

(Public2015-B1)

Résumé : On se propose ici de formaliser et de déterminer numériquement dans quelques exemples la composition chimique d'un mélange de gaz à pression et température données.

Mots clefs : Systèmes non-linéaires. Optimisation sous contraintes. Méthode de Newton.

- *Il est rappelé que le jury n'exige pas une compréhension exhaustive du texte. Vous êtes laissé(e) libre d'organiser votre discussion comme vous l'entendez. Des suggestions de développement, largement indépendantes les unes des autres, vous sont proposées en fin de texte. Vous n'êtes pas tenu(e) de les suivre. Il vous est conseillé de mettre en lumière vos connaissances à partir du fil conducteur constitué par le texte. Le jury appréciera que la discussion soit accompagnée d'exemples traités sur ordinateur.*

1. Modélisation

Après réaction chimique, un mélange de différents gaz à température T et pression p fixées peut se trouver à l'équilibre thermodynamique. On suppose que ce mélange est composé de n_s espèces chimiques contenant au total n_e types d'atomes différents, que l'on nomme les éléments.

Une mole de l'espèce k est la quantité de matière correspondant à un nombre de molécules de cette espèce égal au nombre d'Avogadro. On note N_k le nombre de moles de l'espèce k , ce que l'on écrit sous forme vectorielle $\mathbf{N} = {}^t(N_1 \ N_2 \ \dots \ N_{n_s}) \in \mathbb{R}^{n_s}$.

Le nombre total de moles de toutes les espèces est noté $N = \sum_{k=1}^{n_s} N_k$ et le vecteur des fractions molaires est $\mathbf{X} = \mathbf{N} / N$, dont la k -ième composante X_k est la fraction molaire de l'espèce k . À l'équilibre chimique, les N_k (et donc N et les X_k) sont inconnues.

Le nombre d'atomes de l'élément numéro j dans une molécule de l'espèce k sera noté E_{kj} . On appelle la matrice $\mathbf{E} = (E_{kj})$ la matrice des éléments. C'est une matrice réelle $n_s \times n_e$. Les éléments de cette matrice sont des entiers positifs ou nuls donnés. Chaque ligne et chaque colonne de \mathbf{E} admet au moins un élément non nul.

Le nombre de moles d'atome j dans le mélange est noté

$$(1) \quad N_j^e = \sum_{k=1}^{n_s} E_{kj} N_k.$$

On regroupe également ces valeurs en un vecteur $\mathbf{N}^e \in \mathbb{R}^{n_e}$.

On considère un système fermé, donc le nombre de moles de chaque type d'atomes se conserve au cours de la réaction. Ceci signifie que le vecteur \mathbf{N}^e est une donnée du problème.

Le nombre d'atomes dans une molécule k est noté

$$(2) \quad a_k = \sum_{j=1}^{n_e} E_{kj},$$

et le nombre total de moles d'atomes dans le mélange est le produit

$$(3) \quad N^a = {}^t \mathbf{a} \mathbf{N}$$

où $\mathbf{a} = {}^t(a_1 \ a_2 \ \dots \ a_{n_s})$ est le vecteur des atomes par espèce (\mathbf{a} est donné).

Le vecteur des nombres de moles \mathbf{N} est donc soumis à n_e contraintes d'égalité, linéaires, indépendantes si l'on fait l'hypothèse que la matrice \mathbf{E} est de rang n_e et qui s'écrivent

$$(4) \quad {}^t \mathbf{E} \mathbf{N} = \mathbf{N}^e$$

avec \mathbf{N}^e le vecteur de longueur n_e des nombres de moles de chaque type d'atomes (cf. équation (1)). On notera que $\mathbf{N}^e = {}^t \mathbf{E} \mathbf{N}^0$, où \mathbf{N}^0 désigne la composition initiale.

Par exemple, un mélange hydrogène/oxygène/eau est constitué de trois espèces : H_2 , O_2 et H_2O , elles-mêmes constituées des deux types d'atomes H et O (les éléments), respectivement numérotés dans cet ordre. La conservation des nombres de moles des deux éléments O et H fournit les deux contraintes $2N_1 + 2N_3 = N_1^e$ et $2N_2 + N_3 = N_2^e$. La matrice \mathbf{E} s'écrit $\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$. Le vecteur des atomes vaut $\mathbf{a} = {}^t(2 \ 2 \ 3)$.

À p et T fixées, une composition chimique d'équilibre, c'est-à-dire le vecteur \mathbf{N} que l'on cherche à déterminer, est celle qui réalise un minimum d'une fonction G (appelée enthalpie libre ou énergie de Gibbs), sous les contraintes (4). Ici, G peut s'expliciter selon

$$(5) \quad G(\mathbf{N}) = \sum_{k=1}^{n_s} N_k (g_k + \ln X_k) = \sum_{k=1}^{n_s} N_k \left(g_k + \ln N_k - \ln \left[\sum_{j=1}^{n_s} N_j \right] \right),$$

où g_k est une constante à p et T fixées appelée enthalpie libre molaire de l'espèce k .

2. Existence et unicité de la solution

2.1. Région de faisabilité

Dans cette section, nous allons trouver des bornes supérieures et inférieures sur les nombres de moles N_k et identifier la région de faisabilité qui correspond à des compositions réalisables sous les contraintes (4). Les nombres de moles N_k ne peuvent pas être négatifs et donc $N_k \geq 0$. En outre, en supposant que tous les atomes d'un élément j se retrouvent sous la forme d'une espèce k , on obtient une borne supérieure pour N_k , notée N_k^{sup} , qui dépend des nombres d'atomes introduits au départ, selon

$$(6) \quad N_k^{\text{sup}} = \min_j (N_j^e / E_{kj}).$$

Ceci nous conduit au lemme 1.

Lemme 1. *Sous les contraintes (4), les nombres de moles N_k de chaque espèce sont bornés par $0 \leq N_k \leq N_k^{\text{sup}}$.*

Une matrice de contrainte \mathbf{E} et un vecteur de contrainte \mathbf{N}^e étant donnés, la région de faisabilité \mathcal{F} est définie selon

$$(7) \quad \mathcal{F} = \{\mathbf{N} \in \mathcal{S} / 0 \leq N_k \leq N_k^{sup} \text{ pour } k = 1, \dots, n_s\} \quad \text{avec } \mathcal{S} = \{\mathbf{N} \in \mathbb{R}^{n_s} / {}^t\mathbf{E}\mathbf{N} = \mathbf{N}^e\}.$$

L'ensemble \mathcal{S} est un sous-espace affine de \mathbb{R}^{n_s} appelé *espace de faisabilité* (affine). On note $\overset{\circ}{\mathcal{F}}$ l'intérieur de \mathcal{F} et $\partial\mathcal{F}$ sa frontière pour la topologie induite sur \mathcal{S} . On dira que \mathcal{F} est une *région de faisabilité propre* si $\overset{\circ}{\mathcal{F}}$ est non vide. Si cette dernière condition est satisfaite, on dira que \mathbf{N}^e est un *vecteur de contrainte propre*.

Notons que si tous les N_k sont strictement positifs, $\mathbf{N}^e = {}^t\mathbf{E}\mathbf{N}$ est un vecteur de contrainte propre. Nous ne nous intéressons ici qu'aux cas où le vecteur \mathbf{N}^e est un vecteur de contrainte propre, de telle sorte que \mathcal{F} soit une région de faisabilité propre.

La différence $\Delta\mathbf{N} = \mathbf{N} - \mathbf{N}'$ entre deux points quelconques \mathbf{N} et \mathbf{N}' de \mathcal{S} définit un vecteur (dit vecteur incrément faisable) qui appartient au noyau de ${}^t\mathbf{E}$. D'après la relation (3), ce vecteur $\Delta\mathbf{N}$ est orthogonal au vecteur des atomes \mathbf{a} défini par les relations (2). Comme toutes les composantes de \mathbf{a} sont strictement positives, on en déduit le lemme

Lemme 2. *Un vecteur incrément faisable $\Delta\mathbf{N}$ non nul admet des composantes positives et des composantes négatives.*

2.2. Existence et unicité

Nous allons supposer, pour simplifier, que tous les éléments sont concernés par la réaction chimique, c'est-à-dire qu'il n'existe pas d'espèce neutre, ne participant pas à la réaction chimique.

Théorème 1. *Étant donnés une matrice de contraintes \mathbf{E} et un vecteur de contrainte propre \mathbf{N}^e , alors il existe une unique composition d'équilibre \mathbf{N}^{CE} , située à l'intérieur de la région de faisabilité.*

Comme \mathcal{F} est compact et que G est prolongeable par continuité sur \mathcal{F} , G admet un minimum noté \mathbf{N}^{CE} sur \mathcal{F} . Montrons que \mathbf{N}^{CE} n'appartient pas à $\partial\mathcal{F}$. La k -ième composante du gradient de G , obtenue en différentiant l'équation (5), vaut

$$(8) \quad \frac{\partial G}{\partial N_k} = g_k + \ln X_k.$$

Considérons alors \mathbf{N}^∂ un point du bord $\partial\mathcal{F}$ de \mathcal{F} et \mathbf{N}^I un point de l'intérieur $\overset{\circ}{\mathcal{F}}$ (donc tel que $N_k^I > 0$ et $N_k^I < N_k^{sup}$ pour tout k). Notons que si, pour un point \mathbf{N} , l'un des N_k est égal à N_k^{sup} , alors nécessairement, ou bien il existe un k' tel que $N_{k'} = 0$, ou bien il existe un élément qui ne participe pas à la réaction chimique (nous avons exclu ce dernier cas).

Désignons par \mathbf{M}^I un point intérieur au segment $\mathbf{N}^I\mathbf{N}^\partial$, par K l'ensemble des indices k tels que $N_k^\partial = 0$ et K' l'ensemble des indices k tels que $N_k^\partial \neq 0$. Soit \mathbf{v} le vecteur unitaire dans la direction du vecteur $\mathbf{M}^I\mathbf{N}^\partial$. La dérivée de G dans la direction \mathbf{v} au point \mathbf{M}^I est égale au produit scalaire $\mathbf{grad} G \cdot \mathbf{v}$, où l'on prend le gradient $\mathbf{grad} G = {}^t(\frac{\partial G}{\partial N_1}, \dots, \frac{\partial G}{\partial N_{n_s}})$ au point \mathbf{M}^I . On

obtient

$$(9) \quad \mathbf{grad} G \cdot \mathbf{v} = \sum_{k \in K} (g_k + \ln X_k) \frac{N_k^I - M_k^I}{|\mathbf{N}^I - \mathbf{M}^I|} + \sum_{k \in K'} (g_k + \ln X_k) \frac{N_k^I - M_k^I}{|\mathbf{N}^I - \mathbf{M}^I|},$$

où $|\mathbf{w}| = \sqrt{{}^t \mathbf{w} \mathbf{w}}$ désigne la norme euclidienne canonique du vecteur \mathbf{w} . Lorsque \mathbf{M}^I tend vers \mathbf{N}^∂ le long du segment $\mathbf{N}^I \mathbf{N}^\partial$, la k -ième composante de \mathbf{v} , pour $k \in K$, est du même signe que $N_k^I - M_k^I$, c'est-à-dire positif. On en déduit qu'alors $\mathbf{grad} G \cdot \mathbf{v} \rightarrow -\infty$. Il n'existe donc pas de minimum de G sur la frontière $\partial \mathcal{F}$.

Pour établir l'unicité de \mathbf{N}^{CE} on détermine d'abord le Hessien \mathbf{H} de G . Ce dernier a pour éléments $H_{ij} = \delta_{ij} / N_j - 1/N$ où δ_{ij} désigne le symbole de Kronecker. Ceci peut se réécrire sous forme matricielle selon

$$(10) \quad \mathbf{H} = \mathbf{Y}^{-1} (\mathbf{I} - \mathbf{u} {}^t \mathbf{u}) \mathbf{Y}^{-1},$$

où $y_i = \sqrt{N_i}$, $\mathbf{u} = \mathbf{y} / |\mathbf{y}|$ et $\mathbf{Y} = \text{diag}(\mathbf{y})$. Si \mathbf{v} désigne un vecteur unitaire arbitraire, la dérivée seconde de G dans la direction de \mathbf{v} vaut

$$(11) \quad {}^t \mathbf{v} \mathbf{H} \mathbf{v} = {}^t \mathbf{v} \mathbf{Y}^{-2} \mathbf{v} - {}^t \mathbf{v} \mathbf{Y}^{-1} \mathbf{u} {}^t \mathbf{u} \mathbf{Y}^{-1} \mathbf{v} = |\mathbf{Y}^{-1} \mathbf{v}|^2 - ({}^t \mathbf{u} \mathbf{Y}^{-1} \mathbf{v})^2.$$

Grâce à l'inégalité de Cauchy-Schwarz et au lemme 2, on peut alors montrer que la dérivée seconde dans la direction d'un vecteur incrément faisable de composition $\Delta \mathbf{N}$ (cf. fin du paragraphe 2.1) est strictement positive dans $\tilde{\mathcal{F}}$. On peut donc en déduire que G est strictement convexe dans $\tilde{\mathcal{F}}$ et le résultat.

3. Résolution numérique

3.1. Conditions de minimalité

La solution générale de l'équation (4) peut se mettre sous la forme

$$(12) \quad \mathbf{N} = \mathbf{N}^0 + \sum_{j=1}^{n_r} \mathcal{V}_j \xi_j,$$

où les \mathcal{V}_j sont $n_r = n_s - n_e$ vecteurs indépendants du noyau de ${}^t \mathbf{E}$, \mathbf{N}^0 est une solution particulière de (4) (par exemple la composition initiale) et les ξ_j sont des réels. Chaque \mathcal{V}_j (analogues au vecteur de faisabilité propre $\Delta \mathbf{N}$ introduit précédemment) est aussi appelé vecteur stœchiométrique. Les relations ${}^t \mathbf{E} \mathcal{V}_j = \mathbf{0}$ introduisent alors naturellement la notion de réaction chimique. En effet, on peut réécrire ces équations selon les lignes \mathbf{e}_i de \mathbf{E}

$$(13) \quad \sum_{i=1}^{n_s} \mathbf{e}_i v_{ij} = 0, \quad \text{pour } j = 1, \dots, n_r.$$

Si l'on remplace formellement les « vecteurs-formules », c'est-à-dire les lignes \mathbf{e}_i , par le nom de l'espèce correspondante \mathcal{E}_i et le vecteur nul par 0, il vient simplement

$$(14) \quad \sum_{i=1}^{n_s} \mathcal{E}_i v_{ij} = 0, \quad \text{pour } j = 1, \dots, n_r.$$

Ces équations peuvent formellement être vues comme des *réactions chimiques*. Les v_{ij} (positifs ou négatifs) sont les coefficients stœchiométriques de la réaction chimique ; ξ_j est alors appelé degré d'avancement de la réaction j . Dans le système $H_2/O_2/H_2O$, nous avons déjà vu que la matrice ${}^t\mathbf{E}$ vaut $\begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix}$; elle est de rang 2. Ici, $n_s = 3$, $n_e = 2$ et donc $n_r = 1$. Le vecteur ${}^t(-2, -1, 2)$ engendre $\text{Ker}({}^t\mathbf{E})$. La réaction chimique peut formellement se mettre sous la forme $-2H_2 - O_2 + 2H_2O = 0$, soit, sous forme plus « chimique », $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$.

Pour p et T fixées, l'énergie de Gibbs (5) du système peut alors s'exprimer à l'aide des variables ξ_j selon $G(N_k) = \mathcal{G}(\xi_j)$. Des conditions nécessaires de minimalité de \mathcal{G} peuvent s'écrire

$$(15) \quad \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \xi_j} \right)_{\xi_{l \neq j}} = 0, \quad \text{pour } j = 1, \dots, n_r.$$

Ce qui peut s'exprimer selon (en écrivant, par abus de notation classique, $N_i = N_i(\xi_j)$)

$$(16) \quad \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \xi_j} \right)_{\xi_{l \neq j}} = \sum_{i=1}^{n_s} \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{N_{l \neq j}} \left(\frac{\partial N_i}{\partial \xi_j} \right)_{\xi_{l \neq j}}, \quad \text{pour } j = 1, \dots, n_r.$$

Comme, d'une part

$$(17) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{N_{l \neq j}} = g_i + \ln(X_i) = \mu_i,$$

où g_i est l'enthalpie libre molaire de l'espèce i (cf. équation (5)), μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i dans le mélange, et d'autre part

$$(18) \quad \left(\frac{\partial N_i}{\partial \xi_j} \right)_{\xi_{l \neq j}} = v_{ij},$$

il vient, en combinant ces trois dernières équations (16)–(17)–(18),

$$(19) \quad \sum_{i=1}^{n_s} v_{ij} \mu_i = 0, \quad \text{pour } j = 1, \dots, n_r.$$

Le problème mathématique (numérique) consiste alors à résoudre les équations (19)–(4) en les inconnues N_k (ou encore X_i et N avec la relation de normalisation $\sum_{i=1}^{n_s} X_i = 1$, et $N = \sum_{i=1}^{n_s} N_i$).

En pratique, on va s'intéresser ici à des mélanges initiaux constitués d'une mole d'oxygène O_2 et de deux moles d'hydrogène H_2 . Les mélanges finaux (après réaction chimique et à l'équilibre) peuvent être constitués de $H_2/O_2/H_2O$ ou bien de $H_2/O_2/H_2O/OH$ ou encore des espèces $H_2/O_2/H_2O/OH/O/H$.

3.2. Méthode de Newton

Un système non linéaire de m équations à m inconnues peut s'écrire formellement $\Phi(\mathbf{Z}) = \mathbf{0}$, où \mathbf{Z} est le vecteur des m inconnues et Φ celui des m équations.

La méthode de Newton consiste à remplacer ce système non linéaire en une suite de systèmes linéaires. L'algorithme conduit à devoir résoudre à chaque itération n le système en \mathbf{Z}^{n+1} suivant

$$(20) \quad \mathbf{J}^n(\mathbf{Z}^{n+1} - \mathbf{Z}^n) = -\Phi(\mathbf{Z}^n)$$

avec $\mathbf{J} = \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{Z}}$ matrice Jacobienne du système.

3.3. Données numériques

Pour une pression p fixée à 1 atmosphère, on donne ci-dessous les valeurs numériques des enthalpies libres molaires des espèces (les g_k qui interviennent dans la relation (5)). Le point . désigne la notation décimale (par exemple $1/10 = 0.1$).

On note g , la matrice de ces enthalpies libres molaires. L'indice des colonnes (variant de 1 à 4) est relatif aux températures T , valant respectivement $T_1 = 1500$, $T_2 = 2000$, $T_3 = 3000$ et $T_4 = 4000$ K. L'indice des lignes est relatif aux numéros des espèces, numérotées de 1 à 6 dans l'ordre H_2 , O_2 , H_2O , OH , O et H .

$$(21) \quad g = \begin{pmatrix} -18.59 & -19.46 & -20.83 & -21.89 \\ -27.77 & -28.75 & -30.27 & -31.44 \\ -45.66 & -42.00 & -39.07 & -38.17 \\ -21.88 & -23.55 & -25.72 & -27.19 \\ -1.463 & -7.060 & -12.95 & -16.11 \\ 1.660 & -3.305 & -8.565 & -11.41 \end{pmatrix}.$$

Suggestions pour le développement

- *Soulignons qu'il s'agit d'un menu à la carte et que vous pouvez choisir d'étudier certains points, pas tous, pas nécessairement dans l'ordre, et de façon plus ou moins fouillée. Vous pouvez aussi vous poser d'autres questions que celles indiquées plus bas. Il est très vivement souhaité que vos investigations comportent une partie traitée sur ordinateur et, si possible, des représentations graphiques de vos résultats.*
 - On pourra traiter complètement le cas $H_2/O_2/H_2O$: expliciter la région de faisabilité (pour un mélange initial de 2 moles de H_2 et une mole de O_2), et déterminer numériquement les valeurs des nombres de moles pour $p = 1$ atm et pour des températures de 4000, 3000, 2000 et 1500 K. On pourra remarquer que, dans ce premier cas, le système peut se ramener à une seule équation scalaire.
 - Existence et unicité : préciser la démonstration du résultat d'existence et d'unicité.
 - Résolution numérique pour des mélanges plus complexes : Pour des mélanges $H_2/O_2/H_2O/OH$ ou $H_2/O_2/H_2O/OH/O/H$, on pourra calculer, par exemple par une méthode de Newton, les compositions à l'équilibre chimique pour une pression de 1 atm. Pour différentes températures, on pourra ainsi étudier l'influence de la prise en compte d'un plus grand

nombre d'espèces lors de l'équilibre. On pourra tracer les nombres de moles N_k à l'équilibre en fonction de la température T . Il pourra être utile (mais pas indispensable) d'expliciter des réactions chimiques indépendantes entre espèces.