

Chapitre 5

Systèmes réactionnels

La notion de système réactionnel recouvre une classe de systèmes dynamiques utilisés dans des domaines variés des sciences de l'ingénieur tels que le génie chimique, le génie biomédical, les biotechnologies ou l'écologie. Sous une hypothèse générale d'homogénéité spatiale, la dynamique des systèmes réactionnels est décrite par des équations différentielles de bilan. Ces équations sont obtenues par la combinaison d'un *réseau réactionnel* qui encode les réactions qui sont supposées se dérouler dans le système avec deux phénomènes physiques de base : les *cinétiques de réaction* d'une part et les *dynamiques d'échange* d'autre part. Ces divers éléments de la description des systèmes réactionnels seront présentés dans les sections qui vont suivre en commençant par les réseaux réactionnels.

5.1. Réseaux réactionnels

Un système réactionnel est caractérisé par un certain nombre de *réactions* entre des *espèces* de nature chimique ou biologique. Les espèces sont en nombre fini n et nous les désignons par les symboles suivants :

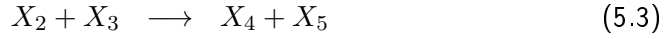
$$X_1, X_2, X_3, \dots, X_n.$$

Les réactions sont elles aussi en nombre fini m et se déroulent à l'intérieur d'un domaine géométriquement bien délimité. Par exemple un réacteur chimique s'il s'agit de réactions entre espèces chimiques, ou encore une niche écologique s'il s'agit d'interactions entre espèces animales. La frontière du domaine est elle aussi bien délimitée et elle sépare le système du monde extérieur.

Pour présenter la notion de réseau réactionnel, le plus simple est de commencer par un exemple.

Exemple 5.1. Réaction chimique

Le mécanisme de la réaction entre l'oxyde nitrique et l'hydrogène est décrit par le réseau réactionnel suivant qui comprend $m = 4$ réactions mettant en oeuvre $n = 6$ espèces chimiques :



Les six espèces sont : $X_1 = NO$, $X_2 = N_2O_2$, $X_3 = H_2$, $X_4 = N_2$, $X_5 = H_2O_2$, $X_6 = H_2O$. \square

Un réseau réactionnel est donc un ensemble de m réactions de la forme suivante :

$$\sum_{i=1}^n \gamma_{ij} X_i \longrightarrow \sum_{i=1}^n \delta_{ij} X_i \quad j = 1, \dots, m \quad \gamma_{ij} \geq 0 \quad \delta_{ij} \geq 0.$$

Les coefficients γ_{ij} et δ_{ij} sont des nombres réels positifs appelés *coefficients stoechiométriques*. Ils expriment la quantité nominale de l'espèce X_i qui est consommée ou produite par la j -ième réaction. Par exemple, la quatrième réaction du réseau ci-dessus signifie : une mole de X_3 combinée à une mole de X_5 produit deux moles de X_6 .

Nous introduisons les notations matricielles suivantes :

$$\Gamma = [\gamma_{ij}] \quad \text{matrice } n \times m \text{ avec éléments } \gamma_{ij}$$

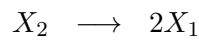
$$\Delta = [\delta_{ij}] \quad \text{matrice } n \times m \text{ avec éléments } \delta_{ij}$$

La *matrice stoechiométrique* est définie comme suit :

$$C = \Delta - \Gamma.$$

Le rang p de cette matrice est appelé *rang du réseau réactionnel*. Il désigne le nombre de réactions indépendantes.

Par convention, toutes les réactions s'écrivent avec une flèche allant de la gauche vers la droite. Ainsi dans l'exemple ci-dessus, la réaction *réversible* $2X_1 \rightleftharpoons X_2$ est encodée sous la forme de deux réactions simples distinctes :



Réactifs et produits

Les *réactifs* sont les espèces X_i qui apparaissent du côté gauche des réactions avec un coefficient $\gamma_{ij} > 0$.

Les *produits* sont les espèces X_i qui apparaissent du côté droit des réactions et avec un coefficient $\delta_{ij} > 0$.

Une espèce X_i peut être à la fois réactif dans une réaction et un produit dans la même ou dans une autre réaction. C'est le cas de l'espèce X_5 dans l'exemple 5.1.

Un *produit terminal* est une espèce produite par une réaction au moins mais qui n'est réactif d'aucune réaction.

Un *réactif initial* est une espèce consommée par une réaction au moins mais qui n'est produite par aucune réaction.

A titre d'exemple, dans le réseau réactionnel (??) - (??), on peut identifier les sous-ensembles suivants :

Réactifs : X_1, X_2, X_3, X_5

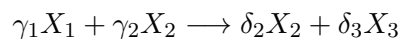
Produits : X_1, X_2, X_4, X_5, X_6

Réactifs initiaux : X_3

Produits terminaux : X_4, X_6

Catalyseurs et autocatalyseurs

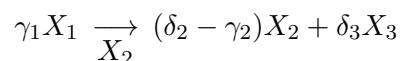
Comme nous venons de l'indiquer, une espèce donnée peut apparaître des deux côtés d'une même réaction. C'est par exemple le cas de l'espèce X_2 dans la réaction suivante :



Si $\gamma_2 = \delta_2$, l'espèce X_2 est un *catalyseur*, c'est à dire une espèce qui n'est ni consommée, ni produite mais dont la présence est indispensable pour que la réaction ait lieu.

Si $\gamma_2 < \delta_2$, l'espèce X_2 est un *autocatalyseur*, c'est à dire une espèce qui est un catalyseur de sa propre production.

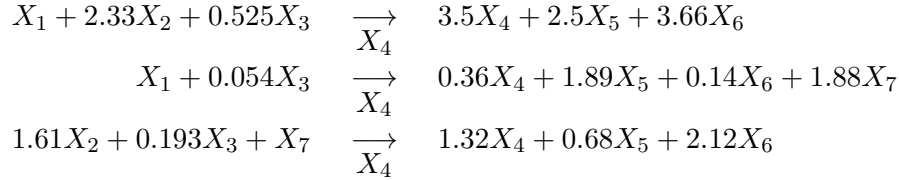
Pour les réactions catalytiques et autocatalytiques, on utilise aussi une représentation alternative qui consiste à ne pas faire figurer le catalyseur à gauche de la réaction, mais à l'indiquer sous la flèche sans coefficient et à le pondérer à droite avec le coefficient $\delta_2 - \gamma_2$:



Parmi les exemples les plus typiques de réactions autocatalytiques on peut citer les réactions de polymérisation ou encore les réactions de croissance microbienne comme dans l'exemple ci dessous.

Exemple 5.2. Fermentation alcoolique

Le mécanisme sous-jacent aux fermentations alcooliques peut être décrit par le réseau réactionnel suivant :



Les sept espèces sont : glucose X_1 , oxygène X_2 , ammoniacque X_3 , levures X_4 , dioxyde de carbone X_5 , eau X_6 , éthanol X_7 . \square

5.2. Modèle d'état des systèmes réactionnels

La présence de chacune des espèces à l'intérieur du système peut être quantifiée. On note $x_i(t)$ la quantité de l'espèce X_i par unité de volume dans le système. Le vecteur des concentrations, qui sera aussi le vecteur d'état du modèle est noté :

$$x(t) \triangleq (x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t))^T.$$

Les vitesses de réaction, aussi appelées *cinétiques de réaction*, expriment la vitesse de consommation des réactifs et de formation des produits par unité de volume dans le système, selon le réseau réactionnel. Une vitesse de réaction r_j est associée à chaque réaction du réseau ($j = 1, \dots, m$). Les vitesses de réaction sont fonction des concentrations x_i des différentes espèces, mais aussi éventuellement d'autres facteurs physico-chimiques qui sont en jeu dans le système tels, par exemple, la température ou la lumière. Nous considérons ici le cas particulier où elles ne dépendent que de l'état x . Le vecteur des cinétiques de réaction est noté :

$$r(x) \triangleq (r_1(x), r_2(x), \dots, r_m(x))^T.$$

Chacune des fonctions $r_j : \mathbb{R}_+^n \rightarrow \mathbb{R}_+$ est à valeurs positives et définie sur l'orthant positif. Il est clair qu'une réaction ne peut se dérouler que si tous les réactifs sont présents en quantité non nulle dans le système. Autrement dit, la vitesse d'une réaction est nécessairement nulle si l'un des réactifs de la réaction est absent du système. En termes mathématiques, cette condition s'exprime comme suit :

Hypothèse 5.3.

$$1) \ r_j(x) \geq 0 \quad \forall j \quad \forall x \in \mathbb{R}_+, \quad (5.5)$$

$$2) \ r_j(x) = 0 \text{ si } x_i = 0 \text{ pour une valeur de } i, \in I^{r_j} \quad (5.6)$$

où I^{r_j} désigne l'index de l'ensemble des réactifs (y compris les catalyseurs) mis en oeuvre dans la réaction d'indice j . \square

Sur base de la description des réseaux réactionnels et des vitesses de réaction, on vérifie alors aisément que le bilan quantitatif de chaque espèce à l'intérieur du domaine du système s'écrit comme suit :

$$\dot{x}_i = \sum_{j=1}^m (\delta_{ij} - \gamma_{ij}) r_j(x(t)) + \frac{1}{V} (Q_{0i}(t) - Q_{i0}(t)).$$

Dans cette équation, les notations δ_{ij} , γ_{ij} (coefficients stoechiométriques) et $r_j(x(t))$ (vitesses de réaction) ont été définies plus haut. La notation V désigne le volume (supposé constant) du domaine considéré. Les notations $Q_{0i}(t)$ et $Q_{i0}(t)$ désignent les flux de l'espèce X_i à travers la frontière du domaine :

$Q_{io}(t)$ désigne le flux circulant du domaine vers l'extérieur,

$Q_{oi}(t)$ désigne le flux circulant de l'extérieur vers le domaine.

Cette équation de continuité exprime que la variation, par unité de temps, de la concentration de l'espèce X_i résulte de deux mécanismes :

- le terme $\sum_{j=1}^m (\delta_{ij} - \gamma_{ij}) r_j(x(t))$ exprime la différence, par unité de volume, entre la somme des quantités produites et la somme des quantités consommées dans les réactions où cette espèce X_i est respectivement un produit ou un réactif;
- le terme $Q_{0i}(t) - Q_{i0}(t)$ est la différence entre le flux entrant et le flux sortant de cette même espèce X_i à travers la frontière du domaine.

On dit que le système est *fermé* lorsque $Q_{io}(t) = Q_{oi}(t) = 0$ pour tout i et pour tout t , c'est à dire lorsqu'il n'y a aucun échange avec l'extérieur. Dans le cas contraire, on dit que le système est *ouvert*.

La mise en équation du modèle d'état d'un système réactionnel comporte donc trois aspects fondamentaux.

Premièrement, le réseau réactionnel détermine le nombre de variables d'état ainsi que la structure et la valeur numérique des coefficients de la matrice stoechiométrique C .

Ensuite se pose la question de la modélisation des vitesses de réaction $r_j(x)$ en fonction des variables d'état x_i . Cette modélisation fera l'objet de la section suivante.

Il faut enfin modéliser les flux d'entrée et de sortie en fonction des variables d'état et d'entrée :

$$Q_{0i}(x, u) \quad Q_{i0}(x, u)$$

Cette modélisation sera illustrée par les divers exemples qui seront considérés ultérieurement.

La dynamique d'un système réactionnel est alors représentée par le modèle d'état suivant :

$$\dot{x} = Cr(x) + q_{in}(x, u) - q_{out}(x, u) \quad (5.7)$$

où la définition des vecteurs $q_{in}(x, u)$ et $q_{out}(x, u)$ est évidente. Il est clair que ce modèle d'état n'a de sens et ne peut donc être défini que dans l'orthant positif. On montre d'ailleurs facilement que, sous l'hypothèse ??, le système (??) est un système positif qui possède une structure de système à compartiments.

Pour un système fermé, les vecteurs q_{in} et q_{out} sont identiquement nuls et le modèle d'état se réduit à l'équation :

$$\dot{x} = Cr(x).$$

Hypothèse 5.4. *Principe de conservation*

Le noyau de la matrice stoechiométrique contient un vecteur positif :

$$\exists \omega = (\omega_1, \dots, \omega_n)^T \quad \omega_i > 0 \quad i = 1, \dots, n \quad \text{tel que } \omega \in \ker C^T.$$

□

Sous cette hypothèse on vérifie aisément que la quantité

$$z = \sum_{i=1}^m \omega_i x_i = \omega^T x$$

est un invariant du système (??) (c'est-à-dire que $z(t)$ est constante le long des solutions du système). En effet

$$\dot{z} = \sum_{i=1}^n \omega_i \dot{x}_i = [\omega^T C]r(x) = 0$$

et la quantité entre crochets est nulle en vertu de l'hypothèse ??.

Cette hypothèse est fondamentale car elle exprime en fait que, en accord avec la réalité physique, un système réactionnel fermé est un système conservatif en ce sens que la quantité totale contenue dans le système est constante : les quantités produites compensent exactement les quantités consommées (moyennant le choix de coefficients de normalisation ω_i appropriés) ou, comme disait Lavoisier, « rien ne se perd, rien ne se crée ».

5.3. Modélisation des cinétiques de réactions

Lorsqu'une réaction obéit au *principe d'action des masses*, une expression générale classique de fonction cinétique satisfaisant les conditions (??) - (??) est la suivante :

$$r_j(x) = k_j \prod_{i \in I^{r_j}} x_i^{\nu_{ij}}$$

où k_j est la *constante de vitesse* de la j -ième réaction. Le principe d'action des masses consiste donc à exprimer chaque vitesse de réaction comme étant proportionnelle au produit des concentrations des réactifs de la réaction (y compris les

catalyseurs), chaque concentration étant élevée à la puissance positive ν_{ij} appelée *ordre* de la j -ième réaction par rapport à la i -ième espèce. La *loi d'action des masses* correspond au cas particulier où $\nu_{ij} = \gamma_{ij} \forall (i, j)$, c'est à dire où les ordres de la réaction coïncident avec les coefficients stoechiométriques des réactifs.

Il arrive souvent que le principe d'action des masses ne suffise pas à rendre compte des vitesses de réaction observées expérimentalement. On est amené alors à généraliser le modèle de la façon suivante :

$$r_j(x) = k_j \prod_{i \in I^{rj}} \rho_{ij}(x_i)$$

où les fonctions $\rho_{ij} : \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}_+$ satisfont les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} \rho_{ij}(x_i) &\geq 0 \quad \forall x_i \geq 0 \\ \rho_{ij}(0) &= 0 \end{aligned}$$

Souvent, les fonctions $\rho_{ij}(x_i)$ sont monotones croissantes, comme sur la figure ???. Un des exemples les plus courants est connu sous le nom de cinétique de

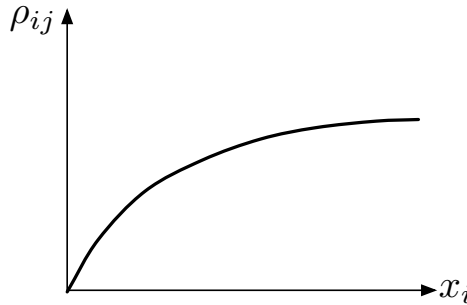


FIGURE 5.1 – Fonction cinétique monotone croissante

Michaelis-Menten représentée par la fonction

$$\rho_{ij}(x_i) = \frac{x_i}{K_{ij} + x_i}.$$

Inhibiteurs et activateurs

Il peut arriver qu'une réaction soit ralentie par la présence d'un produit de la réaction ou d'une autre espèce quelconque apparaissant dans le réseau réactionnel. Un tel effet *inhibiteur* est modélisé en ajoutant un terme multiplicatif supplémentaire dans le modèle cinétique. Ce terme est une fonction décroissante de la concentration du composant inhibiteur. Les deux modèles suivants sont les

plus fréquents :

$$\text{inhibition hyperbolique : } \rho_{ij}(x_i) = \frac{K_{ij}}{K_{ij} + x_i}, \quad (5.8)$$

$$\text{inhibition exponentielle : } \rho_{ij}(x_i) = e^{-(K_{ij}x_i)}. \quad (5.9)$$

Exemple 5.5. Considérons le réseau réactionnel suivant :



Supposons que les cinétiques obéissent à la loi d'action des masses et que la première réaction soit de plus inhibée par le produit X_4 de la seconde réaction selon une loi exponentielle (??). Les deux cinétiques de réactions auront la forme suivante :

$$\begin{aligned} r_1(x) &= k_1 x_1 x_2 e^{-(Kx_4)}, \\ r_2(x) &= k_2 x_3^2. \end{aligned} \quad (5.11) \quad \square$$

Il peut arriver aussi qu'une espèce quelconque apparaissant dans le schéma ait un effet accélérateur sans pour autant être indispensable à la réaction (ce n'est ni un réactif ni un catalyseur de la réaction). Un tel effet *activateur* est modélisé en ajoutant un terme multiplicatif supplémentaire dans le modèle cinétique. Ce terme est une fonction croissante de la concentration du composant activateur *qui ne s'annule pas à l'origine*.

5.4. Les réacteurs parfaitement mélangés

Les réacteurs chimiques ou biologiques parfaitement mélangés constituent l'un des exemples les plus typiques de système réactionnel. Ces réacteurs sont constitués d'un réservoir contenant un milieu réactionnel liquide qui est mélangé en permanence par un système d'agitation approprié et dont la composition est homogène. Les différents réactifs peuvent être fournis au réacteur sous forme liquide ou sous forme gazeuse. Les produits de réaction sont formés en solution dans le milieu réactionnel. Certains de ces produits peuvent être facilement gazéifiables et s'échapper librement du réacteur sous forme gazeuse. Le milieu réactionnel est soutiré du réacteur en vue de la récolte des produits.

5.4.1. Réacteurs continus

Un réacteur parfaitement mélangé fonctionne en *mode continu* lorsque les débits d'alimentation et de soutirage sont ajustés de sorte que le volume V du milieu réactionnel soit constant. On parle alors d'un réacteur continu parfaitement

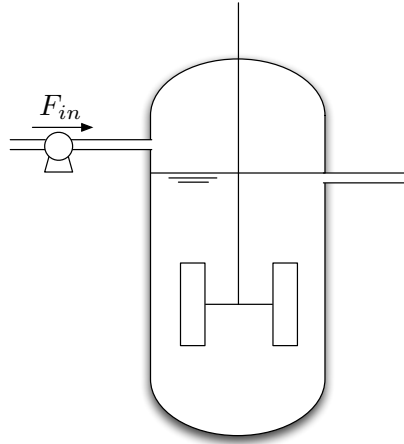


FIGURE 5.2 – Réacteur continu parfaitement mélangé

mélangé (acronyme CSTR pour *continuous stirred tank reactor*). Un exemple de réacteur de ce type est représenté à la figure ?? . Le réservoir est muni d'une canalisation d'alimentation et d'un dispositif de trop-plein de manière à maintenir le volume constant.

On suppose que ce réacteur est le lieu d'un ensemble de m réactions impliquant n espèces chimiques X_1, X_2, \dots, X_n . Les concentrations des différentes espèces dans le milieu réactionnel sont notées x_i . Les diverses espèces sont fournies au réacteur en solution ou en suspension dans le flux d'alimentation avec des concentrations notées x_i^{in} . Le débit volumétrique d'alimentation est noté F_{in} . Avec ces notations et définitions, les équations de bilan des différentes espèces dans le réacteur s'écrivent sous la forme matricielle suivante :

$$\dot{x}V = Cr(x)V - F_{in}x + F_{in}x^{in}$$

où C est la matrice stoechiométrique du réseau réactionnel, $r(x)$ le vecteur des vitesses de réactions, x le vecteur des concentrations x_i et x^{in} le vecteur des concentrations d'alimentation x_i^{in} .

En définissant la variable d'entrée

$$u \triangleq \frac{F_{in}}{V}$$

qui est le débit d'alimentation par unité de volume, appelé aussi *taux de dilution* (l'inverse du taux de dilution est le temps de séjour), on obtient le modèle d'état d'un réacteur continu parfaitement mélangé :

$$\dot{x} = Cr(x) - ux + ux^{in}.$$

On observe que ce modèle possède la structure (??) avec les définitions suivantes :

$$q_{out}(x, u) = ux \quad q_{in}(x, u) = ux^{in}.$$

Exemple 5.6.

Nous considérons un réacteur chimique parfaitement mélangé dans lequel les deux réactions (??) se déroulent simultanément dans la phase liquide avec les cinétiques (??). Le réacteur est alimenté par les deux réactifs initiaux X_1 et X_2 en solution avec des concentrations d'alimentation x_1^{in} et x_2^{in} .

Le modèle d'état s'écrit

$$\begin{pmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \\ \dot{x}_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 0 \\ 2 & -2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 x_1 x_2 e^{-(Kx_4)} \\ k_2 x_3^2 \end{pmatrix} + u \begin{pmatrix} x_1^{in} - x_1 \\ x_2^{in} - x_2 \\ -x_3 \\ -x_4 \end{pmatrix}$$

où les variables d'état x_1, x_2, x_3 et x_4 représentent les concentrations des différentes espèces dans le milieu réactionnel. \square

5.4.2. Réacteurs à volume variable

Considérons maintenant le réacteur représenté à la figure ?? . Il est identique au précédent sauf que le trop-plein est remplacé par une canalisation de soutirage dont le débit volumétrique F_{out} est contrôlé par une pompe. Dans le cas particulier où ce débit F_{out} peut être nul par intermittence (pas de soutirage), on dit que le réacteur fonctionne en mode discontinu. L'équation matricielle de bilan massique

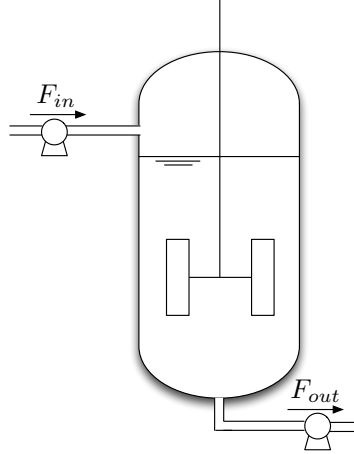


FIGURE 5.3 – Réacteur à volume variable

des différentes espèces s'écrit maintenant comme suit :

$$\frac{d}{dt}(xV) = Cr(x)V - F_{out}x + F_{in}x^{in}.$$

Le volume du milieu réactionnel peut varier si les débits d'alimentation et de soutirage sont différents. Les variations de volume sont décrites par l'équation de bilan volumétrique :

$$\dot{V} = F_{in} - F_{out}.$$

Si les deux débits volumétriques F_{in} et F_{out} sont choisis comme variables d'entrée u_1 et u_2 , on obtient le modèle d'état suivant :

$$\begin{aligned}\dot{x} &= Cr(x) + \frac{u_1}{x_{n+1}}(x^{in} - x), \\ \dot{x}_{n+1} &= u_1 - u_2,\end{aligned}$$

avec la variable d'état supplémentaire x_{n+1} désignant le volume V .

Il est intéressant de choisir les débits par unité de volume $u_1 = F_{in}/V$ et $u_2 = F_{out}/V$ comme variables d'entrée. Dans ce cas, le modèle d'état s'écrit

$$\begin{aligned}\dot{x} &= Cr(x) + u_1(x^{in} - x), \\ \dot{x}_{n+1} &= (u_1 - u_2)x_{n+1}.\end{aligned}$$

La première de ces deux équations décrit l'évolution de la composition du réacteur. Elle est indépendante de u_2 et x_{n+1} et elle est identique à celle que nous avons obtenue pour un réacteur à volume constant (??).

5.4.3. Réacteurs non-isothermes

La vitesse d'une réaction chimique dépend aussi de la température du milieu réactionnel. Jusqu'ici nous n'avons pas pris cette dépendance en compte dans la modélisation : nous avons implicitement supposé la température régulée à une température parfaitement constante. En l'absence d'une telle régulation, c'est la constante de vitesse qui dépend de la température et la forme générale de la vitesse de la j -ième réaction s'écrit

$$r_j(x, T) = k_j(T)\rho_j(x)$$

où T désigne la température (en Kelvin) du milieu réactionnel et la fonction $\rho_j(x)$ satisfait les conditions de l'hypothèse (??)-(??). La fonction $k_j(T)$ est positive, bornée et $k_j(0) = 0$. Un exemple typique est donné par la *loi d'Arrhenius* représentée à la figure ?? :

$$k_j(T) = k_{0j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right)$$

où k_{0j} est une constante, E_j l'énergie d'activation de la réaction et R la constante de Boltzmann. C'est une fonction monotone croissante et bornée de la température. Dans certaines applications (notamment en biotechnologie) la fonction k_j peut aussi être non monotone.

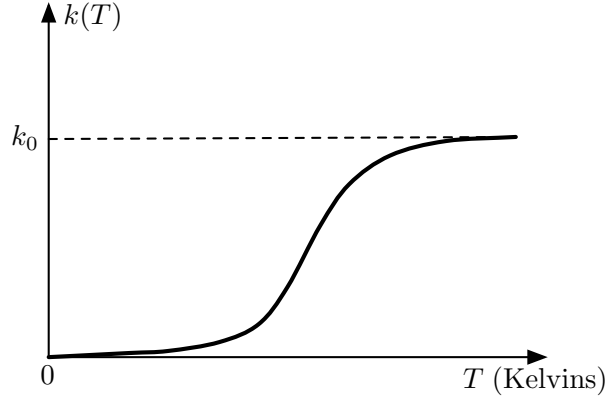


FIGURE 5.4 – Loi d'Arrhenius

Le modèle d'état d'un réacteur non isotherme est obtenu en ajoutant une équation de bilan énergétique aux équations de bilan massique et volumique. A titre d'exemple, considérons un réacteur continu muni d'un échangeur de chaleur. L'équation de bilan énergétique s'écrit comme suit :

$$\delta c_p V \dot{T} = \left(\sum_{j=1}^m \Delta H_j r_j(x, T) \right) V + \delta c_p F_{in} (T_{in} - T) + Q$$

où δ représente la densité du milieu réactionnel, c_p la chaleur spécifique, ΔH_j la chaleur de réaction, T_{in} la température du flux d'alimentation et Q le flux de chaleur échangé. Si on suppose que les paramètres δ , c_p et ΔH_j sont constants, on obtient une équation de bilan thermique :

$$\dot{T} = \sum_{j=1}^m h_j r_j(x, T) + d(T_{in} - T) + q$$

où $h_j = \Delta H_j / c_p \delta V$ est la chaleur spécifique de réaction, $d = F_{in} / V$ est le taux de dilution et $q = Q / c_p \delta V$.

Les paramètres h_j peuvent être positifs ou négatifs. Si h_j est négatif, la réaction est endothermique : elle consomme de la chaleur qui est apportée dans le réacteur par l'échangeur de chaleur. Si h_j est positif, la réaction est exothermique : elle génère de la chaleur dans le réacteur qui doit être refroidi par l'échangeur de chaleur.

Le flux spécifique de chaleur échangée q est lui même fonction de la température T . Un modèle simple exprime que q est proportionnel à la différence entre la température du réacteur T et la température d'entrée de l'échangeur T_w :

$$q = e(T_w - T).$$

Dans ce cas, le modèle d'état global du réacteur s'écrit :

$$\begin{aligned}\dot{x} &= Cr(x) + d(x^{in} - x), \\ \dot{x}_{n+1} &= h^T r(x) + d(T_{in} - x_{n+1}) + e(T_w - x_{n+1}).\end{aligned}$$

avec la variable d'état supplémentaire x_{n+1} désignant la température T . Comme variables d'entrée, on peut choisir par exemple le taux de dilution d et le coefficient de transfert thermique e qui est proportionnel au débit de l'échangeur de chaleur.

5.5. Les systèmes écologiques

Le formalisme réactionnel et le modèle d'état (??) conviennent aussi pour la description d'une classe importante de systèmes écologiques (ou écosystèmes) dans lesquels des populations d'organismes vivants (végétaux ou animaux) se partagent un même habitat.

Le modèle mathématique d'un écosystème se présente comme un cas particulier de système réactionnel dans lequel :

- le réseau réactionnel décrit les interactions entre espèces : consommation de ressources inertes, pâturage sur des ressources végétales, prédation, etc. Les réactions sont nécessairement autocatalytiques.
- les flux d'entrée représentent la fourniture de ressources au système par des agents extérieurs et l'immigration de certaines espèces.
- les flux de sortie représentent l'émigration des espèces vers l'extérieur, la capture par des agents extérieurs (chasse, pêche, récolte, cueillette, ...) ou simplement la mortalité naturelle des espèces.

Nous commençons par un exemple simple.

Exemple 5.7. Des algues dans la lagune

Un nutriment organique provenant par exemple d'eaux ménagères résiduaires ou de fertilisants agricoles est déversé dans une lagune. Une population d'algues unicellulaires flottantes (phytoplancton) se développe à la surface de l'eau en se nourrissant de ce nutriment. Cette situation peut être schématisée par la réaction :



qui exprime que, dans le mécanisme de croissance des algues, le nutriment Y est transformé en matière vivante (ou biomasse) X avec un rendement k^{-1} . Comme tous les êtres vivants, les algues de la lagune peuvent aussi mourir.

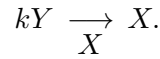
La lagune peut dès lors être considérée comme un vaste réacteur qui transforme un réactif Y (le nutriment) en un produit X (la biomasse). Le réacteur est alimenté par un flux entrant de réactif (le nutriment déversé dans la lagune) tandis que la

mortalité provoque un flux sortant de produit. Sous une hypothèse d'homogénéité spatiale, la dynamique de ce réacteur est décrite par le modèle d'état

$$\begin{aligned}\dot{y} &= -kr(x, y) + v, \\ \dot{x} &= r(x, y) - dx.\end{aligned}\tag{5.13}$$

où y représente la concentration en nutriment, x la densité de la population d'algues, v le débit (par unité de volume) d'alimentation de la lagune en nutriment, dx la mortalité supposée proportionnelle à la densité de population (le coefficient d est le taux spécifique de mortalité) et $r(x, y)$ la vitesse de réaction, c'est-à-dire ici la vitesse de croissance des algues. \square

D'un point de vue plus général, la réaction (??) peut représenter la croissance d'une population quelconque d'organismes vivants (végétaux ou animaux) X qui, dans un habitat déterminé, consomme une ressource alimentaire Y . Cette ressource alimentaire peut être de la matière inerte (organique ou inorganique) comme dans l'exemple ci-dessus. Elle peut aussi être une autre espèce vivante (végétale ou animale) : on parle alors d'un modèle *proie - prédateur* dans lequel l'espèce ressource Y est la proie et l'espèce consommatrice X est le prédateur. D'évidence, cette réaction de croissance est autocatalytique puisque X représente nécessairement une population d'êtres vivants autoreproducteurs :



Il est dès lors naturel de considérer que la vitesse de croissance est proportionnelle à la densité de la population prédatrice et de représenter la fonction $r(x, y)$ par un modèle de la forme :

$$r(x, y) \triangleq \mu(x, y)x$$

où la fonction $\mu(x, y)$ est appelée *vitesse spécifique de croissance*. Cette fonction doit être définie de sorte que la vitesse de réaction vérifie les conditions (??) - (??), c'est-à-dire :

- $\mu(x, y)$ est une fonction positive définie sur l'orthant positif :

$$\mu(x, y) \geq 0 \quad \forall (x, y) \in \mathbb{R}_+^2.$$

- $\mu(x, 0) = 0$: il ne peut y avoir de croissance en l'absence de ressource alimentaire.

La vitesse spécifique de croissance peut dépendre de nombreux facteurs environnementaux. Deux effets non linéaires typiques sont l'effet de *satiété* et l'effet de *surpopulation*.

Effet de satiété : Lorsque la ressource alimentaire est rare, on observe généralement que la vitesse spécifique de croissance est une fonction croissante de la quantité de ressource disponible. Il existe cependant une limite physiologique à la vitesse de consommation de la ressource et donc à la vitesse de croissance. Ceci se modélise simplement en adoptant pour $\mu(x, y)$ une fonction croissante saturée par rapport à y , telle que la vitesse de croissance devient indépendante de y au delà d'une concentration critique y_c :

$$\frac{\partial \mu(x, y)}{\partial y} \geq 0, \quad \mu(x, y) = \mu(x, y_c) \quad \forall y \geq y_c.$$

Effet de surpopulation : Même quand la ressource alimentaire est surabondante, la densité de la population est généralement limitée par l'espace disponible. Ceci se modélise en imposant que la vitesse spécifique de croissance $\mu(x, y)$ soit une fonction décroissante de la densité x qui devient nulle quand la population atteint une valeur maximale x_m :

$$\frac{\partial \mu(x, y)}{\partial x} \leq 0, \quad \mu(x, y) = 0 \quad \forall x \geq x_m.$$

Exemple 5.8. Le modèle de Contois.

C'est un modèle classique de vitesse spécifique utilisé pour décrire la croissance de populations de micro-organismes :

$$\mu(x, y) = \frac{\mu_0 y}{y + Kx}.$$

On observe que ce modèle est bien une fonction croissante bornée de y (identique, à x fixé, au modèle de Michaelis-Menten) et décroissante (hyperbolique) de x . Cependant, les concentrations limites de satiété y_c et de surpopulation x_m sont rejetées à l'infini. \square

Exemple 5.9. Le modèle logistique

Il est courant d'adopter pour la vitesse spécifique de croissance une structure multiplicative de la forme :

$$\mu(x, y) = \sigma(y)\phi(x).$$

Cette structure permet de modéliser séparément les effets de satiété et de surpopulation, par exemple de la manière suivante :

$$\sigma(y) = \begin{cases} \alpha y & \forall y \leq y_c \\ \alpha y_c & \forall y \geq y_c \end{cases}$$

$$\phi(x) = \begin{cases} (1 - \frac{x}{x_m}) & \forall x \leq x_m \\ 0 & \forall x \geq x_m \end{cases}$$

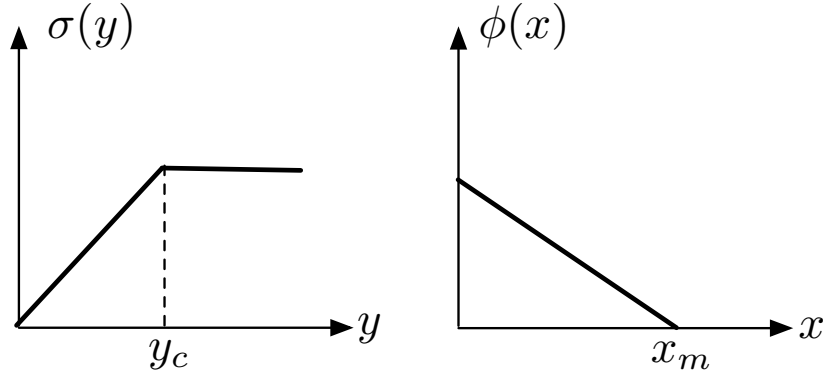


FIGURE 5.5 – Vitesse spécifique de croissance du modèle logistique

On observe que les fonctions σ et ϕ sont linéaires et saturées (voir figure ??). Avec ces définitions, le modèle proie-prédateur (??) s'écrit, lorsque $y \leq y_c$ et $x \leq x_m$,

$$\begin{aligned}\dot{y} &= -k\alpha xy\left(1 - \frac{x}{x_m}\right) + v, \\ \dot{x} &= \alpha xy\left(1 - \frac{x}{x_m}\right) - dx.\end{aligned}$$

Par contre, quand la ressource alimentaire est fournie au système en quantité suffisante pour en maintenir la concentration au dessus de sa valeur critique ($y(t) \geq y_c \forall t$), alors la dynamique de la population prédatrice devient *indépendante de la quantité de ressource alimentaire disponible* et s'écrit simplement :

$$\dot{x} = \sigma_c x \left(1 - \frac{x}{x_m}\right) - dx \quad (5.14)$$

où $\sigma_c = \alpha y_c$. La fonction $\phi(x) = (1 - x/x_m)$ est généralement dénommée *modèle logistique* dans la littérature. Par extension, le modèle (??) est appelé modèle logistique de croissance d'une population sur une ressource alimentaire non limitante. \square

Nous avons considéré jusqu'ici un modèle simple ne faisant intervenir que deux espèces X et Y . Cette description s'étend sans difficulté à des écosystèmes plus complexes dans lesquels plusieurs espèces biologiques, végétales ou animales, peuvent coexister et interagir au sein d'un même habitat. Voici un exemple.

Exemple 5.10. Un écosystème aquatique

Un écosystème aquatique, comme tout système écologique naturel, est généralement caractérisé par la cohabitation de trois types d'espèces biologiques : des espèces végétales, des espèces animales herbivores et des espèces animales carnivores. A titre d'exemple, considérons un étang (voir figure ??) dans lequel est

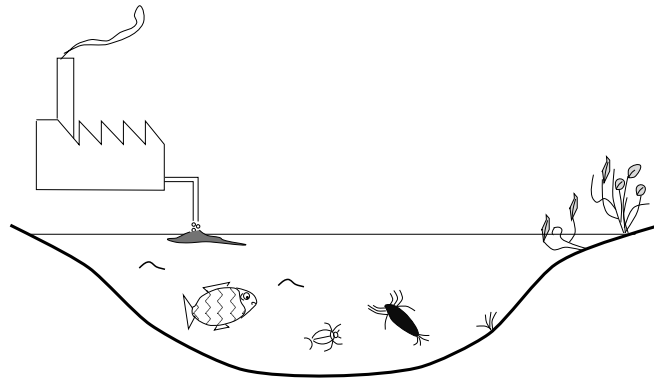
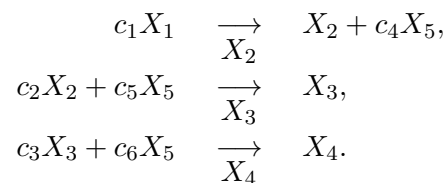


FIGURE 5.6 – Ecosystème aquatique

déversé un nutriment organique X_1 . Une population d'algues (phytoplancton) X_2 se développe par consommation de ce nutriment. Une population de petits crustacés herbivores X_3 pâture sur le phytoplancton qui constitue sa ressource alimentaire principale. Une population de poissons carnivores X_4 assure son développement et sa subsistance par la consommation des crustacés. La respiration animale consomme l'oxygène X_5 en solution dans l'eau produit par la photosynthèse. Cette description est schématisée par le réseau réactionnel suivant :



Un modèle d'état du système est établi sous les hypothèses de modélisation et avec les notations suivantes.

- Le nutriment organique est déversé avec un débit par unité de volume v .
- les trois espèces biologiques sont sujettes à une mortalité naturelle. Les coefficients de mortalité sont notés $d_i, i = 2, 3, 4$.
- Les poissons sont de plus l'objet d'une pêche dont l'intensité est proportionnelle à la densité de la population. Le coefficient de proportionnalité est noté d_1 .
- La cinétique de croissance des algues est décrite par le modèle logistique, avec une dépendance de Michaelis Menten par rapport à la concentration en nutriment.
- Les deux cinétiques de croissance des populations animales sont décrites par le modèle de Contois avec une dépendance de Michaelis Menten par rapport à la concentration en oxygène dissous.

Le modèle d'état de cet écosystème aquatique s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \\ \dot{x}_4 \\ \dot{x}_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -c_1 & 0 & 0 \\ 1 & -c_2 & 0 \\ 0 & 1 & -c_3 \\ 0 & 0 & 1 \\ c_4 & -c_5 & -c_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\mu_1 x_1 x_2}{x_1 + K_1} \left(1 - \frac{x_2}{x_{2c}}\right) \\ \frac{\mu_2 x_2 x_3}{x_2 + K_2 x_3} \frac{x_5}{x_5 + K_4} \\ \frac{\mu_3 x_3 x_4}{x_3 + K_3 x_4} \frac{x_5}{x_5 + K_5} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_1 + d_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} v \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Les variables d'état x_2, x_3, x_4 désignent les densités des trois populations biologiques tandis que x_1 et x_5 désignent respectivement les concentrations en nutriment et en oxygène dissous. \square

5.6. Exercices

Exercice 5.1. Un procédé chimique

Une installation de génie chimique est représentée à la figure ???. Une réaction réversible $A + B \leftrightarrow C$, obéissant à la loi d'action des masses, se déroule dans le réacteur. Le séparateur est supposé opérer une séparation parfaite et instantanée

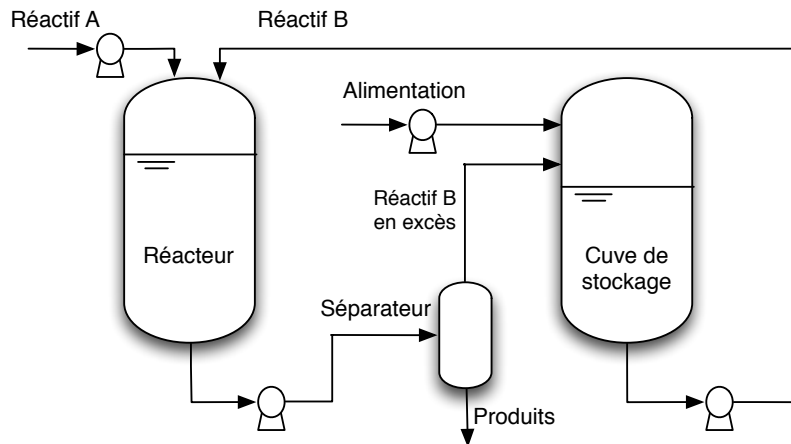


FIGURE 5.7 – Un procédé chimique

des trois espèces chimiques. Le réactif B est recyclé via une cuve de stockage. Le

réactif A et le produit C sont soutirés du système. Proposer un modèle d'état du système. \square

Exercice 5.2. Réacteur avec alimentations séparées

Nous avons considéré dans ce chapitre que les différentes espèces qui alimentent un réacteur sont fournies ensemble par une canalisation unique (voir par exemple la figure ??). Un tel dispositif peut avoir l'inconvénient de voir les réactions débiter dans la canalisation d'amenée avant d'atteindre le réacteur. Cet inconvénient est évité si les réactifs sont introduits dans le réacteur par des canalisations séparées. Reconsidérons l'exemple ?? avec des alimentations séparées pour les deux réactifs X_1 et X_2 (voir figure ??) :

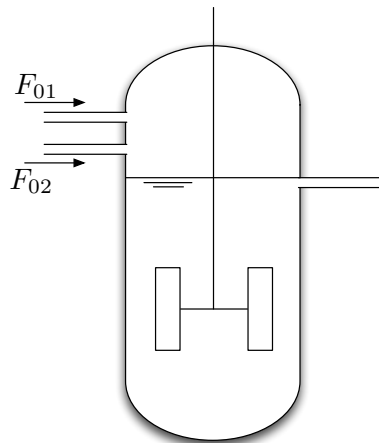


FIGURE 5.8 – Réacteur continu avec alimentations séparées

1. Etablir un modèle d'état du système si les variables d'entrée sont les deux débits volumique d'alimentation F_{01} et F_{02} .
2. Un cas particulier intéressant est celui où le réacteur est alimenté à débit volumique total constant ($F_{01} + F_{02} = \text{constante}$). Seule la composition de l'alimentation est variable. En pratique cela peut être réalisé en ajustant complémentirement les deux débits F_{01} et F_{02} avec une vanne à quatre voies (voir figure ??) de manière que leur somme soit constante. On choisit le débit F_{01} comme unique variable d'entrée et on définit le taux de dilution constant $d = (F_{01} + F_{02})/V$. Etablir le modèle d'état du système et montrer qu'il s'écrit sous la forme (??). \square

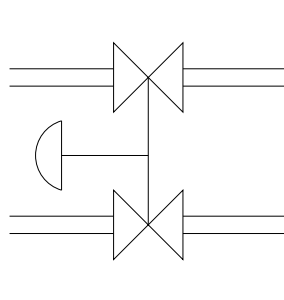


FIGURE 5.9 – Alimentations séparées avec vanne à quatre voies

Exercice 5.3. Réactifs et produits gazeux

Le modèle d'état (??) d'un réacteur continu parfaitement mélangé peut être étendu au cas de réactifs ou de produits gazeux. Supposons tout d'abord que le réacteur soit alimenté par un réactif X sous forme gazeuse (par exemple de l'oxygène) avec un débit massique Q_{in} (voir figure ??). Le réactif barbote dans le milieu

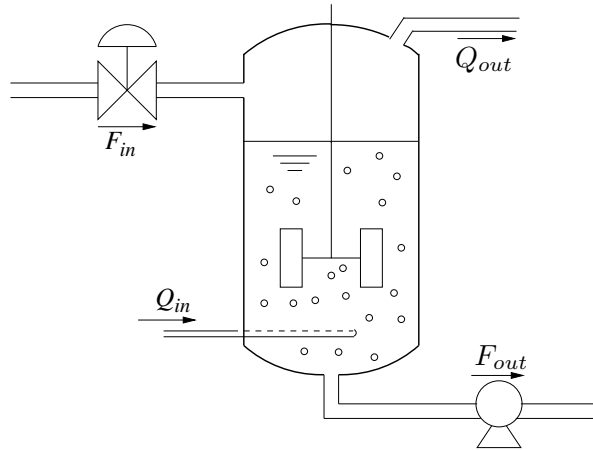


FIGURE 5.10 – Réacteur avec réactifs et produits gazeux

liquide où il est partiellement dissous. L'excès de réactif non-dissous s'échappe librement du réacteur sous forme gazeuse avec un débit massique Q_{out} . La quantité de réactif mise en solution par unité de temps est donc $Q_{in} - Q_{out}$. En se basant sur la loi de Henry et en négligeant la dynamique du transfert gaz-liquide, on peut modéliser cette quantité comme étant proportionnelle au débit gazeux d'alimentation d'une part et au déficit de saturation d'autre part :

$$Q_{in} - Q_{out} = aQ_{in}(x^{sat} - x)$$

où x désigne la concentration de l'espèce X en solution et x^{sat} la concentration de saturation de cette même espèce dans la phase liquide.

Considérons maintenant qu'un produit de réaction X (par exemple du CO_2) formé en solution est gazéifiable. Il s'échappe du milieu réactionnel avec un débit massique Q_{out} . Sous une hypothèse d'équilibre entre les phases liquide et gazeuse, on peut considérer que ce débit est proportionnel à la concentration du produit X en solution dans le milieu réactionnel :

$$Q_{out} = dx$$

- Comme dans l'exemple ??, considérons un réacteur continu dans lequel les deux réactions (??)-(??) se déroulent simultanément dans la phase liquide avec les cinétiques (??). Cette fois, nous supposons cependant que le réactif X_2 et le produit X_4 sont sous forme gazeuse. On demande d'établir le modèle d'état du système sous les hypothèses de modélisation suivantes :
 - Le réacteur est alimenté par le réactif initial X_1 en solution avec un débit volumétrique F_{in} et une concentration d'alimentation x_1^{in} .
 - Le réactif X_2 est injecté dans le réacteur sous forme gazeuse. La quantité de réactif X_2 mise en solution par unité de temps est notée $aQ_{in}(x_2^{sat} - x_2)$.
 - Les produits X_3 et X_4 sont formés en solution dans le milieu réactionnel. Le produit X_4 est gazéifiable et s'échappe du réacteur avec un débit gazeux dx_4 .
- Si les variables d'entrée sont le débit volumétrique d'alimentation liquide par unité de volume de milieu réactionnel $u_1 = F_{in}/V$ et le débit massique d'alimentation gazeuse par unité de volume de milieu réactionnel $u_2 = Q_{in}/V$, montrer que le modèle d'état possède la structure (??). \square

Exercice 5.4. Une réacteur biochimique

Un réacteur biochimique fonctionnant en mode CSTR met en jeu trois espèces : une population bactérienne X_1 , du glucose X_2 , et du lactose X_3 .

La dynamique du réacteur est décrite par le modèle d'état suivant (x_i désigne la concentration de l'espèce X_i) :

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= x_1x_2 - ux_1, \\ \dot{x}_2 &= -x_1x_2 + x_1x_3 - ux_2, \\ \dot{x}_3 &= -x_1x_3 + u(c - x_3) \quad c > 0.\end{aligned}$$

- Quel est le schéma réactionnel ?
- L'entrée u est positive : $u > 0$. Que représente-t-elle physiquement ?

3. Montrer que le système est positif. □

Exercice 5.5. *Des coccinelles et des pucerons*

Montrer que le système (??) du chapitre 1 modélisant l'interaction entre les populations de coccinelles et de pucerons est un système réactionnel. □

Exercice 5.6. *Une station d'épuration biologique aérobie*

Une station d'épuration biologique aérobie est schématisée à la figure ?? . Le

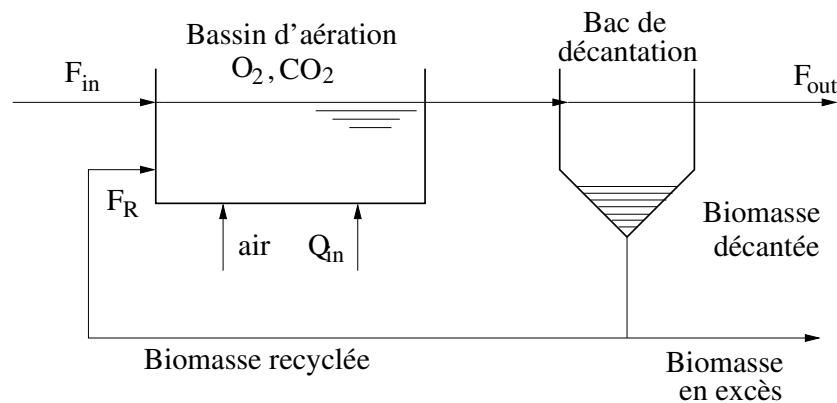


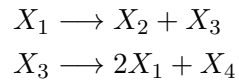
FIGURE 5.11 – Station d'épuration biologique aérobie

bassin d'aération est alimenté par des eaux usées (débit F_{in}) contenant un substrat organique polluant (concentration S). Ce substrat organique est dégradé par des microorganismes (concentration X) aérobies. Cette dégradation nécessite de l'oxygène dissout dans l'eau (concentration O) et produit du dioxyde de carbone (concentration C) sous forme dissoute mais qui se gazéifie aisément et sort du système sous forme gazeuse. L'oxygène dissout est fourni par un système d'aération (débit d'air Q_{in}). On fait l'hypothèse que les dynamiques de transfert entre phase gazeuse et phase liquide sont négligeables (instantanées).

La sortie du bassin d'aération est connectée à un bac de sédimentation (décantation) où la biomasse (c'est à dire la masse des microorganismes) est séparée du reste. L'eau clarifiée est évacuée du système (débit F_{out}). La biomasse est recyclée vers le bassin d'aération (débit F_R). Cependant, on prévoit la possibilité d'éliminer la biomasse en excès (débit F_S). Les niveaux dans le bassin d'aération et dans le décanteur sont supposés constants. Le bassin d'aération est supposé parfaitement mélangé. Le bassin de décantation (qui ne peut être parfaitement mélangé !) est modélisé par deux réservoirs (compartiments) parfaitement mélangés (un pour l'eau clarifiée, un pour la biomasse décantée). On suppose aussi qu'il n'y a aucune réaction biologique dans le décanteur. On demande d'établir un modèle d'état du système. □

Exercice 5.7. Un système non conservatif

Soit le réseau réactionnel suivant :



1. Etablir le modèle d'état d'un système réactionnel fermé sous les hypothèses de modélisation suivantes : principe d'action des masses pour la première réaction avec une vitesse d'ordre 2 par rapport à tous les réactifs, cinétique de Michaelis-Menten pour la deuxième réaction avec inhibition hyperbolique par X_2 .
2. Montrer que le système n'est pas conservatif. Donner une justification physique.
3. Montrer qu'il suffit d'ajouter un réactif initial dans la première ou la deuxième réaction pour rendre le système conservatif. \square