Cours introduction à la modélisation de la

CINÉTIQUE CHIMIQUE

Agrégation de Mathématiques 99-00

Oral de Modélisation

Marc Massot

Objectif Général

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants de second et troisième cycle en mathématiques et mathématiques appliquées en général et plus particulièrement aux candidats à l'Agrégation de Mathématiques dans le cadre de la préparation à l'oral de Modélisation. Son principal objectif est d'introduire les notions de base à la modélisation de la cinétique chimique, et plus généralement, des milieux réactifs selon quatres thèmes choisis sur une base historique ; ces thèmes permettent d'aborder un large champ d'outils mathématiques et numériques nécéssaire dans l'étude des equations différentielles ordinaires et des équations aux dérivées partielles.

Plan du Cours

Chap. I Introduction, Motivation, Rappels de cinetique chimique.

Chap. II Réseaux de réactions réversibles et axiomatique thermochimique : un systéme dynamique bien posé (second principe, entropie, fonction de Lyapounov, stabilité globale). Construction de systèmes chimiques génériquement bien posés.

Chap. III Etude de la réaction de BZ, Le 'Brusselator' adimensionnement, Etude, stabilité, Bifucation de Hopf, existence d'un cycle limite, expérience, conclusion sur la brisure du second principe.

Chap. IV Explosion thermique, Le cas adiabatique, la theorie de Semenov, transformaton de Frank Kamanetskii, temps d'induction, cas avec terme de perte au bord, comportement qualitatif, limites d'explosion, cas diffusif 1D, lien entre la limite d'explosion et les caractéristiques physiques du domaine.

Chap. V Réduction de cinétiques chimique complexes, le cas de la catalyse enzymatique, Perturbation singulière, modèles réduits.

Introduction, Historique, Motivation, Rappels

I. 1 INTRODUCTION

Ce cours s'inscrit dans l'optique de la préparation à l'oral de Modélisation de l'Agrégation de Mathématiques. Il a été enseigné tant à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon qu'à l'Université Claude Bernard Lyon 1 ; nous avons cherché à atteindre trois objectifs principaux :

- Fournir un cadre historique sommaire afin de permettre aux mathématiciens n'ayant pas de bagage en cinétique chimique de replacer les études proposées dans la perpective du développement historique de la discipline.
- Donner un ensemble cohérent auto-contenu avec un minimum de références précises dans chaque domaine. C'est pour cette raison que nous terminons ce chapitre par le rappel d'un ensemble de notions de base utiles.
- Montrer que les sujets choisis, bien que traité dans le présent cours d'un point de vue élémentaire, donnent tous lieu à des prolongements faisant l'objet de sujets de recherche actuels dans le domaine des mathématiques appliquées.

Dans ce contexte général, l'objet du premier chapitre est, dans un premier temps, de "justifier" le choix des thèmes à partir d'une base historique, dans un second temps, de définir un ensemble de notions élémentaires que nous serons amenés à rencontrer au fil du cours.

Dans une seconde section, nous brossons un bref tableau historique. Il nous permet de motiver et de replacer dans son contexte le choix des thèmes abordés dans les chapitres II à V. Les notions de bases nécessaires à l'étude de ces chapitres sont présentées dans une quatrième section.

I. 2 HISTORIQUE

I. 2. 1 MÉTHODOLOGIE

Nous nous proposons, dans cette partie, de donner une base historique sous la forme de grande tendances d'évolution scientifique qui se croisent et donnent lieu à des charnières et ruptures.

Ces points de rupture, brièvement esquissés, correspondent d'une part à l'aboutissement d'un nouveau concept scientifique et d'autre part illustrent point par point trois des aspects liés à la modélisation mathématique des milieux réactifs : la conservation de la masse et son lien à la stœichiométrie, la vitesse des réactions et son lien à la température et finalement le bilan energétique et entropique en lien avec la thermodynamique des processus irréversibles.

I. 2. 2 Lavoisier : le Phlogistique et la Révolution Chimique

On peut voir le XVIIIeme siècle comme le siècle du développement de la mathématisation des sciences physico-chimiques : on pratique les "mathématiques mixtes" selon D'Alembert. La mathématisation de la mécanique, de la mécanique des fluides et de la mécanique céleste a commencé il y a bien longtemps ; pour la seule mécanique des fluides, on trouvent des travaux de Newton dans ses Principia (1687, 1743, 1726) et les principes de l'hydrostatique sont posé de Hyughens 1690 à Clairaut 1743. Ils feront l'objet de nombreux travaux de Euler, des Bernouillis, de D'Alembert et Lagrange. On pourra se réfèrer à l'ouvrage de Truesdell "Rational Fluid Mechanics : 1687–1765", éditeur des œuvres complètes d'Euler, "Euleri Opera Omnia", II, 12. Cependant la mathématisation des sciences chimiques ne va pouvoir commencer que vers la fin du siècle. A cela certainement deux raisons principales : d'une part, le problème de la réactivité chimique est indissociable de celui de la structure de la matière, de l'analyse quantitative des mélanges (on dit alors les mixtes) et des combinaisons à l'échelle des réactions ; d'autre part un grand flou règne sur les concepts de feu, de flamme, de lumière, de chaleur, d'air, qui interviennent dans l'études des phénomènes de combustion*[1] et de calcinations. Dans ce dernier cas, on peut dire que l'essentiel des questions tourne autour de trois notions : le feu*, le mixte et le phlogistique*, trois notions que nous abordons brièvement à travers des textes d'époque.

Commençons par la notion de feu avec le concours de l'Académie Royale des Sciences de 1738 : "Sur la nature du feu et sur sa propagation". Outre les trois premiers prix attribués par l'Académie (dont le premier prix a Euler pour une dissertation dont le lien avec la notion de feu est assez lointain !), le procès verbal attire l'attention sur deux dissertations complémentaires proposées par Voltaire et Madame du Chatelet. Ces deux travaux permettent de faire le point sur l'état de la science du moment. A titre d'exemple, nous allons considérer quelques passages de la dissertation de Voltaire qui permettent de clairement poser les enjeux. Avant de chercher à comprendre "la nature" du feu, Voltaire note en introduction : "Nous ne connaissons guère plus la nature intime du feu que les premiers hommes n'ont dû connaître son existence." Tout en reconnaissant avancer à tatons, Voltaire pose le problème de base en ces termes :

"ou le feu est un mixte produit par le mouvement et l'arrangement des autres corps, et en ce cas, ce qui n'est pas le feu le devient, et ce qui l'est devenu se change ensuite en une autre substance, par une viscissitude continuelle."

"ou bien c'est une substance simple existant indépendamment des autres êtres, laquelle n'attend que du mouvement et de l'arrangement pour se manifester ; et c'est ce que l'on appelle *élément*, en ce cas, le feu est toujours feu, il ne change aucune substance en la sienne propre, et n'est transformé en aucune des substances auxquelles il se mêle."

Dans l'article premier de sa dissertation, après avoir identifié lumière et feu comme étant "le même être", Voltaire va conclure rapidement sur le fait que le feu est une substance élémentaire et

[1] La définition d'un ensemble de notions tournant autour de la modélisation des milieux réactifs et provenant du Dictionnaire des mots de la Combustion édité par la section française du Combustion Institute se toruve en fin de ce chapitre, les mots comprenant une astérique y sont définis.

la suite de sa dissertation va consister à en analyser les propriétés et les principes de propagation.

On voit ici que la pensée de cette époque est encore très proche des quatre éléments. On retrouvera ce point de vue dans la dissertation de Madame du Chatelet. La notion, s'il n'en est qu'une qu'il faut ici retenir et qui fera l'objet de nombreuses études par la suite, est celle de mixte. On retrouvera dans les ouvrages de Descartes ou de Lemery, des idées sur la question qui peuvent être très proches des principes défendus par les atomistes. Pourtant, ce point de vue de division des corps, reste celui d'une philosophie Cartésienne ou Epicurienne d'avant le XVIIIeme. Avec ce siècle apparaît la philosophie Newtonienne qui va commencer à considérer les corps en interaction et pas seulement en division. Pourtant, même dans ce nouvel ordre des choses, il reste difficile de traiter correctement de la physique-chimie des mixtes faute de pouvoir prouver l'existence des partcules élémentaires : les "atomes". Dans ce contexte, c'est l'école empiriste allemande de Johann Becher puis Georg Ernst Stahl qui va servir de cadre d'interprétation du feu jusqu'à la fin du XVIIIeme. Stahl avait en effet développé diverses théories, sur le mixte, l'affinité chimique et sur le phlogistique notamment en 1707, qui seront reprises en France par Rouelle puis de Venel. Ce dernier a écrit l'article Chimie de l'Encyclopédie et l'article Feu(Chimique), alors que D'Alembert a écrit l'article Feu(physique).

Arretons nous un instant sur ces deux articles afin de noter encore une fois la difficulté pour les scientifiques à définir les concepts précisément. L'article écrit par D'Alembert est bien décrit dans cette phrase : "Voici l'extrait des principaux faits que M. Musschenbroek a rassemblé dans son "Essai de Physique" et auquel nous avons rajouté quelques réflexions". Il tente de faire le lien avec les théories scholastique, Cartésienne, atomiste, Newtonienne et de Musschenbroek, et devant la difficulté d'arriver à des conclusions satisfaisantes, il constate :"Comme le feu échappe à nos sens, & qu'il se rencontre dans tous les corps & dans tous les lieux où il est possible de faire des expériences, il est très difficile de distinguer les vrais caractères qui lui sont propres." L'articulation entre feu, lumière, chaleur, raréfaction est impossible à fournir. L'article Feu(chimique) écrit par de Venel, est inspiré des thèses de Stahl : "Le chimiste, du moins le chimiste Stahlien, considère le feu sous deux aspects bien différens" ; on trouve d'une part le principe de composition des corps, le phlogistique* : "substance particulière, pure et élémentaire" et d'autre part le principe de la chaleur : "moyen premier et universel de la chimie pratique".

Afin de donner une vision précise de la situation avant la révolution chimique de Lavoisier, citons ce paragraphe de P. Duhem : "Au moment où les découvertes de Lavoisier vont déterminer la révolution antiphlogistique d'où sortira la chimie moderne, deux Ecoles sont aux prises, dont chacun prétend connaître la seule vraie méthode ; l'une, séduite par l'exemple de la mécanique céleste, tente de ramener toutes les réactions à une mécanique chimique fondée sur l'hypothèse de l'affinité ; l'autre, se riant de cette hâte à vouloir réduire en système des faits encore mal connus, proclame les droits exclusifs de l'expérience à l'étude des combinaisons et des décompositions ; mais l'une et l'autre s'accordent sur un point ; chimistes-physiciens et chimistes-empiriques conçoivent de la même manière la constitution du *mixte* ; et la notion qu'ils admettent est, dans ses traits essentiels, celle qu'avaient formée les atomistes de l'antique Hellade, celle qu'ont transmise les philosophes Epicuriens ou Cartésiens".

On comprend alors que ces théories et meme celle du phlogistique ne permettent pas de regler le problème du mixte ! Lavoisier lui-même, ne changera pas cela en introduisant la loi de conservation de la masse mais en introduisant l'idee du corps chimiquement simple dans l'étude des combustion et des calcinations ; cette notion permettra un premier pas vers une nomenclature chimique.

Entre 1772, date de l'expérience sur la calcination du phosphore et 1785, date de la fameuse expérience de décomposition de l'eau, Antoine Laurent Lavoisier va tour a tour ruiner la théorie du phlogistique, remettre en question le fait que l'air ou l'eau soient des èléments simples et même en donner la composition. C'est seulement à partir de 1777 que Lavoisier va vraiment comprendre l'impact de ses recherches et prendre confiance dans ses vues sur la science chimique. Citons le Mémoire sur la Combustion en Général, Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de 1777 :" Enhardi par ces réflexions, je hasarde de proposer aujourd'hui à l'Académie une théorie nouvelle de la combustion ; ou plutôt, pour parler avec la réserve dont je me suis imposé la loi, une hypothèse, à l'aide de laquelle on explique, d'une manière très-satisfaisante, tous les phénomènes de la combustion de la calcination, & même en partie ceux qui accompagnent les respiration des animaux. J'ai déja jetté les premiers fondemens de cette hypothèse pages 279 & 280 du Ier tome de mes Opuscules physiques & chimiques ; mais j'avoue que, peu confiant dans mes propores lumières, je n'osai pas alors mettre en avant une opinion qui pouvoit paroître singulière, & qui ètoit directement contraire à la théorie de Stahl, & à celle de plusieurs Hommes célèbres qui l'ont suivi." Suivent alors une liste des quatre phénomènes constants qui ont lieu dans les combustions et les calcinations, dont le troisième : "Dans toute combustion il y a destruction ou décomposition de l'air pur, dans lequel se fait la combustion ; & le corps brûlé augmente de poids, exactement dans la proportion de la quantité d'air détruit ou décomposé." De ces découvertes naitra en 1787, "Méthode de nomenclature chimique", proposé par MM. de Morveau, Lavoisier, Berthollet, de Fourcroy, Paris.

Le 18 juin 1783 est lû à l'Académie des Sciences le "Mémoire sur la chaleur" de Lavoisier et P.S. De Laplace de 1783. Ces études se propose de faire le lien entre la récente avancée des sciences chimiques et le calorique, matière de la chaleur. Pourtant, malgré la révolution chimique, la conservation de la masse et les corps simples ne permettent pas de traiter le difficile problème du calorique et celui des tables d'affinite, concepts qui demandent l'arrivée de la thermodynamique.

I. 2. 3 Calorique – Chaleur – Energie – Entropie

Alors que la notion de calorique, de lien entre les dégagements de chaleur des réactions chimiques et la conservation de la masse n'est pas résolu dans le cadre des études de Lavoisier, ce concept va subir au cours du XIXeme siècle une immense évolution. Nous n'allons pas ici rentrer dans les détails de l'évolution des concepts mais simplement fixer quelques dates historiques d'avancées dans le domaine.

On peut dire que le "Mémoire sur la Chaleur" de Laplace et Lavoisier fice en 1783 les bases de la calorimétrie, même si Black avait introduit vingt ans plus tôt la notion de chaleur latente de changement d'état. Le calorique est alors la matière de la chaleur et se trouve être impondérable.

On retrouve cette conception dans le "Traité de Physique" de Biot en 1816, où le calorique est encore un fluide indestructible impondérable. La "Théorie Analytique de la Chaleur" de Joseph Fourier de 1822, élève de Laplace et Lagrange, est une étape cruciale dans le développement des mathématiques, mais Fourier ne se prononce pas sur la nature de la chaleur : fluide impondérable s'écoulant dans la matière ou mouvement des particules élémentaires.

La principale raison pour laquelle les physiciens vont se pencher sur la thermodynamique des processus réversibles dans un premier temps, puis irréversibles dans une deuxième étape est la machine a vapeur introduite par James Watt en Angleterre en 1787. Le premier mémoire qui tente de comprendre le rôle de la chaleur dans le fonctionnement des machines a vapeur est "Réflexions sur la puissance motrice du feu et les machines propres à développer cette puissance" de 1824 par Nicolas Léonard Sadi Carnot. Le travail de fond effectué par Sadi Carnot va passer inaperçu jusqu'en 1843, date à laquelle Emile Clapeyron publie son propre "Mémoire sur la puissance motrice du feu" qui prolonge les vues de Carnot, leur donne un formalisme algébrique et les représentation graphiques des fameux cycles. Outre le fait qu'il fait connaître le travail de Carnot (en particulier à Rudolph Clausius), Clapeyron s'inscrit ici dans la lignée de Benjamin Thompson, comte de Rumford (second mari de madame Lavoisier) à James Prescott Joule en 1840 qui s'attachent à résoudre "l'équivalence mécanique de la calorie", connu de nos jours sous le nom de premier principe de la thermodynamique.

Il semble cependant que certains auteurs [goupil] pensent que c'est William Thomson, le futur Lord Kelvin, qui retrouve en 1848 le petit ouvrage de Carnot, oublié depuis sa parution et en fit une présentation et un commentaire dans les Philosphical Transactions. Cependant les théories de Carnot ne furent pas adoptée car William Thomson les pensaient indisociables de la conception substantialiste de la chaleur (le calorique) admise par l'auteur. Depuis 1840, l'équivalence chaleur/travail était admise et considérée comme contradictoire avec l'idée de calorique. Ce serait après avoir lu W. Thomson selon M. Goupil que Clausius aurait compris les justesses des propositions de Carnot.

Sans rentrer dans le débat historique, il apparaît pourtant clairement que l'impact le plus fondamental du travail de Carnot aboutira à travers les travaux de Clausius au second principe de la thermodynamique et à l'introduction des grandeurs d'état "énergie interne" (qui joue le rôle de la quantité de chaleur dans le mémoire de Clapeyron) et "entropie". Dans un premier mémoire en 1850, sera posée la définition de l'énergie interne : "somme de la chaleur libre introduite et de la chaleur consommée par le travail intérieur." Dans son IXeme mémoire, il revient sur cette définition et donne un nom à cette quantité en se ralliant à la dénomination d'énergie de William Thomson.

Du fluide calorique, matière de la chaleur, nous sommes passés au concept d'énergie, d'énergie interne et à celui d'entropie. Reste alors à comprendre comment les idées issues de ces progrès théoriques vont s'étendre à la thermochimie. Les premiers pas dans ce domaine vont être menés par deux théoriciens le français Marcellin Berthelot et le danois Julius Thomsen qui tentent tout deux et en compétition l'un envers l'autre de construire une thermochimie quantitative. En particulier se crée un lien entre le fait qu'une réaction est exo ou endothermique et l'affinité de la dite réaction [Duhem, Goupil]. Cependant, les deux systèmes chimiques, malgré leur intérêt et le progrès qu'il

représentent sur le plan de la théorie chimique, sont de demi-echecs. De plus en plus de réactions semblent ne pas obéir aux principes des thermochimies définies dans ces deux théories, d'autant qu'apparaissent d'une part la chimie des hautes températures et d'autre part l'idée des réactions réversibles. La notion d'équilibre chimique et le rejet des forces en chimie vont être introduits par Henri Sainte-Claire Deville. Il enseigne en 1864 les "Leçons sur la dissociation, professées devant la Société Chimique de France" et les publie en 1866. L'idée était née que suivant les conditions de température, le sens d'une réaction peut s'inverser et que les réactions étaient limitées par un état d'équilibre. Ces faits s'oppose au principe fondamentale de la thermochimie. Berthelot et Péan de Saint-Gilles vont faire la découverte dans le début des années 1860 des réaction réversibles d'estérification, un pas fondamental vers l'établissement par Guldberg et Waage de la loi d'action de masse. Les premiers résultats furent énoncés en 1861 dans trois mémoires publiés dans les Annales de Chimie sous le titre : "Recherche sur les affinités, De la formation et de la décomposition des éthers" (le mot éther désignant les esters actuels). Quelques années aprés les travaux de Berthelot et Péan de Saint-Gilles, et au moment où Henri Sainte-Claire Deville publie ses "Leçons sur l'Affinité", deux savants norvégiens, l'un mathématicien et l'autre chimiste, Guldberg et Waage, publie en 1867 en français "Etudes sur les affinités Chimiques" où l'on trouve la loi d'action de masse pour décrire le taux d'avancement d'une réaction [goupil]. Cependant leur approche repose surtout sur une méthode cinétique et est trop empirique pour vraiment répondre à leur voeu de faire la chimie une science exacte. La "démonstration thermodynamique" de cette loi sera menée par J.H. van't Hoff, vingt ans plus tard dans le premier volume de son cours qu'il professait à Berlin en 1898. Il n'emploie pas le terme d'affinité qui est simplement utilisée comme une auxiliaire de calcul ; la notion de potentiel chimique est cependant introduite. Van't Hoff sera le premier lauréat du pris Nobel de Chimie en 1901.

La première fois où le second principe intervient dans des théories chimiques est an 1873, dans "Theorie des Dissociation" du physico-chimiste allemand A.F. Horstmann. Cependant le véritable fondement de ce que P. Duhem appellera la "mécanique chimique fondée sur la thermodynamique" sera posé par trois savants, un français, un américain et un allemand. La première apparition de nouvelles fonctions thermodynamiques décrivant l'état d'un système et destinées à fixer ses conditions d'équilibre est due à F.J.D. Massieu en 1869, date à laquelle il présente deux courts mémoire à l'Académie des Sciences "Sur les fonction caractéristiques de divers fluides". Viendront ensuite J.W. Gibbs, dans un premier mémoire en 1873 puis dans le mémoire fondamental en deux partie de 1876-1877 "On the equilibrium of the heterogeneous substances" et enfin H. Helmholtz dans trois mémoires présentés à l'Académie de Berlin et publiés en 1883 : "Dir Thermodynamik chemisher Vorgänge". Les travaux de Gibbs apparaissent souvent plus mathématiques que physico-chimiques et sont certainement les plus fondamentaux ; ils auront du mal à être assimilé en France, bien que très fortement défendus par P. Duhem, continuateur des travaux de Gibbs. La raison en est la forte opposition de Berthelot puisque ces travaux contredisaient ses propres vues sur le principe du travail maximal.

Les travaux précédents, bien que fondamentaux ne considèrent que des systèmes chimiques à ou proche de l'équilibre. La dernière étape du développement de la thermodynamique des processus chimiques va se trouver dans les travaux de T.E. de Donder, physico-mathématicien, professeur à

l'Université de Bruxelles, en 1920 : "Leçons de Thermodynamique et de Chimie Physique". On y trouve la première définition rigoureuse de l'affinité chimique et les bases de ce qui deviendra la thermodynamique des processus irréversibles.

I. 2. 4 L'hypothèse Atomique : de Dalton, Avogadro-Ampère à J. Perrin

A partir de l'idée de corps simple, la fin du XVIIIeme et le début du XIXeme siècle vont voir se poser l'hypothèse atomique qui associe à chaque corps simple des poids atomiques qui le caractérise. Richter et Wenzel en Allemagne découvrent que les combinaisons chimiques des corps qui forment les sels se font selon des proportions déterminées ; Richter en 1792 dans un ouvrage appelé "Stœchiométrie" (c'est ainsi que s'appelle alors la chimie quantitative) énonce une premiére loi de proportions. Proust reprend ce genre de considération dans le cas de composés métalliques. Finalement, aprés de nombreuses études sur la composition des gaz, John Dalton, professeur de physique à Manchester, énonce la loi des proportions multiples : la combinaison d'un corps avec un autre peut donner deux composés différents mais toujours multiples entiers de la quantité de base. Et il va plus loin en proposant l'hypothèse atomiste que les combinaisons chimiques se font atomes par atomes. Dalton se représente chaque corps comme composé d'atomes de poids différents mais fixe. Il publie en 1808 un système de poids atomiques. Gay-Lussac puis indépendamment Avogadro et Ampère vont apporter une confirmation au système de Dalton en énonçant une loi sur les densités gazeuses disant qu'à température et à pression fixée, une même quantité de deux gaz différent contient le même nombre de molécules, loi hypothétique puisqu'on ne peut mesurer ce nombre !

Nous n'allons pas détailler toute l'évolution de cette hypothèse et les nombreuses controverses qu'elle a suscitées au cours du XIXeme siècle. Pour simplifier, il existe un grand débat entre diverses théories issues des controverses entre partisans de l'hypothèses de Dalton et les équivalentistes par exemple. Ce débat théorique, ne gène ni la progression de la science avec des savants comme Berzelius à Sthockolm, ni les progrès de l'industrie chimique.

Finalement, le premier congrès international de chimie est organisé en 1860 à Karlsruhe, où 140 spécialistes se sont rassemblés pour débattre de la question. Au terme des débats, aucune unanimité ne se fait, mais ce congrès donne les bases a Dimiti Mendeleiev, en particulier à partir de ce qu'il entend sur les disctinctions entre atomes et molécules, pour construire sa classification périodique des éléments. Ce tableau fera définitivement triompher l'atomisme. La preuve finale sera donnée par Jean Perrin avec ses treize évaluations du nombre d'Avogadro-Ampère dans son ouvrage "Les Atomes" de 1913, preuve formelle de l'existence de l'atome.

Deux remarques pour conclure ce paragraphe ; il faudra attendre encore des années en France pour voir reconnu les hypothèses atomistes que les fervents opposants comme Berthelot, dans la lignée de Berthollet et Dumas, avaient bannies de la communauté scientifique. Finalement, la première moitié du XIXeme siècle aura mis en place les bases de la chimie moderne et de la chimie industrielle en calculant des poids atomiques sans croire à la réalité des hypothèses atomistes !

I. 2. 5 Micro / Macro : l' Unification

Car pendant que la bataille fesait rage pour déterminer la validité des hypothèses atomistes, pendant que les théorie Cartésienne et Newtoniennes avaient été écartées au profit de théories au niveau du quantifiable comme la thermodynamique, de nouvelles théories qui allaient faire le lien entre ces différents aspects avaient vu le jour. Repartons donc en arrière à partir de 1906, date du suicide de Ludwig Boltzmann. Ses conditions exactes n'ont pas été élucidées, mais dont on pense qu'il a pu en partie être provoqué par le peu de considération que ses contemporains ont apporté à ses travaux scientifiques et aux fortes attaques contre l'hypothèse atomiste qu'il défend.

Ironie du sort, c'est cette même année que Jean Perrin apporte la première preuve empirique de l'existence des atomes et de la justesse des idées de Boltzmann, dans ses expériences sur le mouvement Brownien. Le problème de base de Boltzmann est le hiatus micro/macro, le lien entre les grandeurs macroscopiques mesurables et l'idée du caractère intrinsequement discret de la matière à l'échelle microscopique. L'idée corpusculaire de la matière et des interactions en jeu ne provient pas de lui ; au XVIIIeme, Euler, D'Alembert et Bernouilli avaient déjà caressé cette idée aprés Newton. La naissance de la mécanique statistique remonte à James Clerk Maxwell, et ses applications à la représentation atomique de la matière des idées de la statistique naissante. Père fondateur de la théorie cinétique des gaz, il obtient dès 1860 l'expression des distribution d'un gaz à l'équilibre. Deux résultat magistraux en découlent, d'une part il est capable de donner une explication microscopique d'une des lois fondamentales de la physique des gaz : la loi des gaz parfaits, d'autre part, il déduit de la théorie cinétique que la viscosité d'un gaz ne dépend pas de sa densité, dont ses expériences viendront, six ans plus tard confirmer la validité. Il va aussi expliquer, par cette théorie, les phénomènes de transport (chaleur, odeur).

Boltzmann va alors reprendre les idées initiées par Maxwell et les généraliser. En particulier, des 1866, il cherche non pas seulement à étudier des distributions à l'équilibre mais à expliquer par la mécanique statistique le cheminement vers l'équilibre. Un résultat fondamental sera obtenu en 1872 quand il donne une description microscopique du second principe de la thermodynamique avec une définition d'une entropie microscopique.

Malgré les succès de cette théorie, Boltzmann va devoir faire face a trois oppositions d'une grande force : le mouvement de l'énergétique, le problème des chaleur spécifiques, et enfin la méfiance des scientifiques quant au recours aux lois de la statistique. Ostwald, Mach et Helm en Allemagne, Duhem en France, font partie de ce que l'on appelle le mouvement de l'énergétique, qui considère comme concept fondamental pour le physique et la chimie le concept d'énergie. Il sont en opposition totale avec les hypothèse atomistes et ne veulent considérer que des grandeurs à l'échelle macroscopique. Par ailleurs dès ses débuts (Maxwell y avait vu le problème majeur de sa théorie), la mécanique statistique ne peut prédire les chaleurs spécifiques des gaz polyatomiques, seules celles des gaz monoatomiques étant conforme aux mesures. Finalement, un refus croissant des physiciens de recourir aux lois de la statistique pour expliquer des phénomènes naturels, et une focalisationn sur le passage du réversible des collisions au caractère irréversible de l'évolution des gaz dans le phénomènes hors équilibre, rendent contestables les travaux de L. Boltzmann pour bon nombre d'entre eux.

Il faudra attendre 1909 pour que Ostwald reconnaisse publiquement la valeur des arguments

en faveur de l'atome, ainsi que la validité et la pertinence des idées de la mécanique statistique. A partir de là vont pouvoir se développer les avancées de la théorie cinétique vers les mélanges gazeux réactifs. Sans entrer dans le détail on peut dire qu'il faudra attendre l'école de Prigogine et les années 50 pour que l'on arrive à une unification des deux aspects dans le cas de systèmes chimiques.

I. 3 MOTIVATION

Le bref tableau historique que nous avons brossé dans la partie précédente permet de "justifier" le choix des quatre thèmes abordés.

Dans un premier temps, l'unification des aspects microscopiques et macroscopiques de la réaction chimique élémentaire réversible dont le taux d'avancement s'exprime selon la loi d'action de masse avec une relation de compatibilité des constante d'équilibre avec la thermodynamique (compatibilité qui trouve son origine au niveau microscopique dans la théorie cinétique des gaz) permet d'obtenir une structure mathématiquement bien posée grâce au second principe de la thermodynamique appliqué au système déquations différentielles ordinaires qui décrit un réacteur homogène a température et densité fixée. Cette configuration permet de générer un ensemble de systèmes dynamiques chimiques bien posés au sens où l'on peut exhiber une fonction de Lyaponuv pour le système, établir l'existence d'un unique état d'équilibre, et montrer qu'il est asymptotiquement stable.

Il s'agit ici de comprendre qu'une telle "mathématisation" de la chimie complexe n'est possible qu'aprés l'unification des aspects microscopiques et macroscopiques de ce qu'est une réaction chimique en phase gazeuse ; elle demande la compréhension exacte de la notion de réaction élémentaire, le lien entre l'entropie microscopique et l'entropie macroscopique, ainsi que la notion de potentiel chimique en relation avec la production d'entropie ou d'énergie libre du système chimique considéré. Nous sommes ici au cœur de la thermodynamique des processus irréversibles rendue célèbre par l'école de Prigogine à Bruxelles. Notons que le bref exposé historique que nous avons donné permet d'apprécier la mise en place des concepts utilisés dans cette étude. Par ailleurs il faut être conscient de la limite d'un tel modèle, même s'il semble totalement achevé et s'il représente un cas rare d'un système dynamique pour lequel on peut obtenir la stabilité globale en temps. Nous allons donc proposer trois cas de simplification, parfois extrême, du système précédent.

Dans l'optique de montrer la limite de ce modèle et d'introduire ce qui fut une véritable rupture d'avec le second principe de la thermodynamique, nous avons choisi de traiter le cas le plus simple de la réaction de Belousov–Zhabotinsky, réaction à l'origine de ce qui est devenu une discipline a part entière : la dynamique chimique non-linéaire. Cet exemple permet, la encore d'utiliser des outils mathématiques développés au début du siècle afin de montrer que l'on peut décrire la dynamique du système chimique. Il a un but pédagogique précis : montrer que suivant l'information que l'on cherche, c'est-à-dire, suivant quelles echelles de temps l'on considère (comportement en temps court ou comportement asymptotique en temps long), on est amené

à complètement changer de modèle et de structure mathématique afin d'être pertinent quant à l'objectif proposé. C'est à ce niveau qu'intervient le travail de modélisation qui consiste à évaluer quel modèle, avec quel niveau de complexité, doit être utiliser pour décrire un phénomène donné.

Le troisième thème abordé se place dans le cadre de ce que l'on appelle chimie simple ; il ne s'agit plus de d'écrire une chimie complexe (réseau de réactions) mais de ne considérer qu'une réaction irréversible exothermique (il n'est plus question d'équilibre à ce niveau), dite chimie simple de combustion. Cette simplification, ainsi que le cadre de l'asymptotique des fortes énergies d'activation, permet de traiter explicitement l'étude des conditions critique d'explosion thermique suivant les travaux de Semenov, puis Frank-Kamanestkii. Il s'agit ici d'approximer et d'étudier qualitativement une chimie décrite par un terme fortement non linéaire couplé à la diffusion de chaleur. Cette approche asymptotique s'est révèlée extrêment utile dans le cadre de l'étude de la stabilité et de la structure des flammes dans les années 1980.

Le dernier cas se situe, de par sa nature, entre la chimie complexe et la chimie simple ; nous traitons de la réduction de cinétiques chimiques complexes sur le cas particulierèrement simple de la catalyse enzymatique. Cette approche fait l'objet de recherche actuelle dans un cadre plus général couplé à l'hydrodynamique ou la turbulence. Elle s'applique directement dans au cas d'une chimie complexe arbitraire. Là encore, la chimie complexe représente un modèle trop couteux sur le plan des simulation numériques tant dans le domaine de la combustion que celui de la pollution atmosphérique. Il s'agit de concevoir des modèles simplifiés qui rendent compte de la dynamique globale du système, qui comporte divers temps chimique bien déterminés, et de comprendre la structure et la dynamique de l'évolution du système sur la variété lente.

Finalement des quatre thèmes permettent d'aborder un vaste de champ de type de modèles employés en modélisation mathématique et numérique des milieux réactifs, de méthodes mathématiques associée et de méthodes numériques adaptées.

Cependant avant d'aborder le corps des thèmes choisis, il nous faut rappeler le vocabulaire et les concepts de bases rencontrés au fur et à mesure des études.

I. 4 Rappels

Cette partie est articulée en deux sections ; la première rappelle la définition et l'utilisation d'un ensemble de mots supposés connu par la suite, la seconde donne sous forme d'un glossaire les définitions que l'on peut trouver dans le dictionnaire des mots de la combustion (Section Francaise du Combustion Institute) de certains mots moins directement impliqués mais gravitant autour des concepts de bases définis auparavant.

I. 4. 1 Les Mots de la Cinétique Chimique

Il existe de manière grossière trois points de vue pour aborder la cinétique chimique ; le premier se situe à l'échelle de la collision réactive, des interactions moléculaires, de la mise en place d'un mécanisme chimique avec les taux de réaction correspondant en lien avec la physique statistique eventuellement. Le second est celui de la mécanique des milieux continus, à l'opposé du premier puisque totalement éloigné des considération à l'échelle microscopique ; il s'agit ici uniquement de comprendre les changements de concentrations des espèces au niveau continu. La donnée de ces termes sources chimiques s'accompagne des hypothèses minimales à imposer pour obtenir une structure raisonnable des équations de conservation. Les aspects à proprement parler chimiques peuvent s'effacer completement devant des considérations mathématiques de structure. Nous adoptons ici un point de vue intermédiaire dit de la cinétique chimique formelle. Notre objet de base est la réaction chimique élémentaire réversible (censée représenter une collision à l'échelle microscopique) définie par un vecteur de réaction qui satisfait une propriété de conservation de la masse. Les vitesses de réaction sont reliées aux concentrations par la loi d'action de masse et à la température par des considérations de physique statistiques et de thermodynamiques. Nous considérons ensuite un ensemble $\mathcal{R}$ de n_R réactions. Finalement, nous calculons le taux de changement de la composition du mélange, en sommant les taux d'avancement des réactions pondérés par les coefficients stœchiométriques.

Nous définissons dans un premier temps une **réaction élémentaire réversible** entre les espèces $(\mathfrak{S}_k)_{k\in S}$, S étant l'ensemble des indices des différentes espèces.

$$\sum_{k\in S} \vartheta'_k \mathfrak{S}_k \quad \rightleftharpoons \quad \sum_{k\in S} \vartheta''_k \mathfrak{S}_k, \tag{I.4.1}$$

où $\mathfrak{S}_k$ désigne le symbole chimique de la $k^{\text{ème}}$ espèce, ϑ' et ϑ'' sont deux vecteurs de $\mathbb{R}^{n_S}$ appelés respectivement **coefficients stœchiométriques** des réactants et des produits.

Il s'agit de bien comprendre ce que l'on appelle réaction élémentaire par opposition à une **réaction de bilan**. La réaction élémentaire est une réaction ayant effectivement lieu à l'échelle microscopique des collisions réactive, c'est à dire une réaction binaire ou ternaire (faisant intervenir deux pu trois partenaires de collision). Elle fait partie d'un **mécanisme réactionnel** global comme celui de la combustion de l'hydrogène donné à la fin de cette partie (9 espèces, 19 réactions) et implique des **radicaux** (espèces non stables, présentes en trèspetites quantités) comme OH, H, HO2... On peut donner une équation de bilan du mécanisme global quenous venons de citer en écrivant

$$2H_2 + O_2 \quad \rightleftharpoons \quad 2H_2O$$

Il est clair que la probabilité qu'une réaction élémentaire ait lieu dépend directement de la concentration des espèces impliquée puisque cela coorespond à une probabilité de collision ; au contraire toute cette information donné dans le mécanisme détaillé est perdu dans la réaction bilan dont la probabilité qu'elle se produise est difficile a obtenir. Nous verrons que cette propriété est fondamentale lorsqu'il s'agit de donner une expression explicite de la **vitesse de réaction** sous la forme de la **loi d'action de masse**.

Nous introduisons alors les entités qui constituent les espèces. Il est clair que l'on peut choisir les atomes, mais il est parfois préférable de choisir des **blocs constitutifs** plus complexes notés

$(\mathfrak{B}_l)_{l\in\mathcal{B}}$, $\mathcal{B}=[1,n_E]$, de masses molaires $(\mathfrak{w}_l)_{l\in\mathcal{B}}$. Si chaque molécule $\mathfrak{S}_k$ contient $\mathfrak{b}_{k,l}$ unités du bloc constitutif $\mathfrak{B}_l$, alors la masse molaire de la molécule s'exprime par

$$m_k=\sum_{l\in\mathcal{B}}\mathfrak{b}_{k,l}\mathfrak{w}_l. \tag{I.4.2}$$

On désignera par $(\mathfrak{E}_l)_{l\in\mathcal{B}}$ l'ensemble des **vecteurs éléments** définis par la relation

$$\mathfrak{E}_l=(\mathfrak{b}_{k,l})_{k\in S},\quad \mathfrak{E}_l\in\overline{Q},\quad l\in\mathcal{B}. \tag{I.4.3}$$

où Q désigne le cadrant positif de $\mathbb{R}^{n_S}$, $Q=\mathbb{R}_+^{*n_S}$. Donnons alors la définition d'un **vecteur de réaction**.

DÉFINITION I.4.1 ——

Soient ϑ' et ϑ'' deux vecteurs de $\mathbb{R}_+^{n_S}$; le vecteur des **coefficients stœchiométriques globaux** *$\vartheta=\vartheta''-\vartheta'$ de $\mathbb{R}^{n_S}$ est dit* **vecteur de réaction** *décrivant la réaction réversible (1.4.1) si et seulement si la relation de conservation des blocs constitutifs :*

$$\sum_{k\in S}\mathfrak{b}_{k,l}\vartheta_k=\langle\mathfrak{E}_l,\vartheta\rangle=0,\qquad l\in\mathcal{B}, \tag{I.4.4}$$

est satisfaite. —— ◇

Dans cette définition, $\langle\ ,\ \rangle$ désigne le produit scalaire euclidien dans $\mathbb{R}^{n_S}$.

Le **taux de production molaire** est défini comme le **taux d'avancement de la réaction** τ^a pondéré par les coefficients stœchiométriques :

$$\omega_k^a=\vartheta_k\tau^a; \tag{I.4.5}$$

le taux d'avancement de la réaction correspond à la vitesse à laquelle la réaction a lieu, alors que le taux de production molaire correspond au changement de concentration de l'espèce k au cours de la réaction.

Les propriétés de conservation de la masse des blocs constitutifs se traduisent par les deux relations de la proposition suivante

PROPOSITION I.4.2 ——

Soit un ensemble de n_R vecteurs de réaction. L'égalité IV.1.5 implique alors la relation

$$\sum_{k\in S}m_k\vartheta_k=0; \tag{I.4.6}$$

et par conséquent

$$\sum_{k\in S}m_k\omega_k^a=\tau^a\sum_{k\in S}m_k\vartheta_k=0. \tag{I.4.7}$$

—— ◇

Il faut maintenant donner une relation constitutive pour les taux d'avancement d'une réaction τ. Nous supposons qu'il vérifie la **loi d'action de masse**.

DÉFINITION I.4.3 ——

Soient ϑ' et ϑ'' deux vecteurs de $\mathbb{R}^{n_S}$ tels que $\vartheta = \vartheta'' - \vartheta'$ soit un vecteur de réaction au sens de la définition I.4.1.

Le taux d'avancement de la réaction vérifie la **loi d'action de masse** *s'il existe une* **constante de réaction directe** $K^f(\vartheta, T)$ *dans* $\mathbb{R}_+^*$ *et une* **constante de réaction inverse** $K^r(\vartheta, T)$ *dans* $\mathbb{R}_+^*$ *telles que le taux d'avancement de la réaction s'écrit :*

$$\tau^a = K^f \prod_{k \in S} [\mathfrak{S}_k]^{\vartheta'_k} - K^r \prod_{k \in S} [\mathfrak{S}_k]^{\vartheta''_k}. \qquad (I.4.8)$$

Le rapport des deux constantes de réaction est appelé **constante d'équilibre de la réaction** *:*

$$K^e(\vartheta, T) = \frac{K^r}{K^f}. \qquad (I.4.9)$$

—— ◇

Cette forme du taux d'avancement est suggérée dans le cadre de la théorie cinétique des gaz. En effet, la réaction élémentaire correspond à un évènement microscopique dont la probabilité de collision est proportionnelle à la concentration des réactants et dépend de l'énergie d'agitation thermique des molécules présente sous la forme de la constante de réaction $K^f(\vartheta, T)$.

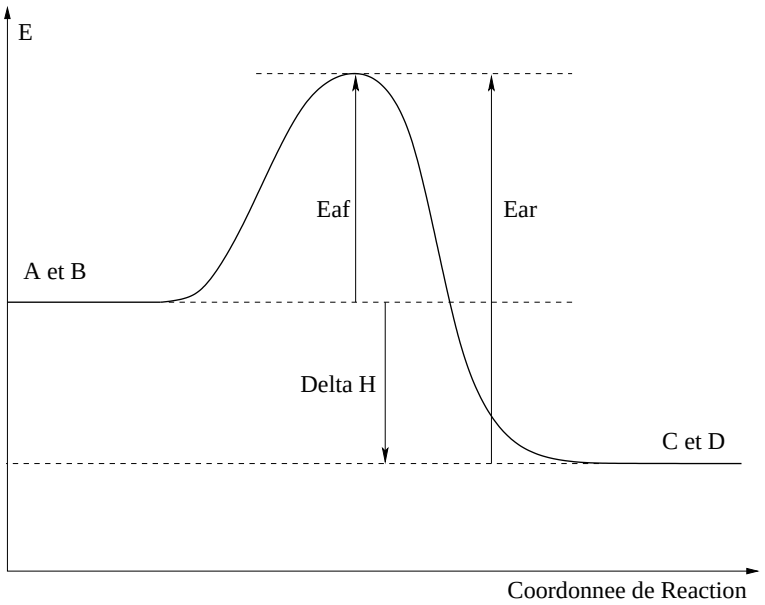


Figure 1 : *Diagramme Energétique en fonction de la Coordonnée de Réaction*

Afin de comprendre la forme de la constante de réaction, il n'est pas inutile de voir la représentation de la réaction élémentaire $A+B \rightleftharpoons C+D$ en terme de coordonnée de réaction, afin d'introduire et de comprendre ce que représente **l'énergie d'activation** de la réaction*. Lors d'une collision réactive, le couple (A,B) arrive en moyenne avec un niveau energétique représentant son énergie cinétique de translation ainsi que la somme des énergies internes des deux molécules. Si l'on représente schématiquement l'évolution énergétique entre l'instant d'avant la collision et l'instant d'aprés la collision, où (A,B) est devenu (C,D), on peut montrer que l'évolution des deux molécule passe par la formation d'un complexe à partir duquel peuvent être formée les deux molécules C et D. Cependant, en moyenne, il faut une certaine énergie pour que la collision entre A et B ne soit pas uniquement une collision élastique mais une collision réactive et cette énergie est appelé énergie d'activation de la réaction. Pour la réaction réversible, il existe deux énergie d'activation qui sont reliées par la constante d'équilibre. On utilise souvent une très bonne approximation empirique de la constante de réaction sous la forme d'une loi d'Arrhenius

$$K^f(\vartheta, T) = AT^{\beta} exp(-\frac{E_{af}}{RT}), \tag{I.4.10}$$

où A est le facteur préexponantiel, β l'exposant préexponantiel et Eaf est appelée **énergie d'activation d'Arrhenius** ; c'est une loi empirique pour laquelle la valeur de l'énergie d'activation est trés proche de la réalité dans le cas d'une réaction élémentaire. Par ailleurs, la thermodynamique donne la forme de la constante d'équilibre comme une fonction de la température, ce qui permet de n'avoir qu'une forme empirique pour la constante de réaction directe, l'expression de la constante de réaction inverse en étant déduite par la donnée de la constante déquilibre. Dans un mécanisme réactionnel comme celui de la combustion de l'hydrogène, on ne donne donc, pour chaque réaction élémentaire que les trois paramètres A, β et E_{af}.

L'enthalpie de réaction ΔH est la quantité d'énergie dégagée lorsqu'une mole de réactant a réagi. Elle est aussi représentée sur la Figure 1, comme la différence d'état énergétique initial et l'état énergétique final. Sur la figure, la réaction $A + B$ donne $C + D$ est **exothermique**, ce qui signifie que cette réaction produit de l'énergie. La réaction inverse est quant à elle **endothermique** : elle prend de l'énergie au milieu gazeux environnant.

Dans tout ce qui a précédé, nous nous sommes concentré sur des réactions élémentaires, de sorte que la forme structurelle sur taux d'avancement de la réaction est déterminé par la stœchiométrie. Ce n'est évidemment pas le cas dans le contexte d'une réaction bilan où les détails du mécanisme chimique ont été gommés. Dans ce cas, on peut voir apparaître des formes diverses pour le taux d'avancement sous la forme de polynômes en les concentrations des réactants $kc_1^{\alpha}c_2^{\beta}c_3^{\gamma}...$ dont la somme des exposants (éventuellement rationnels) $o = \alpha+\beta+gamma+...$ s'appelle **l'ordre de la réaction** [Lo98, Di84]. Cette forme générale de loi pour l'expression de la vitesse de réaction est due a van't Hoff. Un cas particulier où l'on rencontre souvent ce genre de loi est l'approximation de l'état quasi stationnaire où l'on suppose que certains radicaux ont des concentrations constantes dans le mélange [Wi85, Sp98].

Le dernier point sur lequel nous insistons est la différence entre la **chimie simple** et la **chimie complexe**. Il existe des situations, comme dans le cadre de la propagation des flammes ou

l'explosion thermique, où une description de la chimie du problème sous forme d'une seule réaction bilan est suffissante (il s'agit dans ces cas d'une réaction irréversible exothermique). Dans ce cas on parle de description du problème en terme de chimie simple. Dans d'autre configurations physique comme le calcul des limites d'extinction d'une flamme ou le contexte de validation de modèles par comparaisons entre des simulations numériques et des expériences [GS ? ?] [Ma98], il n'est plus possible de ne considérer qu'une chimie simple et l'on doit alors avoir recours au mécanisme complet que l'on appelle chimie complexe. Nous avons donné un exemple de chimie complexe dans le cas de la combustion de l'hydrogène dans l'air. Ce mécanisme de base es couramment utilisé dans les simulations numériques en chimie complexe sur des configurations de flammes multidimensionnelles [Gi99].

ELEMENTS
H O N
END
SPECIES
H2 O2 H O OH HO2 H2O H2O2 N2
END
REACTIONS

H2+O2=2OH	1.7E13	0.000	47780.
H2+OH=H2O+H	1.17E09	1.3	3626.0
H+O2=OH+O	2.00E14	0.0	16800.
O+H2=OH+H	1.8E10	1.000	8826.
H+O2+M=HO2+M	2.10E18	-1.000	0.0
H2O/21/ H2/3.3/ O2/0.0/ N2/0.0/			
H+O2+O2=HO2+O2	6.7E19	-1.42	0.0
H+O2+N2=HO2+N2	6.7E19	-1.42	0.0
OH+HO2=H2O+O2	5.0E13	0.000	1000.
H+HO2=2OH	2.5E14	0.000	1900.
O+HO2=O2+OH	4.8E13	0.000	1000.
2OH=O+H2O (COHEN-WEST.)	6.0E08	1.300	0.0
H2+M=H+H+M	2.23E12	0.5	92600.0
H2O/6/ H/2/ H2/3/			
O2+M=2O+M	1.85E11	0.500	95560.
H+OH+M=H2O+M	7.5E23	-2.600	0.
H2O/20/			
H+HO2=H2+O2	2.5E13	0.000	700.0
HO2+HO2=H2O2+O2	2.0E12	0	0.0
H2O2+M=OH+OH+M	1.3E17	0.000	45500.0
H2O2+H=HO2+H2	1.6E12	0.000	3800.0
H2O2+OH=H2O+HO2	1.0E13	0.000	1800.0

END

I. 4. 2 Glossaire Complémentaire

COMBUSTION : <*du latin combustio, même sens*> Réaction chimique globalement et généralement fortement exothermique, autonome, susceptible de s'accélérer brutalement et d'être accompagnée d'émission de rayonnements. Une combustion peut être lente (phase du processus qui précède l'éventuelle accélération brutale de la réaction) ou vive (phase du processus débutant avec l'accélération brutale et caractérisée par unen vitesse de réaction élevée). Selon les conditions de confinement, le dégagement de chaleur de la réaction de combustion peut conduire à une expansion rapide du milieu réactionnel ou à une forte augmentation de pression. L'émission de rayonnements se situe généralement, au moins en partie dans le visible, le proche UV et le proche IR. L'accélération caractéristique de la combustion vive peut conduire à la formation d'une flamme. On peut aussi observer l'émission de fumée avec ou sans incandescence. Une combustion peut libérer des espèces chargées : électrons, ions positifs ou négatifs. Une combustion réalise donc une conversion d'énergie chimique potentielle en énergie thermique, mécanique, rayonnante, électrique. Cette conversion peut être utilisée directement ou indirectement, pourle chauffage, la propulsion, la production d'électricité. Dans le sens usuel, la combustion est la réaction entre un combustible et de l'oxygène pur, l'oxygène dilué (air) ou une espèce riche en oxygène (ozone, peroxyde d'hydrogène, acide nitrique). On appelle aussi combustion des réactions très exothermiques entre divers combustibles et des comburants partiellement oxygènés (F_2O, Cl_2O, ClO_2) ou non oxygènés (F, Cl, Br, composés riches en F ou en Cl, comme ClF_3). Des décompositions d'éspèces chimiques endothermiques (acétylène, hydrazine, ozone, bioxyde de chlore, azotures, trichlorure d'azote) peuvent aussi être appelées combustions.

ENERGIE D'ACTIVATION : Si l'on considère une ensemble de collisions, identiques quant aux partenaires de collision, et telles que leur distribution de d'énergie vérifie une loi de Maxwell-Boltzmann définissant la température T de cet ensemble, si l'énergie moyenne de toutes ces collisions, quelle qu'en soit la nature, est notée $< \epsilon(T) >$ et si l'énergie moyenne des seules collisions réactives est notée $< \epsilon^{\#}(T) >$, l'énergie d'activation d'Arrhenius est égale à leur différence : $\epsilon_A(T) =< \epsilon^{\#}(T) > - < \epsilon(T) >$. En première approximation ctte énergie d'activation est l'énergie standard de la réaction de formation du complexe activé à partir des réactifs.

RÉFÉRENCES

[DI84] R. Didier, *Chimie Générale*, Collection de Sciences Physiques, J.B. Baillère, Technique et Documentation (Lavoisier), Paris (1984) 205–228

[EP98] I.R. Epstein, J.A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics : Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos*, Topics in Physical Chemistry Series, Oxford University Press (1998) 5–48

[Ma96] M. Massot, *Modélisation Mathématique et Numérique de la Combustion des Mélanges Gazeux*, Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique (1996)

[ZB85] Ya. B. Zeldovich, G. I. Barenblatt, V. B. Librovich and G. M. Makhviladze, *The mathematical theory of combustion and explosions*, Plenum Publishing Corporation (1985) 1-75

[HW91] E. Hairer, G. Wanner, *Solving Ordinary Differential Equations II : Stiff and Differential-Algebraic Problems*, Springer Verlag (1991) 1–14

[Lo98] S. Logan, *Introduction à la cinétique chimique, Cours et exercices corrigés*, Dunod (1998)

[IM96] Images des Mathématiques, *Numéro spécial Modélisation de la combustion*, Editions du CNRS, Département Sciences Physiques et Mathématiques (1996)

[Gi99] V. Giovangigli, *Multicomponent Flow Modelling*, Birkhauser (1999)

Cinétique Chimique, Etats d'Equilibre et Axiomatique Thermochimique

Dans cette étude, nous montrons que le système des mélanges gazeux réactifs admet des états stationnaires, c'est-à-dire des états d'équilibre du terme de production chimique. Nous caractérisons ces états et étudions la linéarisée du terme source autour de ses états d'équilibre. La stabilité du terme source est alors démontrée et repose sur la positivité de la production d'entropie due aux réactions chimiques.

Nous proposons, dans un premier temps, une axiomatique thermodynamique pour un mélange constitué de n_S gaz réagissant entre eux, décrit par un système dynamique en les concentrations dépendant de deux paramètres fixés, la température et la densité. En supposant que les taux d'avancement des réactions sont donnés par la loi d'action de masse et sous une hypothèse de linéarité sur les constantes d'équilibre, nous montrons l'existence d'un unique point d'équilibre dans un simplexe de réaction donné et à une température et une densité donnée. Ce point est caractérisé comme l'unique minimum de l'énergie libre de Helmholtz sur le simplexe de réaction et il vérifie une propriété d'équilibre détaillé. La symétrie du terme source linéarisé au point d'équilibre est alors abordée et nous terminons en prouvant une propriété de stabilité du terme source. Dans une dernière partie, nous donnons une manière générique de fabriquer des systèmes chimiques simples qui entrent dans le cadre de l'axiomatique proposée.

II. 1 Une Axiomatique pour la Cinétique Chimique

II. 1. 1 Cadre de l'Etude

Nous considérons, dans la première partie, un système de n_S espèces gazeuses qui réagissent entre elles. Un tel système décrit un réacteur gazeux parfaitement prémélangé. Il correspond physiquement à un système homogène fermé. Par homogène, nous entendons homogène en concentrations, en température, en densité, et par conséquent en pression. Par fermé, nous entendons que le système n'a aucun échange avec l'extérieur.

Le paramètre température T étant fixé dans l'ouvert $]T_0, +\infty[$, $T_0 > 0$, l'évolution des concentrations est décrite par le système dynamique suivant

$$\partial_t \mathfrak{U} = \Omega^a(T, \mathfrak{U}), \tag{II.1.1}$$

où

- $\mathfrak{S}_k$ symbole chimique de la $k^{\text{ème}}$ espèce,
- $[\mathfrak{S}_k]$ concentration de la $k^{\text{ème}}$ espèce, $[\mathfrak{S}_k] = \rho_k / m_k$,
- ρ_k densité de la $k^{\text{ème}}$ espèce,
- Q cadrant positif de $\mathbb{R}^{n_S}$, $Q = \mathbb{R}_+^{*n_S}$,
- $\mathfrak{U}$ vecteur de composantes les concentrations des espèces,

$$\mathfrak{U} = \left([\mathfrak{S}_1], \ldots, [\mathfrak{S}_{n_S}]\right)^t, \quad \mathfrak{U} \in Q. \tag{II.1.3}$$

Il faut alors préciser la forme du terme source Ω^a, vecteur de dimension n_S constitué des taux de production ω_k^a

$$\Omega^a(T, \mathfrak{U}) = (\omega_1^a(T, \mathfrak{U}), \ldots, \omega_{n_S}^a(T, \mathfrak{U}))^t. \tag{II.1.4}$$

Nous rappelons que adoptons le point de vue de la cinétique chimique formelle. C'est-à-dire que nous définissons tout d'abord une réaction réversible élémentaire par un vecteur de réaction qui satisfait une propriété de conservation de la masse. Nous considérons ensuite un ensemble $\mathcal{R}$ de n_R réactions et relions les taux d'avancement de chaque réaction à la température et à la composition du mélange au moyen de la loi d'action de masse. Finalement, nous calculons le taux de changement de la composition du mélange, $\Omega^a(T, \mathfrak{U})$, en sommant les taux d'avancement des réactions pondérés par les coefficients stœchiométriques. Il est alors simple de montrer que, la température étant supposée fixe, le vecteur des concentrations évolue dans le simplexe de réaction défini comme l'intersection du cadrant positif Q et d'une sous-variété affine de $\mathbb{R}^{n_S}$.

Sous une hypothèse supplémentaire sur les constantes d'équilibre, de linéarité par rapport aux vecteurs de réaction, nous montrons l'existence d'un unique point d'équilibre dans un simplexe de réaction donné et à une température donnée. Sous ces mêmes hypothèses, la symétrie du terme source linéarisé au point d'équilibre est alors établie ainis que la stabilité du terme source.

II. 1. 2 Taux de Production, Taux d'Avancement

Nous considérons un ensemble $\mathcal{R}$ de n_R réactions et les n_R vecteurs de réaction associés $(\vartheta_{\mathfrak{r}})_{\mathfrak{r}\in\mathcal{R}}$. Les taux de production sont définis comme la somme sur toutes les réactions des taux d'avancement des réactions $\tau^a_{\mathfrak{r}},\ \mathfrak{r}\in\mathcal{R}$ pondérés par les coefficients stœchiométriques :

$$\omega^a_k = \sum_{\mathfrak{r}\in\mathcal{R}} \vartheta_{k\mathfrak{r}}\tau^a_{\mathfrak{r}}, \tag{II.1.5}$$

Les propriétés de conservation de la masse des blocs constitutifs se traduisent par les deux relations de la proposition suivante

Proposition II.1.1 ——

Soit un ensemble de n_R vecteurs de réaction. L'égalité IV.1.5 implique alors la relation

$$\sum_{k\in S} m_k\vartheta_{k\mathfrak{r}} = 0, \quad \mathfrak{r}\in\mathcal{R}; \tag{II.1.6}$$

et par conséquent

$$\sum_{k\in S} m_k\omega^a_k = \sum_{\mathfrak{r}\in\mathcal{R}} \tau^a_{\mathfrak{r}} \sum_{k\in S} m_k\vartheta_{k\mathfrak{r}} = 0. \tag{II.1.7}$$

—— ◇

La dernière relation est équivalente à l'hypothèse de densité constante puisque la densité s'exprime par

$$\rho = \sum_{k\in S}\rho_k = \sum_{k\in S} m_k[\mathfrak{S}_k], \qquad , \partial_t\rho = 0.$$

II. 1. 3 Simplexe de Réaction

Il est possible de réinterprêter l'égalité (II.1.6) comme l'orthogonalité du vecteur des masses molaires et de $\mathcal{I}$, le plus petit sous-espace contenant l'image de $\Omega^a(T,\mathfrak{U})$, pour $\mathfrak{U}\in Q$ et $T\in]T_0,+\infty[$

$$(m_k)_{k\in S}\in\mathcal{E}, \quad \mathcal{E}=\mathcal{I}^{\perp}, \quad \mathcal{I}=Vect\left[\vartheta_{\mathfrak{r}},\mathfrak{r}\in\mathcal{R}\right], \tag{II.1.8}$$

où $Vect\left[\vartheta_{\mathfrak{r}},\mathfrak{r}\in\mathcal{R}\right]$ représente le plus petit sous-espace vectoriel engendré par les vecteurs $\vartheta_{\mathfrak{r}}$, $\mathfrak{r}\in\mathcal{R}$.

$\mathcal{E}$ vérifie :

$$\text{Vect}\left[\mathfrak{E}_l, l\in\mathcal{B}\right]\subset\mathcal{E}. \tag{II.1.9}$$

Remarque 1.

> La dimension de $\mathcal{E}$ est inférieure ou égale à $n_S - 1$, de telle manière qu'il ne peut y avoir que $n_R - 1$ blocs constitutifs indépendants. $\mathcal{I}$, dont la dimension est au moins un, se trouve donc dans l'intersection des hyperplans définis par les relations (II.1.4) , mais il peut être plus petit, cela dépend du nombre de réactions indépendantes.

On peut alors montrer la proposition IV.1.3 qui introduit le simplexe de réaction

PROPOSITION II.1.2 ——

Si l'on se donne, à l'instant $t = 0$, un état de composition $\mathfrak{U}(t = 0) = \mathfrak{U}_D$ dans Q, c'est-à-dire qu'aucune des concentrations n'est nulle, le vecteur des concentrations $\mathfrak{U}$ vit dans le sous-espace affine de $\mathbb{R}^{n_S}$:

$$\mathfrak{U}_D + \mathcal{I}.$$

On appelle alors simplexe de réaction $\mathfrak{R}$ l'intersection du sous-espace affine précédent avec le cadran positif Q [WP62] :

$$\mathfrak{R} = (\mathfrak{U}_D + \mathcal{I}) \cap Q, \qquad \textit{(II.1.10)}$$

de plus $\mathfrak{U}$ évolue au cours du temps dans $\mathfrak{R}$. —— ◇

Le fait de supposer que le système n'a aucun échange avec l'extérieur entraîne, selon la relation (II.1.10), qu'il existe une vecteur constant orthogonal au vecteur Ω^a dont les composantes sont toutes strictement positives. On dit alors que le système considéré est *conservatif* [HJ72] et on peut établir le lemme suivant

LEMME II.1.3 ——

On dit que le système est conservatif s'il existe un élément de $\mathcal{E} = \mathcal{I}^{\perp}$ dont toutes les composantes sont strictement positives.

Le simplexe de réaction $\mathfrak{R}$ est borné si et seulement si le système chimique est conservatif. —— ◇

La donnée du vecteur de concentration initial fixe le simplexe de réaction du fait des contraintes de conservation des éléments imposées aux termes source chimiques. Dans le cas où il y a suffisamment de réactions indépendantes, et où $\text{Vect}\,[\mathfrak{E}_l, l \in \mathcal{B}] = \mathcal{E}$, on peut donner une autre représentation du simplexe de réaction. En effet dans ce cas, $\mathbb{R}^{n_S} = \text{Vect}\,[\mathfrak{E}_l, l \in \mathcal{B}] \oplus \mathcal{I}$, et la donnée du simplexe correspond à la donnée de la composition en terme d'élements. La seule partie de $\mathfrak{U}_D$ qui sert donc à fixer le simplexe de réaction est donc sa projection orthogonale sur l'espace des vecteurs éléments, ce qui revient à se donner les concentrations des éléments présents dans le réacteur.

Après avoir saisi dans quel ensemble évolue le vecteur des concentrations, il s'agit de préciser la forme des taux de production afin de mieux comprendre le comportement du système dynamique.

II. 1. 4 Loi d'Action de Masse, Hypothèse de Linéarité

Il faut maintenant donner une relation constitutive pour les taux d'avancement des différentes réactions. Nous supposons que les taux d'avancement associés aux différents vecteurs de réaction vérifient la loi d'action de masse. Nous rappelons les expressions des taux en question et donnons la définition de la Condition L sur les constantes d'équilibre.

Définition II.1.4 ——

Soient $\vartheta'_{\mathfrak{r}}$ et $\vartheta''_{\mathfrak{r}}$ deux vecteurs de $\mathbb{R}^{n_S}$ tels que $\vartheta_{\mathfrak{r}} = \vartheta''_{\mathfrak{r}} - \vartheta'_{\mathfrak{r}}$ soit un vecteur de réaction au sens de la définition II.1.1.

Le taux d'avancement de la $\mathfrak{r}^{\text{ème}}$ réaction vérifie la loi d'action de masse s'il existe une constante de réaction directe $K^f_{\mathfrak{r}}(\vartheta_{\mathfrak{r}}, T)$ dans $\mathbb{R}^*_+$ et une constante d'équilibre $K^e_{\mathfrak{r}}(\vartheta_{\mathfrak{r}}, T)$ dans $\mathbb{R}^*_+$ telles que le taux d'avancement de la réaction s'écrit :

$$\tau^a_{\mathfrak{r}} = K^f_{\mathfrak{r}} \left\{ \prod_{k\in S} [\mathfrak{S}_k]^{\vartheta'_{k\mathfrak{r}}} - \frac{1}{K^e_{\mathfrak{r}}} \prod_{k\in S} [\mathfrak{S}_k]^{\vartheta''_{k\mathfrak{r}}} \right\}. \tag{II.1.11}$$

On dit que les constantes d'équilibres $(\log(K^e_{\mathfrak{r}})_{\mathfrak{r}\in\mathcal{R}}$ vérifient la Condition L si le logarithme de chaque constante d'équilibre est linéaire en la variable $\vartheta_{\mathfrak{r}}$

$$\log(K^e_{\mathfrak{r}}(\vartheta_{\mathfrak{r}}, T)) = -\sum_{k\in S} \mathfrak{F}_k(T)\vartheta_{k\mathfrak{r}}, \qquad \mathfrak{r} \in \mathcal{R}, \tag{II.1.12}$$

où les n_S coefficients $(\mathfrak{F}_k)_{k\in S}$ sont des fonctions régulières de T dans $[T_0, +\infty[$, indépendantes de l'indice de réaction, que l'on appelle paramètres d'énergie libre des espèces $(\mathfrak{S}_k)_{k\in S}$. —— ⋄

II. 1. 5 Points d'Equilibre Thermodynamique et Energie Libre

Nous montrons dans ce paragraphe que, sous les conditions énoncées jusqu'ici, il existe des points d'équilibre pour le système réactif considéré. Afin de prouver cette assertion nous définissons l'énergie libre de Helmholtz du système

Définition II.1.5 ——

Soit $\mathfrak{H}$, l'énergie libre de Helmholtz définie par

$$\mathfrak{H}(T, \mathfrak{U}) = \sum_{k\in S} [\mathfrak{S}_k] \left(\mathfrak{F}_k + \log[\mathfrak{S}_k] - 1\right). \tag{II.1.13}$$

La fonction $\mathfrak{H}$ est C^∞ en la variable $\mathfrak{U} \in Q$ à une température $T \in]T_0, +\infty[$ donnée. Si l'on note $\mathcal{Y}_k$ la fonction de T et $[\mathfrak{S}_k]$ définie par :

$$\mathcal{Y}_k = \mathfrak{F}_k + \log[\mathfrak{S}_k], \quad k \in S, \tag{II.1.14}$$

on peut exprimer les dérivées de la fonction $\mathfrak{H}$ par rapport aux concentrations par la relation :

$$\partial_{[\mathfrak{S}_k]}\mathfrak{H} = \mathcal{Y}_k, \quad k \in S. \tag{II.1.15}$$

——— ◇

Cette fonction $\mathfrak{H}$ de la température et des concentrations est une fonction régulière convexe sur la fermeture du simplexe de réaction qui permet de caractériser les états d'équilibre du système chimique.

PROPOSITION II.1.6 ———

L'énergie libre de Helmholtz $\mathfrak{H}$ est une fonction continue des variables T dans $[T_0, +\infty[$ et $\mathfrak{U}$ dans $\overline{Q}$ et C^∞ de $\mathfrak{U}$ à T fixé. C'est une fonction convexe de la variable $\mathfrak{U}$ dans $\overline{Q}$ à T fixé ; la transformation $\mathfrak{U} \longmapsto \mathcal{Y}$ est donc un difféomorphisme de Q sur $\mathbb{R}^{n_S}$ à une température donnée $T \in]T_0, +\infty[$. Le système étant conservatif, la fermeture du simplexe de réaction $\overline{\mathfrak{R}}$ est compacte et l'énergie libre $\mathfrak{H}$ possède un unique minimum, $\mathfrak{U}_T^e$, dans le simplexe de réaction $\mathfrak{R}$ défini par $\mathfrak{U}_D \in Q$, qui vérifie

$$\mathcal{Y}_e = \mathcal{Y}(\mathfrak{U}_T^e) \in \mathcal{E}. \tag{II.1.16}$$

Ce minimum est appelé point d'équilibre thermodynamique. ——— ◇

- Preuve :

Comme $\overline{\mathfrak{R}}$ est compact et $\mathfrak{H}$ convexe continue sur $\overline{\mathfrak{R}}$, il reste à v'erifier que le minimum de la fonction n'est pas atteint sur la frontière du simplexe. Or les dérivées de la fonction $\mathfrak{H}$ tendent vers $-\infty$ quand on s'approche de la frontière du simplexe d'où le résultat. □

Remarque 1.

Nous nous sommes contentés de prendre le vecteur des concentrations à l'instant $t = 0$ à l'intérieur du cadrant positif Q. En effet, nous cherchons seulement à montrer l'existence d'un point d'équilibre pour le système chimique. On peut cependant supposer que le point de départ se trouve sur la frontière du simplexe de réaction. On peut alors montrer que, de trois chose l'une, soit il existe un point d'équilibre frontière pathologique qui correspond à une structure algébrique particulière du mécanisme chimique, soit le système dynamique évolue dans une sous-variété affine de la frontière et atteint un point d'équilibre dans cette sous-variété, certaines espèces ne sont alors pas impliquées dans le processus chimique ; soit le système dynamique entre, dès que $t > 0$, à l'intérieur du simplexe de réaction avec une dérivée de $\mathfrak{H}$ qui vaut $-\infty$ et nous nous ramenons alors au cas précédent pour tout $t_0 > 0$.

Remarque 2.

Nous avons choisi de travailler à température et densité fixées, et par conséquent avec l'énergie libre de Helmholtz comme dans Krambeck [Kr70] et Horn et Jackson [HJ72] et non pas à pression et température fixée ce qui impliquerait l'utilisation de l'énergie libre de Gibbs comme Shapiro et Shapley [SS65].

II. 1. 6 Points d'Equilibre et Equilibre Détaillé

Le problème se pose alors de donner une définition unifiée de la notion de point d'équilibre. Ce dernier peut être défini comme précédemment, c'est-à-dire le minimum de l'énergie libre de Helmholtz. Mais on peut aussi le choisir comme le vecteur de concentrations tel que le terme de production chimique Ω^a s'annule ou encore tel que tous les taux d'avancement des réactions soient nuls. Nous allons donc unifier ces choix en montrant qu'ils sont équivalent dans notre cas grâce à la forme de la production d'énergie de Helmholtz due aux réactions chimiques. Cette propriété d'équivalence s'appelle équilibre détaillé [HJ72] (ou réversibilité microscopique [We62]) au points d'équilibre. C'est à ce niveau qu'intervient fortement la condition L sur les constantes d'équilibre.

Proposition II.1.7 ——

Pour un ensemble de n_R vecteurs de réaction tels que les taux d'avancement des réactions associées soient donnés par la loi d'action de masse avec des constantes d'équilibre qui vérifient la Condition L au sens de la définition II.1.5.

Etant donnés un état initial $\mathfrak{U}_D$ dans Q et une température T dans $]T_0, +\infty[$, il existe un unique point d'équilibre $\mathfrak{U}_T^e$ dans le simplexe de réaction $\mathfrak{R}$ associé qui vérifie les quatre propriétés

(I) *l'énergie libre de Helmholtz admet un minimum en ce point et on a $\mathcal{Y}(\mathfrak{U}_T^e) \in \mathcal{E}$*

$$\langle \mathcal{Y}(\mathfrak{U}_T^e), \Omega^a(T, \mathfrak{U}_T^e) \rangle = 0, \qquad \textit{(II.1.17)}$$

(II) *le terme de production chimique Ω^a s'annule en ce point*

$$\Omega^a(T, \mathfrak{U}_T^e) = 0, \qquad \textit{(II.1.18)}$$

(III) *tous les taux d'avancement des réaction s'annulent en ce point*

$$\tau_{\mathfrak{r}}^a(T, \mathfrak{U}_T^e) = 0, \qquad \mathfrak{r} = 1, \ldots, n_R, \qquad \textit{(II.1.19)}$$

(IV) *la production d'énergie de Helmholtz due aux réactions chimiques $\mathfrak{h}$ admet un minimum nul au point d'équilibre $\mathfrak{U}_T^e$, minimum strict dans la fermeture du simplexe de réaction*

$$\mathfrak{h}(T, \mathfrak{U}) = \langle \mathcal{Y}(\mathfrak{U}), \Omega^a(T, \mathfrak{U}) \rangle, \quad \mathfrak{h} \leq 0, \quad \mathfrak{h}(T, \mathfrak{U}_T^e) = 0. \qquad \textit{(II.1.20)}$$

Réciproquement, si l'une des quatre propriétés ci-dessus est vérifiée par un point $\mathfrak{U}_T^e$ de $\mathfrak{R}$, alors $\mathfrak{U}_T^e$ est un point d'équilibre et les quatre propriétés sont vérifiées. ——— ◇

- Preuve :

Donnons l'expression de la fonction $\mathfrak{h}$

$$\mathfrak{h} = \sum_{k\in S} \mathcal{Y}_k \omega_k^a = \sum_{\mathfrak{r}\in\mathcal{R}} \tau_{\mathfrak{r}}^a \sum_{k\in S} \mathcal{Y}_k \vartheta_{k\mathfrak{r}},$$

expression que l'on peut écrire de manière plus détaillée

$$\mathfrak{h} = \sum_{\mathfrak{r}\in\mathcal{R}} \Delta_{\mathfrak{r}} \alpha_{\mathfrak{r}} \left(1 - \exp(\alpha_{\mathfrak{r}})\right), \tag{II.1.21}$$

où

$$\alpha_{\mathfrak{r}} = \sum_{k\in S} \mathcal{Y}_k \vartheta_{k\mathfrak{r}}, \qquad \Delta_{\mathfrak{r}} = K_{\mathfrak{r}}^f \prod_{k\in S} [\mathfrak{S}_k]^{\vartheta'_{k\mathfrak{r}}}, \qquad \Delta_{\mathfrak{r}} > 0. \tag{II.1.22}$$

On a donc $\mathfrak{h} \leq 0$; $\mathfrak{h} = 0$ si et seulement si $\alpha_{\mathfrak{r}} = 0, \mathfrak{r} \in \mathcal{R}$, si et seulement si $\tau_{\mathfrak{r}}^a = 0, \mathfrak{r} \in \mathcal{R}$. La dernière équivalence repose sur l'égalité

$$\sum_{k\in S} \mathcal{Y}_k \vartheta_{k\mathfrak{r}} = -\log(K_{\mathfrak{r}}^e) + \log\left(\frac{\prod_{k\in S}[\mathfrak{S}_k]^{\vartheta''_{k\mathfrak{r}}}}{\prod_{k\in S}[\mathfrak{S}_k]^{\vartheta'_{k\mathfrak{r}}}}\right). \tag{II.1.23}$$

Ceci permet de conclure. □

Remarque 1.

> La démonstration précédente nous permet en fait de montrer un peu plus que la propriété (IV). En effet, à température fixée, un point d'équilibre $\mathfrak{U}_T^e$ minimise la production d'énergie libre de Helmholtz non seulement dans la fermeture du simplexe de réaction $\overline{\mathfrak{R}}$ mais dans la totalité du quadrant positif $\overline{Q}$. La réciproque de la propriété (IV) prend alors la forme suivante : tout point de $\overline{Q}$ en lequel la production d'énergie libre de Helmholtz est nulle est un état d'équilibre du système chimique.

Dans notre étude, la réversibilité microscopique ou l'équilibre détaillé aux points d'équilibre est une conséquence directe de la forme des taux d'avancement donnée par la loi d'action de masse avec une forme particulière pour les constantes d'équilibre qui provient de la théorie cinétique. Cette forme permet d'obtenir ce que Lewis appelle 'the law of entire equilibrium' [Le25] et d'éviter le paradoxe de Wegscheider [Weg02].

Nous n'allons pas, dans le cadre de cette étude pousser très avant l'étude du système dynamique IV.1.1. Cependant nous montrons que l'on peut dériver de l'énergie libre de Helmholtz [HJ72] une fonction de Lyapounov. Cette fonction que l'on peut considérer comme une distance généralisée entre un point du simplexe de réaction et le point d'équilibre, décroit au cours du

temps, les trajectoires du système dynamique dans le simplexe de réaction convergent vers le point d'équilibre. Ce comportement dû à l'existence d'une fonction de Lyapounov peut être réinterprété comme un critère de stabilité globale du système.

PROPOSITION II.1.8 ——

La quantité $\boldsymbol{L}_{\mathfrak{H}} = \mathfrak{H} - \mathfrak{H}^e$ est une fonction de Lyapounov pour le système dynamique. La décroissance de $\boldsymbol{L}_{\mathfrak{H}}$ au cours du temps exprime la propriété de stabilité asymptotique du système dynamique I.1.1

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{L}_{\mathfrak{H}} \leq 0, \qquad \frac{d}{dt}\boldsymbol{L}_{\mathfrak{H}} = \frac{1}{2}\frac{d}{dt} \mid\mid \mathcal{Y} - \mathcal{Y}^e \mid\mid^2_{\mathbb{R}^{n_S}} = \langle \mathcal{Y} - \mathcal{Y}^e, \widetilde{\Omega}^a \rangle, \tag{II.1.24}$$

—— ◇

- Preuve :

A température fixée, la fonction $\boldsymbol{L}_{\mathfrak{H}}$ est une fonction positive et continuement différentiable de $\mathfrak{U}$ dans le simplexe de réaction $\mathfrak{R}$ dont la dérivée par rapport au système dynamique I.1.1 est $\mathfrak{h}$ [VH85]. Cette dérivée est négative ou nulle dans le simplexe de réaction et s'annule uniquement au point d'équilibre $\mathfrak{U}^e_T$. Par ailleurs, l'inégalité précédente signifie aussi que la distance entre $\mathcal{Y}$ et $\mathcal{Y}^e$ décroit au cours du temps. □

Nous avons complètement caractérisé le système dynamique pour lequel nous avons prouvé qu'il existe un unique état déquilibre à température fixée, état d'équilibre asymptotiquement stable. Nous devons donc retrouver ce comportement global, localement autour du point d'équilibre, ce qui fait l'objet de la section suivante.

II. 1. 7 Linéarisation au Point d'Equilibre

A une température fixée T, nous avons vu que la carte $\mathfrak{U} \longmapsto \mathcal{Y}$ est un difféomorphisme de Q sur $\mathbb{R}^{n_S}$, on peut donc définir le terme de production chimique Ω^a en fonction de la nouvelle variable $\mathcal{Y}$

$$\Omega^a(T, \mathfrak{U}) = \widetilde{\Omega}^a(T, \mathcal{Y}). \tag{II.1.25}$$

La symétrie du linéarisé du terme source $\widetilde{\Omega}^a$ par rapport à la variable $\mathcal{Y}$ est un axiome dans la théorie de Krambeck justifié par un argument du type relation de réciprocité de Onsager. Elle est ici une conséquence de la loi d'action de masse dans l'expression des taux d'avancement et de la Condition L sur les constantes d'équilibre.

PROPOSITION II.1.9 ——

Une température T étant fixée, sous les conditions de la définition II.1.5, la matrice carrée de dimension n_S, $\widetilde{\mathfrak{L}}$, au point d'équilibre $\mathcal{Y}^e$

$$\widetilde{\mathfrak{L}}[\mathcal{Y}^e] = \partial_{\mathcal{Y}} \widetilde{\Omega}^a(T, \mathcal{Y}^e), \tag{II.1.26}$$

est symétrique, semi-définie positive. ——— ◇

- Preuve :

On peut exprimer les taux d'avancement des différentes réactions selon la relation

$$\tau_{\mathfrak{r}}^{a} = \Delta_{\mathfrak{r}} \left\{ 1 - \exp(\sum_{k \in S} \vartheta_{k\mathfrak{r}} \mathcal{Y}_k) \right\}, \tag{II.1.27}$$

où $\Delta_{\mathfrak{r}}$ a été défini par l'équation I.7.6

$$\Delta_{\mathfrak{r}} = K_{\mathfrak{r}}^{f} \prod_{k \in S} [\mathfrak{S}_k]^{\vartheta'_{k\mathfrak{r}}},$$

le second terme du produit (II. 1. 27) s'annulant à l'équilibre. Lorsque l'on dérive par rapport à la variable $\mathcal{Y}$, on obtient en prenant la valeur au point d'équilibre de la dérivée des taux de production,

$$\partial_{\mathcal{Y}_l} \omega_k^a = \sum_{\mathfrak{r} \in \mathcal{R}} \vartheta_{k\mathfrak{r}} \left[\partial_{\mathcal{Y}_l} \left(\tau_{\mathfrak{r}}^{a}(T, \mathcal{Y}^e) \right) \right] = \sum_{\mathfrak{r} \in \mathcal{R}} \vartheta_{k\mathfrak{r}} \vartheta_{l\mathfrak{r}} \Delta_{\mathfrak{r}}^{e}.$$

avec

$$\Delta_{\mathfrak{r}}^{e} = K_{\mathfrak{r}}^{f} \prod_{k \in S} \left([\mathfrak{S}_k]^e \right)^{\vartheta'_{k\mathfrak{r}}}, \qquad \Delta_{\mathfrak{r}} > 0,$$

et où $[\mathfrak{S}_k]^e$ désigne la concentration de la $k^{\text{ème}}$ espèce à l'équilibre. Par ailleurs l'expression de la forme quadratique associée à cette matrice symétrique

$$x^t \widetilde{\mathfrak{L}}[\mathcal{Y}^e] x = \sum_{\mathfrak{r} \in \mathcal{R}} \left(\sum_{k \in S} \vartheta_{k\mathfrak{r}} x_k \right)^2 \Delta_{\mathfrak{r}}^{e}, \tag{II.1.28}$$

permet de montrer la positivité. La matrice $\widetilde{\mathfrak{L}}[\mathcal{Y}^e]$ est ainsi clairement symétrique, semi-définie positive. □

Il est important de noter que le noyau du linéarisé du terme source au point d'équilibre est exactement l'espace orthogonal de l'espace $\mathcal{I}$, et contient donc les vecteurs éléments. Par conséquent, il permet de caractériser les états d'équilibre.

LEMME II. 1. 10 ———

Le noyau de la matrice $\widetilde{\mathfrak{L}}[\mathcal{Y}^e] = \left(\partial_{\mathcal{Y}_l} \widetilde{\omega}_k^a\right)_{k,l \in S} (\mathcal{Y}^e)$ *est exactement l'espace vectoriel* $\mathcal{I}^{\perp}$*, orthogonal de l'espace* $\mathcal{I}$*, noté* $\mathcal{E}$ *et engendré par les vecteurs de réaction. Il contient les vecteurs éléments* $\mathfrak{E}_l$*,* $l \in \mathcal{B}$*.* $\mathcal{I}$ *est donc L'image de* $\widetilde{\mathfrak{L}}[\mathcal{Y}^e]$*. Il est équivalent pour un vecteur* $\mathcal{Y}(T, \mathfrak{U})$ *d'être dans le noyau de* $\widetilde{\mathfrak{L}}[\mathcal{Y}^e]$*, d'être orthogonal à* Ω^a *ou d'être un point d'équilibre.* ——— ◇

- Preuve :

Le lemme découle de ce qui précède et de l'expression de la forme quadratique associée à la matrice symétrique $\widetilde{\mathfrak{L}}[\mathcal{Y}^e]$. Le noyau de $\widetilde{\mathfrak{L}}[\mathcal{Y}^e]$ est exactement le cône isotrope de la forme quadratique associée, puisqu'elle est positive ; il est donc déterminé par les relations

$$\sum_{k\in S} \vartheta_{k\mathfrak{r}} x_k = 0, \quad \mathfrak{r} \in \mathcal{R},$$

ce qui permet de conclure. □

II. 1. 8 Stabilité et Coercivité

Le fait que l'application linéaire associée à $\widetilde{\mathfrak{L}}[\mathcal{Y}^e]$ soit symétrique semi-définie positive et le lemme précédent permettent de déduire une propriété de stabilité locale autour du point d'équilibre à mettre en relation avec le critère de stabilité globale de la proposition II.1.9.

Proposition II.1.11 ——

La production d'énergie libre de Helmholtz $\mathfrak{h}$ est négative ou nulle de manière globale selon la proposition II.1.9. De manière plus précise cette production s'exprime localement autour de l'état d'équilibre par

$$\langle \mathcal{Y} - \mathcal{Y}^e, \widetilde{\Omega}^a(\mathcal{Y})\rangle = \langle \widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y} - \mathcal{Y}^e), \widetilde{\mathfrak{L}}[\mathcal{Y} - \widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y})]\, \widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y} - \mathcal{Y}^e)\rangle + O(|\widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y} - \mathcal{Y}^e)|^3), \qquad \textit{(II.1.29)}$$

où $\widetilde{\mathcal{P}}$ est le projecteur orthogonal sur $\mathcal{I}$, image de $\widetilde{\mathfrak{L}}[\mathcal{Y}^e]$.

Il existe donc un voisinage de $\mathcal{Y}^e$ et deux constantes p_1 et p_2 associées tels que la propriété de coercivité locale

$$p_1|\widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y} - \mathcal{Y}^e)|^2 \leq \langle \mathcal{Y} - \mathcal{Y}^e, \widetilde{\Omega}^a(\mathcal{Y})\rangle \leq p_2|\widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y} - \mathcal{Y}^e)|^2 \qquad \textit{(II.1.30)}$$

soit vérifiée. —— ◇

- Preuve :

Cette proposition repose sur les trois points suivants ; dans un premier temps, $\widetilde{\mathcal{P}}$ est un projecteur orthogonal et l'on a donc

$$\langle \widetilde{\Omega}^a(\mathcal{Y}), \mathcal{Y} - \mathcal{Y}^e\rangle = \langle \widetilde{\Omega}^a(\mathcal{Y}), \widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y} - \mathcal{Y}^e)\rangle.$$

Ensuite, on remarque que $\mathcal{Y} - \widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y})$ est un point d'équilibre d'après le lemme II.1.11 puisque

$$\widetilde{\mathfrak{L}}[\mathcal{Y}^e]\left(\mathcal{Y} - \widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y})\right) = 0,$$

et donc

$$\widetilde{\Omega}^a\left(\mathcal{Y} - \widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y})\right) = 0.$$

Finalement on effectue un développement de Taylor de $\Omega^a(\mathcal{Y})$ autour du point $\mathcal{Y} - \widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y})$

$$\widetilde{\Omega}^a(\mathcal{Y}) = \widetilde{\Omega}^a(\mathcal{Y} - \widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y})) + \widetilde{\mathfrak{L}}\left[\mathcal{Y} - \widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y})\right]\widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y}) + O\left(|\widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y})|^2\right),$$

ce qui conduit à

$$\widetilde{\Omega}^a(\mathcal{Y}) = \widetilde{\mathfrak{L}}\left[\mathcal{Y} - \widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y})\right]\widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y} - \mathcal{Y}^e)) + O\left(|\widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y} - \mathcal{Y}^e)|^2\right),$$

puisque $\widetilde{\mathcal{P}}(\mathcal{Y}^e) = 0$. Cette dernière expression permet de conclure. □

Il faut en conclusion insister sur le fait que la structure particulière du système permet de prouver la stabilité globale en temps du système. Nous aurions pu commencer par mener l'étude locale autour du point d'équilibre, ce qui nous aurait mené à la stabilité *locale* du point critique. Il est important de bien mettre en perspective les deux approches afin de bien comprendre le caractère bien posé de ce type de système chimique.

II. 2 Comment Générer des Cinétique Chimique Bien Posées

II. 2. 1 Deux Exemples

Nous nous proposons de donner ici, sous la forme de deux exemples, une méthode pour générer un système "simple" en cinétique chimique complexe qui entre dans le cadre de l'axiomatique proposée dans la partie précédente.

Nous allons donc considérer une système à deux éléments H et O et cinq espèces H, O, OH, H_2 et H_2O. Nous avons donc ici deux vecteurs éléments

$$\mathfrak{E}_H^t = (1, 0, 1, 2, 2), \quad \mathfrak{E}_O^t = (0, 1, 1, 0, 1). \tag{II.2.1}$$

Du fait que le terme source chimique est une combinaison linéaire des vecteurs de réaction, la projection du vecteur des concentrations sur l'espace des vecteurs éléments reste invariante. Nous avons déjà discuté ce fait au paragraphe II.1.3.

La donnée de $\widehat{[H]} =< \mathfrak{E}_H, \mathfrak{U} >$ concentration de l'élément H, et de $\widehat{[O]} =< \mathfrak{E}_O, \mathfrak{U} >$ concentration de l'élément O, invariants dans le système dynamique, suffisent à fixer le simplexe de réaction ; il ne reste alors que 3 inconnues, puisque les concentrations de $[H]$ et $[O]$ sont alors reliées aux autres par les deux relations précédentes.

$$[H] = \widehat{[H]} - [OH] - 2[H_2] - 2[H_2O], \qquad [O] = \widehat{[O]} - [OH] - [H_2O]$$

L'espace des espèces est de dimension cinq, aussi nous allons considérer trois réactions réversibles :

$$2H \rightleftharpoons H2$$

$$H_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + H$$

$$O + H_2 \rightleftharpoons OH + H$$

dont les vecteurs de réactions sont

$$\nu_1^t = (-2, 0, 0, 1, 0), \quad \nu_2^t = (1, 0, -1, -1, 1), \quad \nu_3^t = (1, -1, 1, -1, 0). \tag{II.2.2}$$

Si l'on se donne alors cinq paramètres dénergie libre, $\mathfrak{F}_H, \mathfrak{F}_O, \mathfrak{F}_{OH}, \mathfrak{F}_{H_2}, \mathfrak{F}_{H_20}$ et trois constantes de réaction, k_1, k_2 et k_3, le système dynamique

$$\partial_t[OH] = -k_2([H_2][OH] - \tfrac{1}{K_2}[H_2O][H]) + k_3([O][H_2] - \tfrac{1}{K_3}[OH][H]),$$

$$\partial_t[H_2] = k_1([H]^2 - \tfrac{1}{K_1}[H_2]) - k_2([H_2][OH] - \tfrac{1}{K_2}[H_2O][H]) - k_3([O][H_2] - \tfrac{1}{K_3}[OH][H]),$$

$$\partial_t[H_2O] = k_2([H_2][OH] - \tfrac{1}{K_2}[H_2O][H]),$$

où

$$log(K_1) = 2\mathfrak{F}_H - \mathfrak{F}_{H_2}, \quad log(K_2) = \mathfrak{F}_{H_2} + \mathfrak{F}_{OH} - \mathfrak{F}_{H_20} - \mathfrak{F}_H, \quad log(K_3) = \mathfrak{F}_O + \mathfrak{F}_{H_2} - \mathfrak{F}_{0H} - \mathfrak{F}_H,$$

est un système bien posé dans le sens que ce système posède un état déquilibre asymptotiquement stable. On vérifie ce fait très facilement numériquement dans la section suivante.

Nous considérons aussi le système le plus simple qui soit, trois expèces, deux éléments et une réaction : O, H et OH,

$$\mathfrak{E}_H^t = (1, 0, 1), \quad \mathfrak{E}_O^t = (0, 1, 1), \qquad H + O \rightleftharpoons OH \tag{II.2.3}$$

$$[H] = \widehat{[H]} - [OH], \qquad [O] = \widehat{[O]} - [OH].$$

$$\partial_t[OH] = k_1([H][O] - \tfrac{1}{K_1}[OH]), \qquad log(K_1) = \mathfrak{F}_O + \mathfrak{F}_H - \mathfrak{F}_{0H}.$$

II. 2. 2 Aspects Numériques

Nous avons représenté sur la Figure 2, les résultats obtenus avec les valeurs des paramètres indiqués à droite des graphiques.

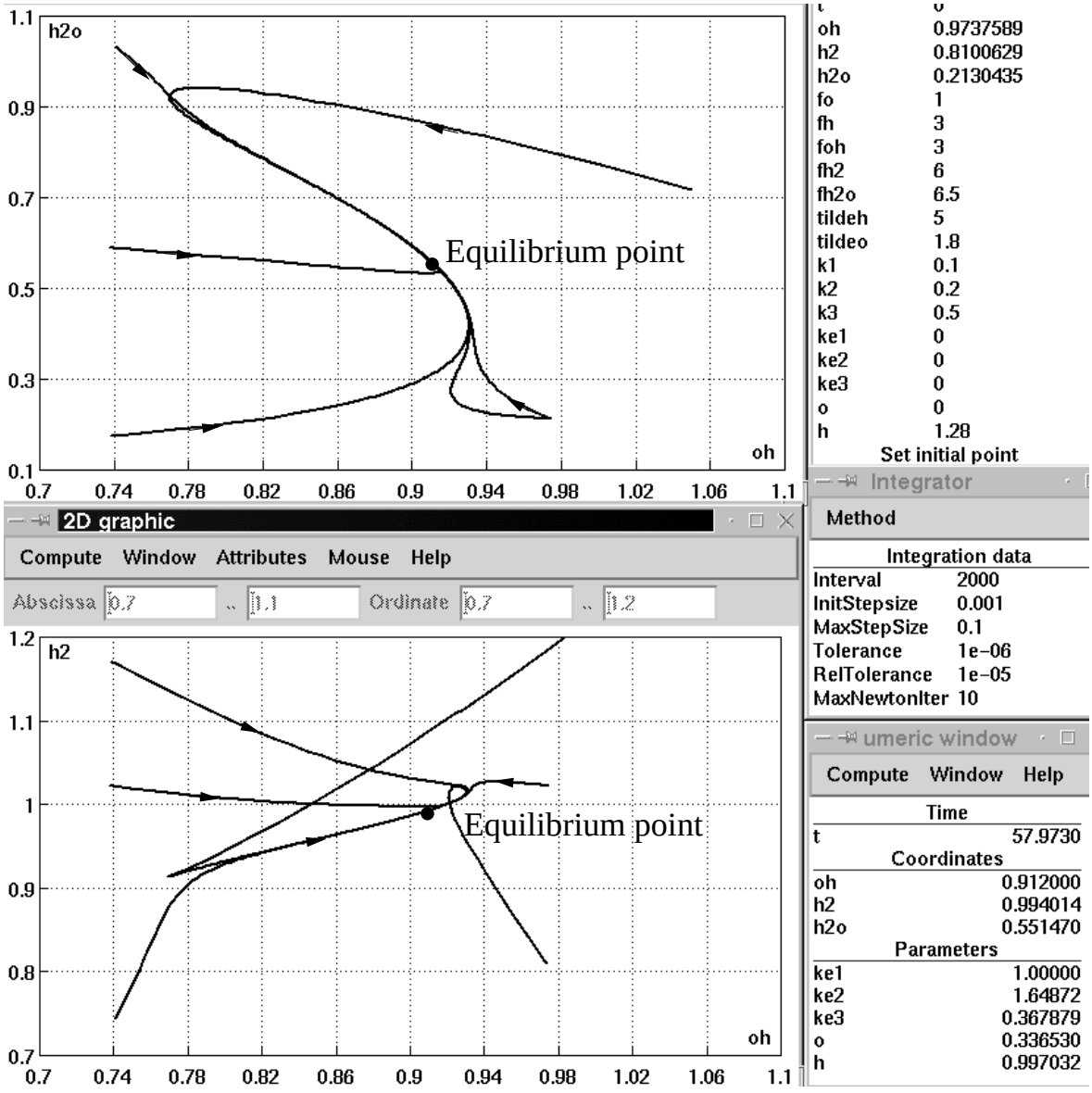


Figure 2 : *Trajectoires et point d'équilibre dans l'espace des concentrations.*

RÉFÉRENCES

[Ar65] R. Aris, *Prolegomena to the rational analysis of systems of chemical reactions Arch. Rational Mech. Anal.* 19 (1965) 81-99

[Bo68] R. Bowen, *On the stoichiometry of chemical reacting materials Arch. Rational Mech. Anal.* 29 (1968) 114-124

[Br46] S. R. Brinkley, *Note on the conditions of equilibrium for systems of many components Journal of Chem. Phys.* 14 (1946) 563-564

[GM98] V. Giovangigli, M. Massot, *Asymptotic Stability of Equilibrium States for Multicomponent Reacting Flows*, Math. Models and Methods in Applied Sciences, Vol 8,2 (1998) 251–297

[Kr70] F. J. Krambeck, *The mathematical structure of chemical kinetics*, *Arch. Rational Mech. Anal.*, 38 (1970) 317-347

[Le25] G. N. Lewis, *A new principle of equilibrium*, *Proc. Natn. Acad. Sci.*, 11 (1925) 179-183

[SS65] N. Z. Shapiro, L. S. Shapley, *Mass Action Law and the Gibbs Free Energy Function*, *SIAM J. Appl. Math.*, 13 (1965) 353-375

[VH85] A.I. Vol'pert, S.I. Hudjaev, *Analysis in classes of discontinuous functions and equations of mathematical physics*, Martinus Nijhoff Publishers, Mechanics : Analysis 8 (1985)

[We62] J. Wei, *An axiomatic treatement of chemical reaction system*, *Journal of Chem. Phys.*, 36 (1962) 1578-1584

[Weg02] R. Wegscheider, *Über simultane Gleichgewichte und die Beziehungen zwischen Thermodynamik und Reactionskinetik homogener Systeme*, *Zeit. Chem. Phys.*, 39 (1902) 257-303

[WP62] J. Wei, C.D. Prater, *The structure and analysis of systems of chemical reactions*, *Adv. in Cat.*, Academic Press, New York, 13 (1962) 203-391

Les Réactions Chimiques Oscillantes, Belousov Zhabotinsky.

I. 1 INTRODUCTION

La réaction de Belousov-Zhabotinsky est une réaction chimique oscillante et fait patie en tant que telle du champ d'étude de la dynamique chimique non-linéaire.

Alors que les réactions chimiques oscillantes ont dû participer à l'histoire des origines de la vie, leur étude et le champ plus large de la dynamique chimique non linéaire sont plutôt récents. Degn a écrit en 1972 : "It is hard to think of any other question which already occupied chemists in the nineteenth century and still has not received a satisfactory answer". Il a fallu attendre le milieu des années 1970 pour voir émerger une compréhension des phénomènes alors que les discussions théoriques avaient déjà commencé vers le début du siècle. Même si le premier oscillateur chimique remonte à la réaction de Bray en 1921 à l'Université de Californie (Berkeley), avec la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'iodine et d'iodate, le véritable début de la dynamique chimique non-linéaire remonte à Boris Pavlovich Belousov.

Directeur du Laboratoire de Biophysique au Ministère de la Santé dans l'ex-URSS, il cherchait en 1950 un analogue organique au cycle de Krebs (un métabolisme clef où l'acide citrique est un intermédiaire). En 1951, il soumet un manuscrit où il décrit une réaction oscillante après avoir proprement vérifié les conditions expérimentales. L'éditeur du journal lui refuse alors le pepier en lui expliquant qu'une telle réaction ne peut avoir lieu en contradiction avec le second principe de la thermodynamique. Six ans plus tard, ou plutôt six années de travail plus tard, il décide de soumettre de nouveau un manuscrit beaucoup plus élaboré et se voit encore rejeté, ce qui le décide à renoncer à publier ce travail. En 1961, Anatol Zhabotinsky décide de reprendre l'expérience en remplaçant l'acide citrique par de l'acide malonique (Il n'y a alors plus de précipite, ce qui rend le protocole expérimental plus lisible et les interpétation plus crédbles). Il envoie son manuscrit à Belousov en 62, mais ce dernier refuse de la rencontrer ; ils n'auront d'ailleurs jamais l'occasion de se rencontrer. Dix publications significatives sur le sujet verront le jour en Russie avant que la première n'apparaisse dans la littérature anglo-saxonne en 1967 avec Degn. Une conférence à Prague lance la recherche dans le domaine en 1968. Belousov, Zhabotinsky, Krinsky, Ivanitsky et Zaikin ont reçu le prix Lénine en 1980 pour leur travaux sur les réactions oscillantes alors que Belousov s'était éteint en 1970 !

Si l'on se réfère au chapitre précedent sur les réseaux de réactions réversibles avec une axiomatique thermochimique adéquate, on peut montrer qu'un réacteur homogène fermé possède un état stationnaire asymptotiquement stable, l'énergie libre du système étant une fonction de Lyapounov du système dynamique décroissante en temps. Des oscillations dans un réacteur homogène peuvent donc sembler à première vue incompatibles avec le second principe de la thermodynamique. La véritable réponse est donnée sur la Figure 1.

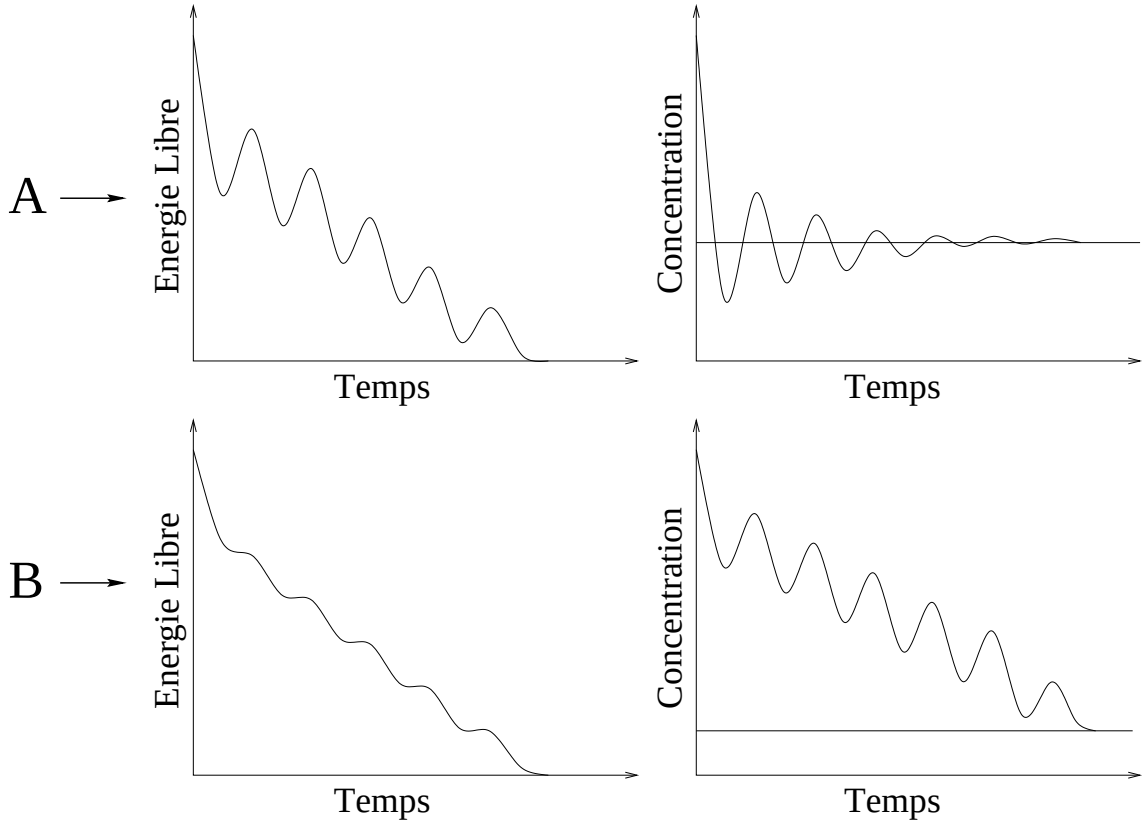


Figure 1 : *Second Principe et Réactions Oscillantes*

Nous donnons un représentation schématique de l'évolution de l'énergie libre du système et de la concentration d'un site actif par exemple ; les scientifiques ont longtemps pensé qu'une oscillation de concentration des sites actifs, qui se traduisent par des changements de couleur du milieu réactionnel, induit une oscillation de l'énergie libre comme dans le cas A. Mais en fait il se peut simplement que les oscillations de concentration soient liées à une variation du taux de décroissance de l'énergie libre alors que le système chimique converge lentement vers son état déquilibre comme dans le cas B. Lévolution réelle des concentrations pour le r éaction BZ ainsi que le descriptif complet de la réaction sont donnés en Annexe I.

Afin de mieux comprendre ce qui se passse, nous allons faire un étude approfondie du modèle la plus simple de la réaction BZ introduit en 1968 par Prigogine et Lefever. Après avoir présenté le mécanisme chimique du "Brusselator" (puisque crée à Bruxelles !) et l'adimensionnement du système chimique, nous ferons l'étude du sysème dynamique à deux variables non linéaire afin de mettre en évidence le comportement oscillatoire observé. Finalement le lien au niveau de la modélisation entre le chapitre précédent, ce chapitre et le second principe de la thermodynamique sera fait dans une dernière partie.

I. 2 Mécanisme, Adimensionnement

I. 2. 1 Le Brusselator

I. 2. 2 Adimensionnement

I. 3 Etude du Système, Dynamique

I. 3. 1 Points Critique

I. 3. 2 Stabilité, Etude Locale

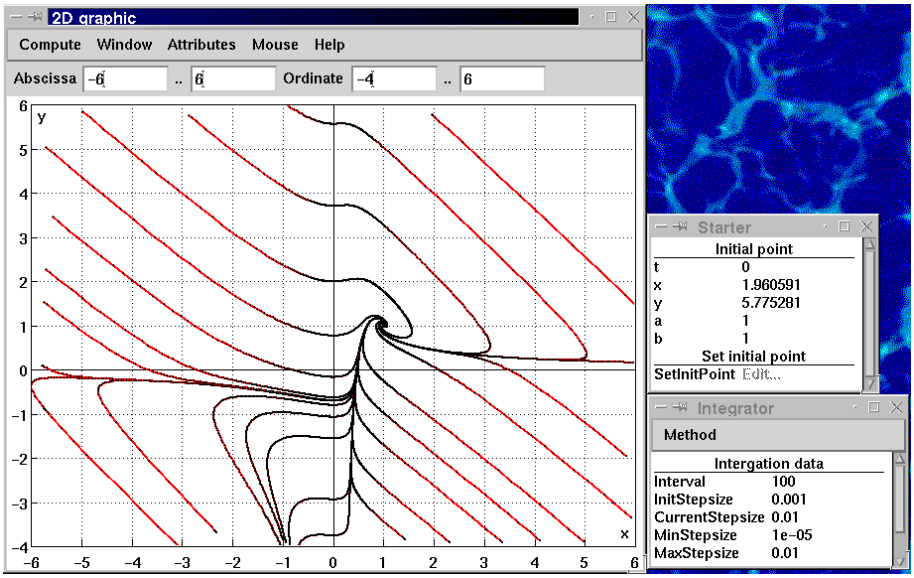


Figure 2 : *Focus*

I. 3. 3 Bifurcation de Hopf

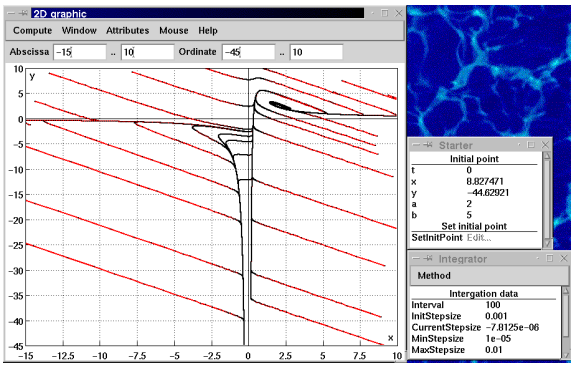


Figure 3 : *Au point de bifuraction*

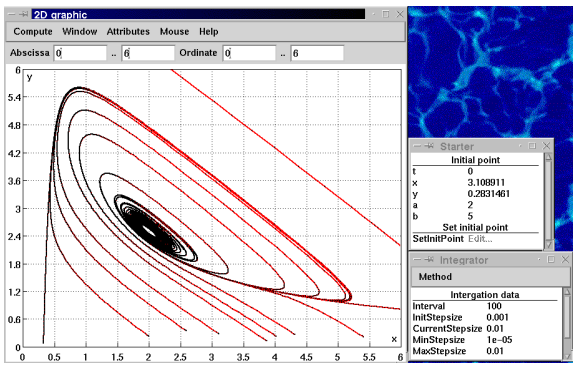


Figure 4 : *Zoom*

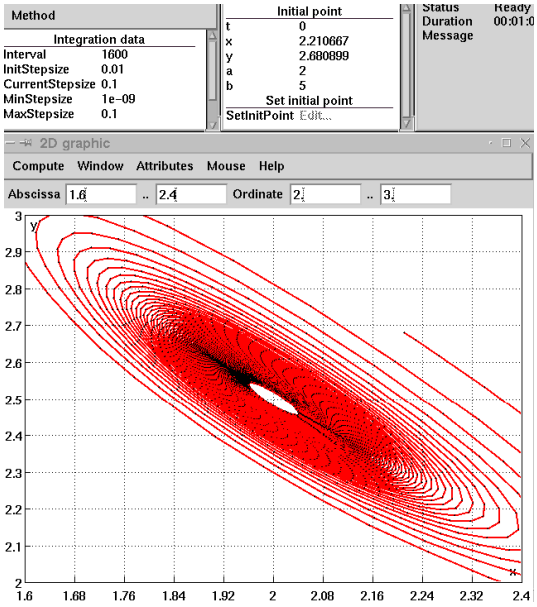


Figure 5 : *Comportement non linéaire à la bifurcation*

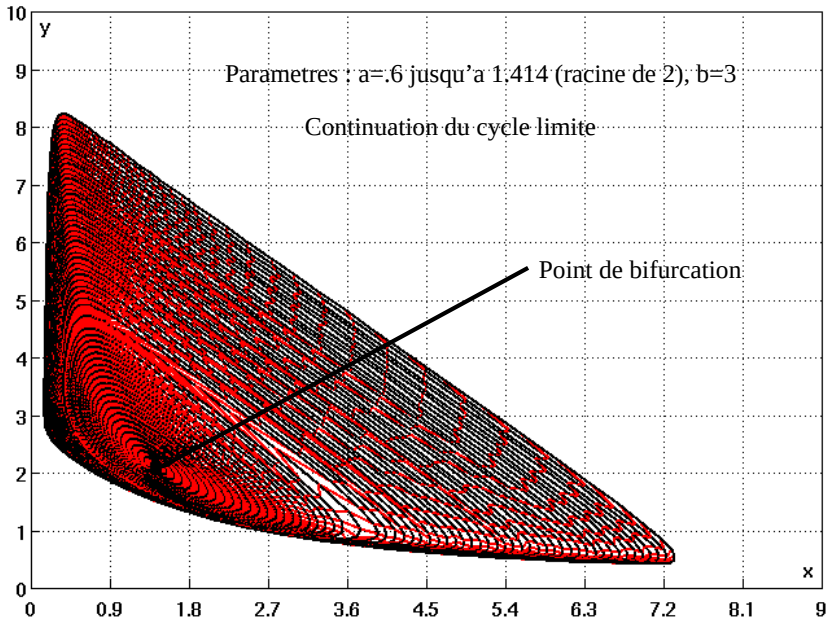


Figure 6 : *Continuation du cycle*

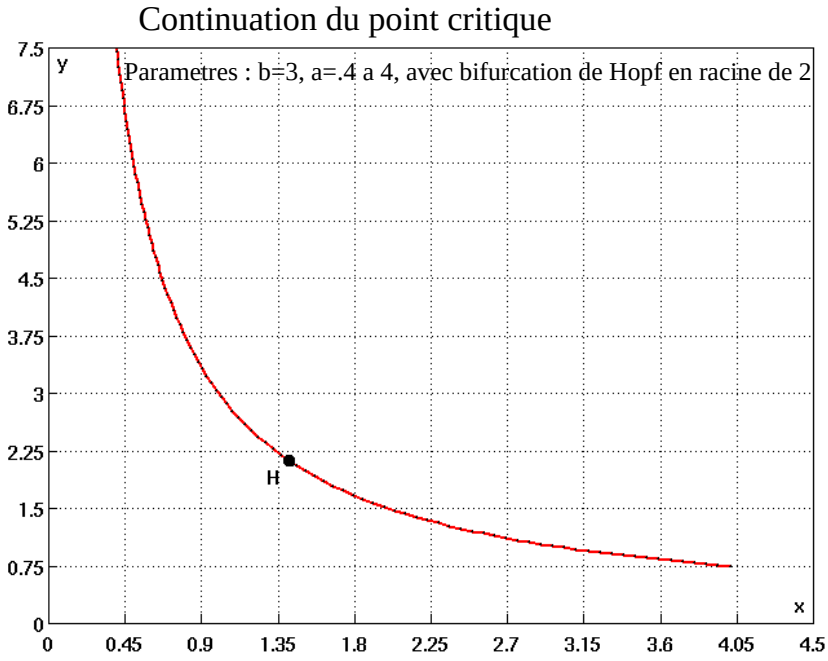


Figure 7 : *Continuation de l'equilibre*

I. 3. 4 Cycle Limite, Application de Poincare-Bendixon

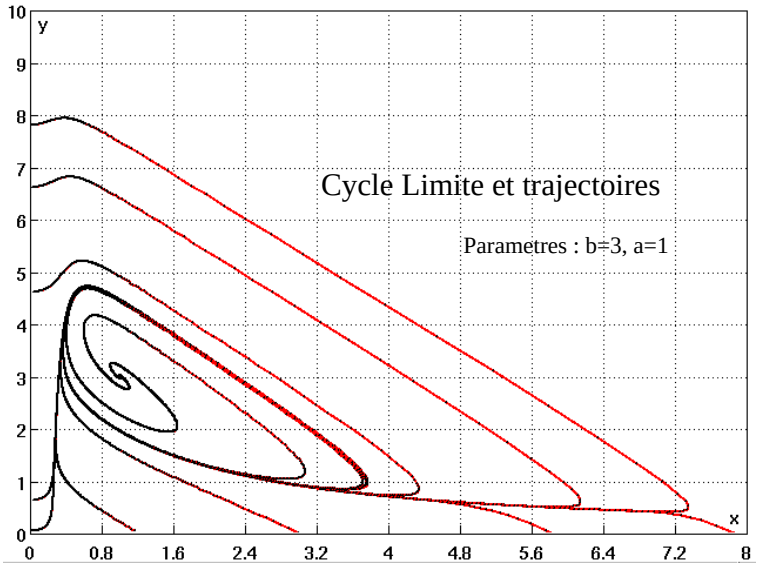


Figure 8 : *Cas d'application*

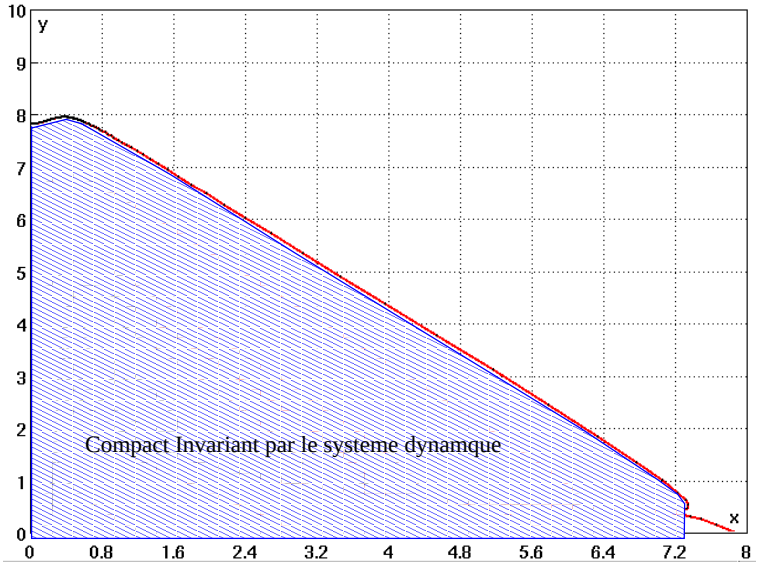


Figure 9 : *Compact Invariant*

I. 4 Conclusion, Lien avec le Second Principe

ANNEXE I

DESCRIPTIF COMPLÈT DE LA RÉACTION BZ

Les Réactions Chimiques Autocatalytiques : Explosion Thermique et Réaction en Chaine

I. 1 INTRODUCTION

Le but de cette étude est de caractériser et de comprendre la différence entre des réactions dites lentes et des réaction dites explosives puis de modéliser et comprendre les conditions critiques d'explosions à partir de modèles mathématiques simples.

La différence entre une réaction lente et explosive peut être caractérisée par l'échelle de temps à laquelle évolue la concentration de réactant (ou par le taux de réaction). Pour une ráction dite lente, cette concentration diminue graduellement en temps ce qui fait aussi décroitre le taux de réaction. D'autre part, l'évolution de ce taux de réaction avec les conditions de température est continue et douce (un facteur deux pour une dizaine de degrés). Une réaction gaseuse typiquement lente est donnée par $I_2 + H_2$.

Les caractéristiques des réactions explosives ont été données au milieu du XIX$^{\text{ème}}$ siècle par Van't Hoff et Bunsen. La variation du taux de réaction avec la température est énorme. Par exemple, à la température de la pièce et à pression atmosphérique, l'oxygène et l'hydrogène en mélange stœchiométrique réagissent sur une période de plusieurs années. Si l'on augmente la température au dela de la température critique de 550 degrés Celsius alors le "mélange détonant" se met à réagir violemment avec une élévation de pression et température très forte. Le taux de la réaction est alors si élevé que les scientifiques du siècle dernier n'ont pas pu déterminer le détail de la cinétique chimique en jeu. On appelle température d'allumage la température en dessous de laquelle pratiquement rien ne se produit et au dessus de laquelle tout réagit d'un seul coup. La détermination des condition d'explosion revient a caractériser cette température à chaque pression donnée. Les expériences de Yu.B Chariton et Z. Valta ont mené N.N. Semenov à la théorie des réactions en chaine et de l'explosion thermique.

Si l'on se place dans la région température–pression d'explosion, on peut noter deux étapes bien marquées du phénomène d'explosion ; tout d'abord pendant un temps que l'on appelle temps d'allumage ('ignition time', 'induction period') il ne se passe rien de détectable au niveau de la température et des concentrations, puis d'un seul coup la réaction a lieu en un temps très court et s'arrete aussi dans un temps très court lorsque tout les réactants ont été consommés.

Nous mettons en évidence deux phénomènes physiques connus sous le nom de réaction en chaine et explosion thermique ; ces phénomènes rentrent dans le cadre des rèactions explosives et se prètent à une modélisation simple. Traités dans les parties I et II dans le cas d'un mélange homogène, adiabatique ou non, ces phénomènes sont repris en partie III dans le cas diffusif.

I. 2 Réactions en Chaine

I. 2. 1 Un Modèle

I. 2. 2 Application au Cas de l'Oxydation de l'Hydrogène

I. 3 Explosion Thermique, Cas Homogène

I. 3. 1 Cas Adiabatique, Profils, Temps d'Induction

I. 3. 2 Cas Non Adiabatique, Théorie Asymptotique de Semenov

I. 4 Explosion Thermique avec Diffusion

I. 4. 1 Frank Kamenestkii, Le Cas Monodimensionnel

I. 4. 2 Cas 2D

I. 5 Pour Aller un Peu Plus Loin

I. 5. 1 Lien entre les Theories

I. 5. 2 Principe du Maximum, Existence, Convergence

I. 5. 3 Recherche Actuelle, Influence de la Convection