 1.3 : 1 points
- Question 1.4 : 2 points
- Question 1.5 : 1 points
- Question 1.6 : 2 points
- Question 1.7 : 2 points
- Question 1.8 : 2 points
- Question 1.9 : 2 points
- Question 1.10 : 2 points
- Question 1.11 : 2 points
- Question 1.12 : 1 points

Références

[1] Ilya Prigogine and René Lefever. Symmetry breaking instabilities in dissipative systems. ii. *The Journal of Chemical Physics*, 48(4) :1695–1700, 1968.