

Cinétique de réduction des ions mercuriques Hg^{2+} : *Étude analytique et numérique*

par Jean BRION, Abdelkhaleq CHAKIR,
Dominique DAUMONT et Jacques MALICET
Laboratoire de Chimie Physique, UFR Sciences, B.P. 347,
51062 Reims Cedex

RÉSUMÉ

Diverses solutions analytiques sont apportées à la résolution d'un problème de cinétique chimique relatif à des réactions successives et concernant la réduction des ions mercurique. Leurs limites sont présentées par comparaison avec les résultats obtenus dans le traitement numérique direct du système différentiel.

L'intérêt de l'informatique, par son aptitude à traiter des problèmes où une solution analytique rigoureuse n'est pas possible, est ainsi mis en évidence. Toutefois, la vigilance avec laquelle les calculs doivent être menés, en particulier dans les approximations induites par les techniques numériques elles-mêmes, est soulignée.

1. INTRODUCTION

Il est désormais établi que l'usage de l'ordinateur est particulièrement bien adapté pour traiter de problèmes de simulation notamment dans le domaine de la cinétique chimique. Il permet d'une part, de valider les modèles approchés de systèmes complexes et d'autre part, d'étudier aisément le comportement de ces mêmes systèmes dans des conditions expérimentales variées.

Ce n'est donc pas, en premier lieu, pour illustrer une nouvelle fois cette utilisation de l'informatique en chimie que nous avons entrepris ce travail mais bien pour mettre à profit les ressources de l'ordinateur dans la résolution d'un problème de cinétique pour lequel les solutions jusqu'alors proposées ne nous paraissaient pas satisfaisantes.

Il concerne l'étude de réactions successives appliquées à la réduction d'un sel mercurique et correspond à une partie d'un problème de concours (ULM 1968).

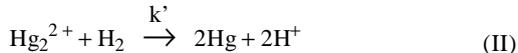
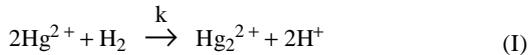
2. POSITION DU PROBLÈME

Nous reportons ici l'énoncé du problème tel qu'il a été proposé au concours et tel qu'on peut le retrouver dans la référence 1.

Réduction d'un sel mercurique

On étudie à 75°C sous une pression d'hydrogène de quatre atmosphères la réduction par l'hydrogène moléculaire d'une solution de perchlorate mercurique de concentration initiale $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

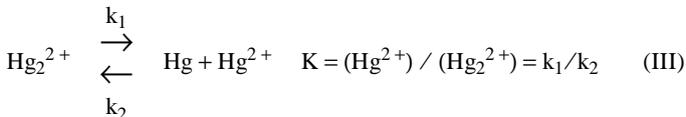
La réduction a lieu en deux étapes selon les réactions suivantes :



Chacune de ces réactions est du premier ordre par rapport à l'hydrogène et du premier ordre par rapport à l'ion correspondant mercurique ou mercurieux et on peut poser pour la vitesse de consommation de l'hydrogène (exprimée en $\text{mol.L}^{-1}.\text{mn}^{-1}$) :

$$v = k (\text{Hg}_2^{2+}) (\text{H}_2) + k' (\text{Hg}_2^{2+}) (\text{H}_2) \quad \text{avec } (\text{H}_2) = \alpha \cdot p\text{H}_2$$

Les ions mercuriques et mercurieux donnent lieu éventuellement à l'équilibre instantané :



avec : $K = 0,015$ à 75°C.

Montrer que le mercure métallique n'apparaît pas dès le début de la réduction et qu'il y a deux régimes différents pour la vitesse de réduction ; on exprimera dans chacun de ces régimes les relations liant les concentrations $x = (\text{Hg}_2^{2+})$ ou $y = (\text{Hg}_2^{2+})$, le temps t et les constantes k , k' et K ; on indiquera l'allure des courbes ainsi obtenues et l'on calculera le temps t_1 au bout duquel la concentration des ions mercurieux Hg_2^{2+} passe par un maximum en adoptant les valeurs suivantes pour les constantes de vitesse :

$$k = 9,7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1} ; \quad k' = 1,13 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1} ; \\ \alpha = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$$

Il s'agit donc de l'étude de la réduction des ions mercuriques en mercure, réduction qui s'effectue en deux étapes (I) et (II), donnant naissance intermédiairement à des ions mercurieux. Par ailleurs, les ions mercuriques et mercurieux sont susceptibles - en fonction de la présence ou non de mercure - de donner lieu à un équilibre instantané (III) (on notera respectivement (III) et (-III) les réactions directe et inverse) : en l'absence de données numériques sur les constantes de vitesse k_1 et k_2 , on considèrera que celles-ci sont très grandes devant k et k' . Dans les simulations numériques, nous avons pris arbitrairement $k_2 = 10^4$ et $k_1 = K \cdot k_2 = 150$.

3. ÉTUDE QUALITATIVE DU PHÉNOMÈNE

Si l'on ne s'intéresse qu'aux évolutions dans le temps de l'élément Hg sous ses 3 formes (mercure métallique, ion mercurieux, ion mercurique), initialement tout le mercure est sous forme d'ions mercuriques Hg^{2+} .

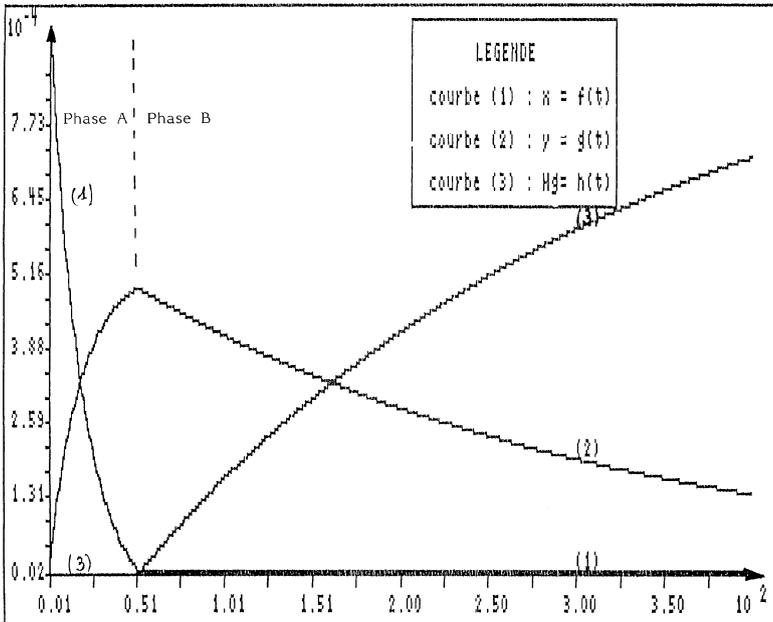


Figure 1 : résultats méthode 3 et résolution numérique du système différentiel.

Dans une première phase (phase A, figure 1), l'équilibre n'est pas réalisé en raison de l'absence de l'un des partenaires de cet équilibre (le mercure métallique Hg). En effet, au cours de cette phase caractérisée par $(\text{Hg}^{2+})/(\text{Hg}_2^{2+}) > K$, la vitesse de la réaction (-III) est supérieure à celle de la réaction (III) : $v_{(-III)} > v_{(III)}$.

Par conséquent :

- l'ion mercurieux Hg_2^{2+} produit dans la réaction (I) et disparaissant selon la réaction (II) sera immédiatement régénéré par la réaction (-III),
- symétriquement, le mercure métallique produit selon (II) disparaîtra instantanément selon (-III).

Enfin que ce soit par la réaction (I) ou par la réaction (-III), la quantité de Hg^{2+} décroîtra constamment au cours du temps.

En conclusion, cette période initiale sera caractérisée par :

- une décroissance de (Hg^{2+}) ,
- une augmentation de (Hg_2^{2+}) ,
- une quantité constamment nulle de Hg.

Cette première phase cessera dès lors que la concentration en (Hg^{2+}) aura suffisamment diminué et celle de (Hg_2^{2+}) augmenté pour que l'équilibre soit atteint ; à ce moment, on aura :

$$K = \frac{(\text{Hg}^{2+})}{(\text{Hg}_2^{2+})} \Rightarrow v_{(-III)} = v_{(III)}$$

La phase (B) débutera alors.

Au cours de cette phase, l'équilibre sera sans cesse établi bien que remis en cause à tout moment par des variations de (Hg_2^{2+}) (réactions (I) et (II)) et de (Hg^{2+}) (réaction (I)). Celles-ci seront telles qu'elles provoqueront un déplacement vers la droite de l'équilibre (réaction (III)) et par conséquent une augmentation régulière de la quantité de Hg métallique (réactions (II) et (III)).

Notons ici que ce comportement ne vaut que parce que l'équilibre (III) est «instantané» (c'est-à-dire k_1 et k_2 - fixés, rappelons-le arbitrairement à 150 et 10^4 dans nos simulations - «aussi grands que l'on veut» par rapport à k et k') : nous nous proposons d'étudier, ultérieurement,

ce type de schéma réactionnel dans d'autres situations où cette condition ne serait pas vérifiée.

4. ÉQUATIONS CINÉTIQUES

4.1. Phase A

a) *Équations de vitesse*

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe précédent, cette phase correspond à $(\text{Hg}^{2+})/(\text{Hg}_2^{2+}) > K$, soit avec les notations préconisées $\left((\text{Hg}^{2+}) = x, (\text{Hg}_2^{2+}) = y \right)$: $x/y > K$.

On peut écrire à la lumière de notre description qualitative et compte tenu du fait que (voir énoncé) les réactions (I) et (II) sont du premier ordre par rapport à H_2 et par rapport à l'ion mercurique ou mercureux correspondant :

$$\frac{dx}{dt} = -2kx(\text{H}_2) - 2k'y(\text{H}_2) \quad (1)$$

Le terme $-2k'y(\text{H}_2)$ correspond à la quantité d'ions Hg^{2+} disparaissant par la réaction (-III). Celle-ci est égale à la quantité d'atomes Hg formés selon (II).

$$\frac{dy}{dt} = \underset{\text{I}}{kx(\text{H}_2)} - \underset{\text{II}}{k'y(\text{H}_2)} + \underset{-\text{III}}{2k'y(\text{H}_2)} = kx(\text{H}_2) + k'y(\text{H}_2) \quad (2)$$

Des équations (1) et (2), on déduit :

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{2dy}{dt} \quad \text{soit } x = -2y + x_0 \quad (3)$$

avec au temps $t = 0$, $y = 0$ donc $x = x_0$.

b) *Équations de concentration*

L'équation (1) peut se réécrire :

$$\frac{dx}{dt} = -2k(\text{H}_2)x + (x - x_0)k'(\text{H}_2)$$

soit par le changement de variable $X = x - x_0$:

$$\frac{dX}{dt} = \beta X + \gamma \quad \text{avec} \quad \beta = (-2k + k') (H_2)$$

$$\text{et} \quad \gamma = -2k (H_2) x_0$$

La résolution de cette équation différentielle donne :

$$x = \frac{2kx_0}{-2k + k'} \left(1 - e^{(-2k + k') (H_2)t} \right) + x_0 \quad (4)$$

$$y = \frac{x_0 - x}{2} = \frac{kx_0}{2k - k'} \left(1 - e^{(-2k + k') (H_2)t} \right) \quad (4')$$

c) Calcul du temps t_1 et des concentrations x_1 et y_1 en fin de phase (A)

Le temps t_1 correspond à $x/y = K$: la diminution de x et l'augmentation de y selon le processus A sont telles qu'au temps t_1 l'équilibre (III) est établi et permet le démarrage du processus (B).

En s'appuyant sur (3), on a alors :

$$x_1 = \frac{Kx_0}{2 + K}$$

Soit $x_1 \approx 7.10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $y_1 \approx 5.10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'expression de x_1 introduite dans (4) permet de déduire* :

$$t_1 = \frac{1}{(-2k + k') (H_2)} \text{Ln} \frac{kK + k'}{k(2 + K)} = \frac{1}{(2k - k') (H_2)} \text{Ln} \frac{2 + K}{K + \frac{k'}{k}} \quad (5)$$

* Il est intéressant de rapprocher notre expression (5) de celle proposée par P. MORLAËS et J.C. MORLAËS [1] :

$$t_1 = \frac{1}{2k (H_2)} \text{Ln} \frac{2 + k}{K} \quad (5')$$

On note que si l'approximation $2k - k' \approx 2k$ est justifiée ($k' < k$), l'approximation $K + k'/k \approx K$ est incorrecte ($K = 0,015$; $k'/k = 0,1165$) et donne pour t_1 une valeur trop forte $t_1 = 86,5 \text{ min}$.

L'application numérique avec les données précisées dans l'énoncé donne :

$$t_1 = 51,16 \text{ min}^*$$

4.2. Phase B

a) Équations de vitesse

Au cours de cette phase, l'équilibre (III) est à considérer ; il s'en suit que :

$$\frac{dx}{dt} = -2kx(H_2) + k_1y - k_2x \quad (6)$$

$$\frac{dy}{dt} = kx(H_2) - k'y(H_2) - k_1y + k_2x \quad (7)$$

On peut dire qu'à tout moment, l'état d'équilibre est «quasi atteint» :

$$x \approx Ky \text{ où } K = \frac{k_1}{k_2} \text{ soit } k_2x \approx k_1y$$

Posons donc :

$$x = x_e \text{ et } y = y_e + \delta y$$

l'indice e faisant référence à des grandeurs vérifiant l'équilibre (III) :

$$x_e/y_e = K \text{ soit } k_2x_e = k_1y_e$$

(x,y) représentant le couple de valeurs expérimentales s'écartant du couple à l'équilibre ($x = x_e, y_e$) de la quantité δy . (Notons que l'on aurait pu aussi bien écrire : $x = x_e^* + \delta x^*$ et $y = y_e^*$, comparant ainsi les valeurs expérimentales (x,y) à des valeurs vérifiant l'équilibre x_e^* et y_e^* , (avec $y = y_e^*$)) :

Selon le choix d'écriture que nous avons fait, nous aurons donc :

au temps t :	$x = x_e$	et	$y = y_e + \delta y$
au temps t + dt :	$x' = x'_e$		$y' = y'_e + \delta y'$
soit :	$x' - x = x'_e - x_e$		$y' - y = y'_e - y_e + \delta y' - \delta y$
	$dx = dx_e$		$dy = dy_e + d(\delta y) \approx dy_e$

Alors (6) et (7) s'écrivent :

$$\frac{dx_e}{dt} = -2kx_e (H_2) + k_1 y_e - k_2 x_e + k_1 \delta y = -2kx_e (H_2) + k_1 \delta y \quad (6')$$

$$\begin{aligned} \frac{dy_e}{dt} &= kx_e (H_2) - k'y_e (H_2) - k_1 y_e + k_2 x_e - (k' (H_2) + k_1) \delta y \\ &= kx_e (H_2) - k'y_e (H_2) - (k' (H_2) + k_1) \delta y \end{aligned} \quad (7')$$

b) Résolution approchée

α) Approximations

Ce problème doit être traité avec prudence : en effet, si δy est faible, k_1 est «aussi grand que l'on veut» et il n'y a pas lieu de négliger le terme $k_1 \delta y$ dans les relations (6') et (7').

Le faire (Méthode 1), reviendrait, sur le plan de la cinétique chimique, à ignorer le rôle de «régulateur permanent» de l'équilibre «instantané» (III) et à ne considérer qu'un système réduit aux étapes (I) et (II)* et aboutirait à des résultats incorrects sur x , y et Hg (tableau 1) :

$$x = x_e = 1,35 \cdot 10^{-4} e^{-2k (H_2)t} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} y = y_e &= \frac{1,35 \cdot 10^{-4} k}{k' - 2k} e^{-2k (H_2)t} + 5,92 \cdot 10^{-4} e^{-k' (H_2)t} \\ &\approx 5,92 \cdot 10^{-4} e^{-k' (H_2)t} \end{aligned} \quad (8')$$

(constantes d'intégration déterminées au temps $t_1 = 51,16$ mn).

Par contre (Méthode 2), si l'on ajoute (6') + (7') on obtient :

$$\frac{dx_e}{dt} + \frac{dy_e}{dt} = -kx_e (H_2) - k'y_e (H_2) - k' (H_2) \delta y \quad (6' + 7')$$

* En outre, la simplification des équations (6') et (7') basée sur la relation $x_e / y_e = K \Rightarrow dx_e / dt = K \cdot dy_e / dt$ conduirait à :
 $-2kx_e (H_2) = K (kx_e (H_2) - k'y_e (H_2))$
 $\Rightarrow K = (k'/k) - 2$ ce qui n'est manifestement pas vérifié.

		PHASE A					
t		0	10	20	30	40	50
Enfilière III redijgig Méthode 1	X	10^{-3}	$5,6.10^{-4}$	$3,02.10^{-4}$	$1,52.10^{-4}$	$0,631.10^{-4}$	$0,113.10^{-4}$
	Y	0	$2,2.10^{-4}$	$3,49.10^{-4}$	$4,24.10^{-4}$	$4,68.10^{-4}$	$4,94.10^{-4}$
	Hg	0	0	0	0	0	0
	X/Y	∞	2,546	0,867	0,357	0,135	0,023
	Masse	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	$0,999.10^{-3}$	$0,099.10^{-3}$
Approximations sans Méthode 2	X		Idem				
	Y						
	Hg						
	X/Y						
	Masse						
Système différentiel et Méthode 3	X		Idem				
	Y						
	Hg						
	X/Y						
	Masse						

PHASE B							
60	70	80	90	100	200	300	400
$4,51.10^{-6}$	$2,56.10^{-6}$	$1,45.10^{-6}$	$8,25.10^{-7}$	$4,68.10^{-7}$	$1,62.10^{-9}$	$5,62.10^{-12}$	$1,95.10^{-14}$
$4,83.10^{-4}$	$4,69.10^{-4}$	$4,54.10^{-4}$	$4,40.10^{-4}$	$4,26.10^{-4}$	$3,06.10^{-4}$	$2,20.10^{-4}$	$1,58.10^{-4}$
$2,79.10^{-5}$	$5,94.10^{-5}$	$9,00.10^{-5}$	$1,19.10^{-4}$	$1,48.10^{-4}$	$3,88.10^{-4}$	$5,60.10^{-4}$	$6,83.10^{-4}$
$9,3.10^{-3}$	$5,5.10^{-3}$	$3,2.10^{-3}$	$1,9.10^{-3}$	$1,1.10^{-3}$	$5,3.10^{-6}$	$2,6.10^{-8}$	$1,2.10^{-10}$
$0,998.10^{-3}$	1.10^{-3}	$0,999.10^{-3}$	1.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}	$0,999.10^{-3}$
$7,20.10^{-6}$	$6,94.10^{-6}$	$6,69.10^{-6}$	$6,45.10^{-6}$	$6,22.10^{-6}$	$4,31.10^{-6}$	$2,99.10^{-6}$	$2,07.10^{-6}$
$4,80.10^{-4}$	$4,63.10^{-4}$	$4,46.10^{-4}$	$4,30.10^{-4}$	$4,15.10^{-4}$	$2,87.10^{-4}$	$1,99.10^{-4}$	$1,38.10^{-4}$
$2,85.10^{-5}$	$5,96.10^{-5}$	$8,96.10^{-5}$	$1,18.10^{-4}$	$1,46.10^{-4}$	$3,75.10^{-4}$	$5,34.10^{-4}$	$6,44.10^{-4}$
0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
$0,996.10^{-3}$	$0,996.10^{-3}$	$0,988.10^{-3}$	$0,984.10^{-3}$	$0,982.10^{-4}$	$0,953.10^{-3}$	$0,935.10^{-3}$	$0,922.10^{-3}$
$7,20.10^{-6}$	$6,94.10^{-6}$	$6,69.10^{-6}$	$6,45.10^{-6}$	$6,22.10^{-6}$	$4,31.10^{-6}$	$2,99.10^{-6}$	$2,07.10^{-6}$
$4,80.10^{-4}$	$4,63.10^{-4}$	$4,46.10^{-4}$	$4,30.10^{-4}$	$4,15.10^{-4}$	$2,87.10^{-4}$	$1,99.10^{-4}$	$1,38.10^{-4}$
$3,24.10^{-5}$	$6,72.10^{-5}$	$1,01.10^{-4}$	$1,33.10^{-4}$	$1,64.10^{-4}$	$4,21.10^{-4}$	$5,99.10^{-4}$	$7,22.10^{-4}$
0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
1.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}	$0,999.10^{-3}$	1.10^{-3}	$0,999.10^{-3}$	1.10^{-3}	1.10^{-3}

Tableau 1 : Résultats des diverses simulations numériques.

Cette fois, il est légitime de négliger le terme $k' (H_2)\delta y$ devant $k' y_e (H_2)$:

$$\frac{k' (H_2) \delta y}{k' y_e (H_2)} = \frac{\delta y}{y_e} = \frac{y - y_e}{y_e} \approx 0$$

δy apparaît comme un terme d'écart à l'équilibre quasi atteint. On peut donc écrire :

$$\frac{dy_e}{dt} (1 + K) = - (kK + k') (H_2) y_e$$

d'où un calcul correct des concentrations x et y .

β) Expression des concentrations x et y

L'intégration donne :

$$y \approx y_e = 5,99 \cdot 10^{-4} e^{-\frac{kK+k'}{1+K} (H_2)t} \quad (9)$$

et :

$$x \approx x_e = Ky_e = 5,99 \cdot 10^{-4} K e^{-\frac{kK+k'}{1+K} (H_2)t} \quad (9')$$

(constante d'intégration déterminée au temps $t_1 = 51,16$ mn).

Si l'on remarque (tableau 1) que les concentrations x sont environ 100 fois plus faibles que les concentrations y , l'erreur commise dans la méthode 1 sera donc beaucoup plus sensible sur x que sur y .

γ) Variation de la quantité de mercure métallique

Si l'on considère que la réduction s'effectue dans un litre de solution pour pouvoir confondre quantités et concentrations, alors dans la phase B le mercure métallique produit suit la loi :

$$\frac{dHg}{dt} = 2k' y (H_2) + k_1 y - k_2 x \quad (10)$$

Ici, utiliser les formes approchées de x et y revient à négliger le terme $k_1 y - k_2 x = k_1 \delta y$, ce qui, comme nous l'avons remarqué précédemment,

n'est pas valable. Toutefois, avec ce mode de calcul, nous n'avons pas possibilité d'y échapper et trouvons :

$$\begin{aligned} \text{Hg}_{\text{mol}} &= -1,185 \cdot 10^{-3} e^{-3,30 \cdot 10^3 t} + 1 \cdot 10^{-3} && \text{méthode 1} \\ &= -1,077 \cdot 10^{-3} e^{-3,67 \cdot 10^3 t} + 8,93 \cdot 10^{-4} && \text{méthode 2} \end{aligned} \quad (11)$$

(constante d'intégration déterminée au temps t_1 où $\text{Hg} = 0$).

Pour remédier à cette insuffisance dans le calcul de la quantité de Hg métallique, nous avons développé une autre approche qui ne nécessite aucune approximation.

c) *Résolution exacte (Méthode 3)*

La dérivation de l'équation (6) donne :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -2k(\text{H}_2) \frac{dx}{dt} - k_2 \frac{dx}{dt} + k_1 \frac{dy}{dt} \quad (12)$$

qui compte tenu de (6) et (7) peut se réécrire :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + B \frac{dx}{dt} + Cx = 0 \quad (12')$$

$$\begin{aligned} \text{avec} \quad B &= (2k + k') (\text{H}_2) + k_1 + k_2 \\ C &= (\text{H}_2) [k_1 k + k'(2k (\text{H}_2) + k_2)] \end{aligned}$$

La résolution de ce type d'équation différentielle conduit à 3 types de solutions possibles selon le signe du discriminant Δ de l'équation caractéristique associée : $r^2 + Br + C = 0$. Ici ($\Delta > 0$) nous ne retiendrons que la solution qui nous intéresse, à savoir :

$$x = C_1 e^{r_1 t} + C_2 e^{r_2 t} \quad (13)$$

C_1 et C_2 : constantes d'intégration ; r_1 et r_2 racines (réelles) de l'équation caractéristique.

L'expression de y tirée de l'équation (6) :

$$y = \frac{1}{k_1} \left[\frac{dx}{dt} + x(2k (\text{H}_2) + k_2) \right]$$

donne :

$$y = \frac{1}{k_1} \left[C_1 e^{r_1 t} (r_1 + 2k(\text{H}_2) + k_2) + C_2 e^{r_2 t} (r_2 + 2k(\text{H}_2) + k_2) \right] \quad (14)$$

Le calcul exact de la quantité de Hg produite est possible à partir de l'équation (10) qui compte tenu de (13) et (14) s'écrit :

$$\frac{d\text{Hg}}{dt} = D e^{r_1 t} + E e^{r_2 t}$$

avec :

$$D = C_1 \left[\frac{(2k'(\text{H}_2) + k_1)(r_1 + 2k(\text{H}_2) + k_2)}{k_1} - k_2 \right]$$

$$E = C_2 \left[\frac{(2k'(\text{H}_2) + k_1)(r_2 + 2k(\text{H}_2) + k_2)}{k_1} - k_2 \right]$$

soit :

$$\text{Hg} = \frac{D}{r_1} e^{r_1 t} + \frac{E}{r_2} e^{r_2 t} + F \quad (15)$$

α) Application numérique

Dans le cadre du problème traité (équilibre (III) «instantané» : k_1 et $k_2 \rightarrow \infty$) et compte tenu des diverses valeurs numériques, on peut voir que :

$$B \approx 1,015 k_2 \rightarrow \infty$$

$$C \approx 3,724 \cdot 10^{-3} k_2 \rightarrow \infty$$

$$r_1 \approx -3,669 \cdot 10^{-3}$$

$$r_2 \approx -1,015 k_2 \rightarrow -\infty$$

Cette dernière valeur entraîne que les équations (13), (14) et (15) se réduisent à un seul terme exponentiel ((13) et (14)) plus éventuellement une constante (15) :

$$x = -0,90 \cdot 10^{-5} e^{-3,669 \cdot 10^{-3} t} \quad (16)$$

$$y = -5,99 \cdot 10^{-4} e^{-3,669 \cdot 10^{-3} t} \quad (17)$$

On peut voir que :

– l'expression $y \approx \frac{C_1 e^{r_1 t}}{K} = \frac{x}{K}$ vérifie pratiquement l'équilibre (III) et donne donc des résultats très voisins de ceux trouvés par la méthode approchée,

– par contre, l'expression trouvée pour Hg diffère sensiblement de l'expression (11) :

$$\text{Hg} = -1,207 \cdot 10^{-3} e^{-3,669 \cdot 10^{-3} t} + 1.10^{-3} \quad (18)$$

(au temps t_1 : Hg = 0).

Remarques

1) Sur le plan analytique, le calcul exact conduit à l'expression :

$$\text{Hg} = E e^{r_1 t} + F$$

avec :

$$E = \frac{D}{r_1} = -\frac{x_1}{e^{r_1 t_1}} \cdot \frac{K+2}{K}$$

$$F = x_1 \frac{K+2}{K}$$

alors que la méthode approchée donne une expression analogue, mais avec :

$$E = -\frac{2k' x_1 (1+K)}{e^{r_1 t_1} K (kK + k')} \quad \text{et} \quad F = -\frac{2k' x_1 (1+K)}{K (kK + k')}$$

2) On peut s'assurer de la validité des expressions analytiques précédentes (16), (17), (18) en montrant que celles-ci vérifient exactement la loi de conservation de la matière qui dans notre cas peut se mettre sous la forme :

$$x_0 = x + 2y + \text{Hg}$$

$$x_0 = (0,90 \cdot 10^{-5} + 2,59,9 - 120,7) 10^{-5} e^{-3,669 \cdot 10^{-3} t} + 1.10^{-3}$$

$$x_0 = 0 \cdot e^{-3,669 \cdot 10^{-3} t} + 1.10^{-3} = 10^{-3} \text{ quel que soit } t.$$

La valeur trouvée (1.10^{-3}) indépendante du temps est donc bien toujours égale à la valeur 1.10^{-3} de la concentration initiale x_0 .

Nous aurions pu par ailleurs mettre à profit cette loi pour déterminer la quantité de Hg qui posait problème dans la méthode approchée précédente (méthode 2).

5. TRAITEMENT INFORMATIQUE

Le programme écrit en Turbo Pascal comporte 2 parties rédigées sous forme de procédures appelées successivement par le programme principal :

1) **La procédure «cinétique»** : elle effectue les divers calculs selon les modèles décrits précédemment et stocke dans divers tableaux (un par courbe à tracer) les concentrations ou quantités en Hg^{2+} , Hg_2^{2+} et Hg au cours du temps.

2) **La procédure «graphique»** : elle utilise les données stockées préalablement dans les tableaux et exploite les ressources de Turbo Graphix Toolbox* pour obtenir les divers tracés inclus dans cet article (tracés des courbes, des axes, calcul automatique d'échelles, légendes, etc...).

Nous ne détaillerons que quelques points de la procédure cinétique qui méritent une attention particulière**.

5.1. Généralités

Nous travaillons sur les systèmes différentiels (1), (2) avec $\text{Hg} = 0$ (phase A) et (6), (7), (10) (phase B), le passage phase (A) \rightarrow phase (B) s'effectuant pour $k_1y - k_2x < 0$.

Nous avons choisi un pas d'étude $dt = 0,1$ min. et conservé les résultats à chaque minute pour les tracés ultérieurs. Nous avons effectué l'étude entre $t = 0$ et 400 min.

La méthode d'Euler a été retenue comme méthode de résolution des équations différentielles, par simplicité, car elle ne requiert que la connaissance des valeurs initiales des concentrations.

La précision sur la détermination du temps t_1 de changement de phase (A \rightarrow B) est de 0,1 min. car nous n'avons pas jugé utile de remettre en cause le régime choisi (A ou B) dans l'intervalle de temps t et $t + dt$ qui encadre la valeur précise (calculée précédemment) de t_1 .

La procédure «cinétique» primitivement conçue pour le traitement différentiel a été ensuite adaptée pour exploiter successivement les

* Marque déposée de Borland International.

** Listings ou disquette (indiquer le format désiré) disponibles sur demande)

divers modèles analytiques (méthodes 1, 2 et 3) que nous avons présentés dans le paragraphe 4.

5.2. Remarques : sur la Méthode d'Euler

Nous avons reporté en Annexe le détail de son application. Il est toutefois important de noter ici que dans le cadre du problème étudié, cette application nécessite un traitement «couplé» des équations différentielles conduisant aux concentrations x et y en fonction du temps.

6. RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

Les résultats ont été regroupés dans le tableau 1 et illustrés sur les figures 1 et 2. En particulier, nous avons représenté sur la figure 1 les résultats en tous points comparables concernant le traitement simulé sur les équations différentielles et les résultats issus du calcul sans approximation (méthode 3). Ceci montre la justesse de ces 2 démarches.

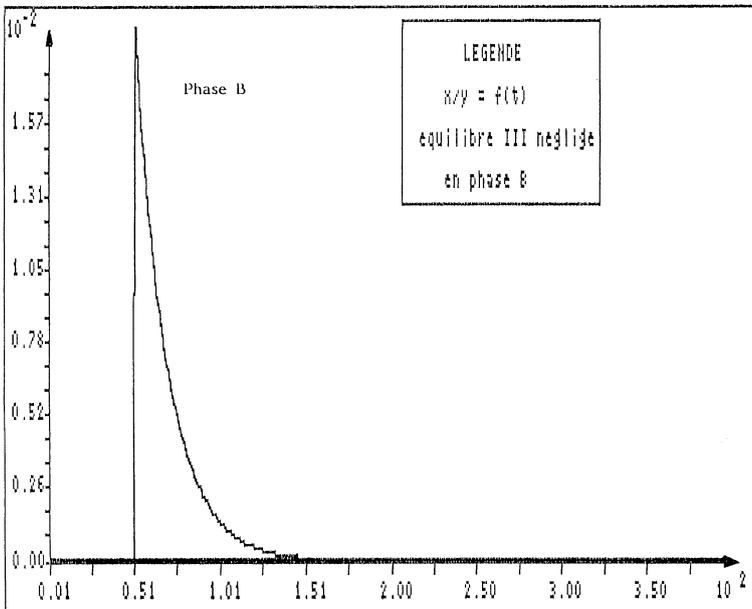


Figure 2 : Évolution de $K_{\text{apparent}} = x/y$ dans la phase B (méthode 1).

Par ailleurs si les résultats obtenus par les formules approchées peuvent se révéler excellents dans le calcul de telle ou telle concentration :

- méthode 1 : (Hg_2^{2+}),
- méthode 2 : (Hg^{2+}) et (Hg_2^{2+}),

ils apparaissent insuffisamment précis dans les autres cas :

- méthode 1 : (Hg^{2+}), Hg conduisant à une constante d'équilibre, «K apparent», incorrecte (figure 2),
- méthode 2 : Hg, conservation de la matière non vérifiée (tableau 1).

Les limites de ce type de calcul sont ainsi mises en évidence.

Le travail présenté dans cet article, montre aussi, à travers un problème particulier, la complémentarité que peut apporter sur le plan de la compréhension d'un phénomène chimique la simulation numérique et le traitement analytique.

L'intérêt du traitement numérique apparaît évident. La technique développée permet en effet par sa souplesse et sa généralité de s'adapter à de nombreux cas, et de donner des résultats exacts même là où le traitement analytique rigoureux ne serait pas possible. C'est ce que nous nous proposons de faire en élargissant le problème traité ici au cas où les conditions d'équilibre «instantané» ne sont pas vérifiées.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. MORLAËS et J.C. MORLAËS - Cinétique chimique et structure de la matière (Exercices Vuibert).
- [2] K.J. JOHNSON (Dekker Inc) - Numerical Methods in Chemistry, 1980.
- [3] A.R. MILLER - Programmes Pascal pour Scientifiques et Ingénieurs (Sybex), 1982.

Annexe

Sur la méthode d'Euler

Son principe est bien connu [2, 3]. Il repose sur l'utilisation de la fonction dérivée d'une fonction $x(t)$: $dx/dt = f(t)$.

Connaissant la valeur x_0 de x au temps t_0 , il est possible de calculer x à des intervalles de temps dt fixés arbitrairement. Ce calcul au temps $t + dt$ sera d'autant meilleur que l'intervalle de temps dt aura été découpé en tranches dt/i plus petites. Dans la pratique, le calcul est effectué pour $i = 1, 2, 4, \dots, i_{\text{convergence}}$ tranches de durée dt/i et est interrompu lorsque la convergence est obtenue, à une tolérance près (fixée arbitrairement ici à $\Delta x/x = 10^{-4}$) entre les deux étapes successives $i_{\text{convergence}}/2$ et $i_{\text{convergence}}$.

Toutefois, dans le problème traité ici, 2 difficultés apparaissent et nécessitent un examen attentif :

1) Dans notre cas, les équations différentielles (1), (2) et (6), (7) faisant apparaître à la fois les fonctions du temps doivent être traitées simultanément.

En effet, à chaque phase k ($k = 1, 2, 3, \dots, i/2, \dots, i_{\text{convergence}}/2$) du processus itératif répété i fois ($i = 1, 2, 4, \dots, i_{\text{convergence}}$), la connaissance des concentrations x et y atteintes à la phase $k - 1$ précédente est requise, ce qui implique la mise en place de l'algorithme détaillé dans le (tableau 2).

2) Dans la phase B, le traitement numérique ne peut être simplement mené sur les formules (6), (7) et (10). En effet, si l'on considère, par exemple, la concentration x en Hg^{2+} :

$$\frac{dx}{dt} = -2kx(\text{H}_2) + k_1y - k_2x$$

compte tenu des valeurs élevées de k_1 et k_2 (respectivement 150 et 1.10^{+4} choisies arbitrairement pour satisfaire à l'énoncé : «équilibre instantané»), l'application directe de cette formule impliquerait une connaissance particulièrement précise des grandeurs x et y au départ de chaque intervalle de temps dt car ces valeurs ne sont pas remises en cause dans le processus de convergence. Ceci impose en particulier de

Cas d'une seule fonction

	Nombre d'étapes i	Phase k =
$x_{t+dt} = x_t + f(t) dt$	} 1 étape	1
$x_{t+dt} = x_t + f(t) \frac{dt}{2} + f(t+\frac{dt}{2}) \frac{dt}{2}$	} 2 étapes	2
$= x_{t+\frac{dt}{2}} + f(t+\frac{dt}{2}) \frac{dt}{2}$		
$x_{t+dt} = x_t + f(t) \frac{dt}{i} + \dots + f(t+(i-1)\frac{dt}{i}) \frac{dt}{i}$	} i étapes	i/2
$= x_{t+\frac{dt}{i}} + \dots + f(t+(i-1)\frac{dt}{i}) \frac{dt}{i}$		
$= x_{t+(i-1)\frac{dt}{i}} + f(t+(i-1)\frac{dt}{i}) \frac{dt}{i}$		
$x_{t+dt} = \dots$	} i convergence	i convergence /2

Cas de 2 fonctions couplées

	Nombre d'étapes i =	Phase k =
$x_{t+dt} = x_t + f(x_t, y_t) dt$	} 1 étape	1
$y_{t+dt} = y_t + g(x_t, y_t) dt$		
1ère étape	} 2 étapes	2
$x_{t+dt} = x_t + f(x_t, y_t) \frac{dt}{2}$		
2ème étape		
$y_{t+dt} = y_t + g(x_t, y_t) \frac{dt}{2}$		
$x_{t+\frac{dt}{2}} + f(x_{t+\frac{dt}{2}}, y_{t+\frac{dt}{2}}) \frac{dt}{2}$		
$x_{t+\frac{dt}{2}} + f(x_{t+\frac{dt}{2}}, y_{t+\frac{dt}{2}}) \frac{dt}{2}$		
$y_{t+\frac{dt}{2}} + g(x_{t+\frac{dt}{2}}, y_{t+\frac{dt}{2}}) \frac{dt}{2}$		
$y_{t+\frac{dt}{2}} + g(x_{t+\frac{dt}{2}}, y_{t+\frac{dt}{2}}) \frac{dt}{2}$		

Temps	t	$t + \frac{dt}{i}$	
		1 ^{er} temps	2 ^{ème} temps
Concentrations	$x_{\text{équilibre}} = (x_e)$	$x_{\text{provisoire}} = (x_p) = x_e - 2kx_e (H_2) \frac{dt}{i}$	$x'_e = x_p - \delta$
	$y_{\text{équilibre}} = (y_e)$	$y_{\text{provisoire}} = (y_p) = y_e + [kx_e (H_2) - k'y_e (H_2)] \frac{dt}{i}$	$y'_e = y_p - \delta$
	$Hg_{\text{équilibre}} = (Hg_e)$	$Hg_{\text{provisoire}} = (Hg_p) = Hg_e + 2k'y_e (H_2) \frac{dt}{i}$	$Hg'_e = Hg_p - \delta$

Tableau 3 : Traitement des termes correctifs dans les équations cinétiques.

Le premier temps ne prend en compte que les réaction (I) et (II) ; le terme δ provient du déplacement de l'équilibre (III), sans présumer de son sens (δ positif ou négatif) mais tel que : variation de concentration de $Hg^{2+} = -$ variation de concentration de $Hg_2^{+2} =$ variation de quantité de Hg (sur la base d'un litre de solution).

Le terme δ se calcule aisément par la relation :

$$\frac{x'_e}{y'_e} = \frac{x_p - \delta}{y_p - \delta} = K \quad \delta = \frac{x_p - Ky_p}{1 + K}$$

où à chaque étape dt/i , x_p et y_p sont d'abord calculés. Ainsi, plus le nombre d'étapes i augmente, plus on simule un comportement proche de la réalité.