

Modélisation cinétique d'une transformation chimique

Dans le **cours de Chimie 10**, on a vu que la connaissance du mécanisme réactionnel d'une transformation chimique permettait d'établir un système d'équations différentielles dans lesquelles interviennent les concentrations molaires de toutes les espèces mises en jeu, qu'elles soient des réactifs, des produits ou des intermédiaires réactionnels.

Afin de déterminer comment évoluent les concentrations molaires de chacune de ces espèces au cours du temps, il faut résoudre ce système d'équations différentielles, mais ce n'est pas toujours simple. Le but de ce TP est de proposer une méthode itérative réalisée par un langage de programmation pour aider à cette résolution.

I- Modélisation de la transformation renversible $A \rightleftharpoons B$

On rappelle que le mécanisme réactionnel d'une transformation renversible $A \rightleftharpoons B$ peut être considéré comme l'association de deux actes élémentaires opposés :

$$\begin{cases} \textcircled{1} A \rightarrow B & \text{acte élémentaire dans le « sens direct », de constante de vitesse } k_d \text{ et de vitesse } v_d = k_d [A] \\ \textcircled{2} B \rightarrow A & \text{acte élémentaire dans le « sens indirect », de constante de vitesse } k_i \text{ et de vitesse } v_i = k_i [B] \end{cases}$$

Les variations temporelles des concentrations molaires des espèces **A** et **B** sont alors données par les deux équations différentielles :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_d \cdot [A] + k_i \cdot [B] \quad (1)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_d \cdot [A] - k_i \cdot [B] \quad (2)$$

La méthode permettant de connaître les solutions **[A]** et **[B]** de ces deux équations différentielles couplées est la **méthode d'Euler**. Celle-ci utilise la **formule de Taylor** qui permet d'écrire pour $h \rightarrow 0$:

$$f(t_0 + h) = f(t_0) + \left(\frac{df}{dt} \right)_{t_0} \cdot h$$

Cette relation permet de calculer la valeur de **f** à un instant « **t₀ + h** » connaissant :

f(t₀) = valeur de **f** à l'instant « **t₀** » ;

$\left(\frac{df}{dt} \right)_{t_0}$ = valeur de la dérivée de **f** à l'instant « **t₀** » ;

h = petite durée fixée arbitrairement appelée « pas de calcul » (suffisamment petite par rapport à la durée de l'étude) permettant de calculer les valeurs de **f** à intervalles de temps réguliers.

Si on applique cette méthode pour la concentration de l'espèce **A** qui vérifie l'équation différentielle (1), on a :

$$[A]_{t_0+h} = [A]_{t_0} + \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{t=t_0} \cdot h$$

$$\text{Soit : } [A]_{t_0+h} = [A]_{t_0} + (-k_d[A]_{t_0} + k_i[B]_{t_0}) \cdot h$$

Pour déterminer les valeurs de **[A]** à différentes dates en appliquant cette formule, il faut donc connaître les valeurs initiales **[A]₀** et **[B]₀** mais aussi la valeur du pas de calcul « **h** » qu'on s'impose. En outre, sur le plan chimique, la concentration molaire de l'espèce **A** diminuant au cours du temps, il faudra veiller à ce qu'elle ne devienne pas négative !

➤1- Pour $[A]_0 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$, $[B]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$, $k_d = 15 \text{ s}^{-1}$ et $k_i = 5 \text{ s}^{-1}$, indiquer les valeurs des concentrations molaires de A et de B dans les cases vides (détailler les calculs réalisés).

	t = 0	t = 0,01 s	t = 0,02 s
[A] (en mol.L⁻¹)	1,00		
[B] (en mol.L⁻¹)	0		

On se rend vite compte que le calcul à la main est très long et fastidieux. Pour que ces calculs se fassent automatiquement, on va donc utiliser un programme en Python qui permettra aussi d'afficher les courbes **[A](t)** et **[B](t)**. Ce programme est fourni page suivante dans le cas de l'acte élémentaire renversible $A \rightleftharpoons B$.

➤2- Compléter les lignes 6, 7, 10 et 11 du programme pour être en accord avec les contraintes de la question 1-.

➤3- A l'aide des lignes 14, 15 et 16 du programme, déterminer le nombre de concentrations molaires de A (et de B) qui seront calculées par ce programme.

➤4- Compléter la ligne 37 du programme.

➤5- Compléter le programme Python sur le lien ci-dessous, l'exécuter et observer l'allure des courbes tracées.

<https://colab.research.google.com/drive/1ohbkFig5tTqNMAIr0NhRDLo130WS9Tod>

➤6- Comparer les concentrations finales **[A]_F** et **[B]_F** : pourquoi était-ce prévisible ?

➤7- Modifier la valeur du « pas de calcul » et montrer qu'une valeur trop grande conduit à des solutions incohérentes.

```

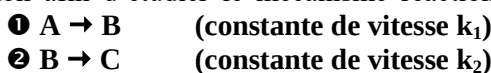
1. """importation des bibliothèques"""
2. import numpy as np          # Pour faire des calculs, tracer des tableaux ...
3. import matplotlib.pyplot as plt # Pour tracer des courbes
4.
5. """Conditions initiales"""
6. a = .....                  # Concentration molaire initiale en A (rn mol/L)
7. b = .....                  # Concentration molaire initiale en B (en mol/L)
8.
9. """Valeurs des constantes de vitesse"""
10. kd = .....                 # Constante de vitesse de l'acte élémentaire direct (en s-1)
11. ki = .....                 # Constante de vitesse de l'acte élémentaire indirect (en s-1)
12.
13. """Paramètres de la méthode d'intégration"""
14. duree = 1                   # Durée totale sur laquelle est faite l'étude (en s)
15. h = 0.01                   # Valeur du pas (en s)
16. N = int(duree/h)           # Calcul du nombre entier de points calculés
17.
18. """Définition des tableaux de valeurs"""
19. # On crée trois tableaux remplis de N zéros dans lesquels seront "rangés" les grandeurs calculées ultérieurement
20. T = np.zeros(N)             # Tableau des valeurs de temps, initialement rempli de 0
21. A = np.zeros(N)             # Tableau des valeurs de concentration de A, initialement rempli de 0
22. B = np.zeros(N)             # Tableau des valeurs de concentration de B, initialement rempli de 0
23.
24. """Remplissage des tableaux de valeurs calculées"""
25. # Première étape : on remplit le tableau des valeurs de temps
26. for i in range(N) :         # i prend des valeurs entières allant de 0 à N-1
27.     T[i] = i*h
28.
29. # Deuxième étape : on initialise les deux tableaux des valeurs de concentrations de A et B au cours du temps,
30. # en indiquant au premier rang (numéroté 0) la valeur de concentration initiale précédemment définie
31. A[0] = a                    # valeur de la concentration de A à l'instant initial
32. B[0] = b                    # valeur de la concentration de B à l'instant initial
33.
34. # Troisième étape : on remplit chaque tableau point par point en utilisant la méthode d'Euler
35. for i in range(N-1) :
36.     A[i+1] = A[i] + (- kd*A[i] + ki*B[i])*h # On calcule la valeur de [A] à la date t(i+1) connaissant sa valeur et celle de [B] à la date t(i)
37.     B[i+1] = ..... # On calcule la valeur de [B] à la date t(i+1) connaissant sa valeur et celle de
38.                     [A] à la date t(i)
39.
40. """Tracé des courbes donnant l'évolution des concentrations au cours du temps"""
41. plt.plot(T,A,'r-',label='$[A]=f(t)$')
42. plt.plot(T,B,'b-',label='$[B]=f(t)$')
43. plt.xlabel('temps en $s$')
44. plt.ylabel('concentrations en $mol/L$')
45. plt.title('Evolution des concentrations au cours du temps')
46. plt.legend()
47. plt.grid()
48. plt.show()

```

II- Autres modélisations

Réaliser les modélisations suivantes et commenter l'allure des courbes obtenues

- 8- Compléter le programme Python afin d'étudier le mécanisme réactionnel ci-dessous constitué de deux actes élémentaires successifs :



Enregistrer votre programme sur votre espace de travail puis tracer l'allure des courbes obtenues pour :
 $[A]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[B]_0 = [C]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$; $k_1 = 2 \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 0.2 \text{ s}^{-1}$; durée d'étude : 20 s

- 9- Compléter le programme Python afin d'étudier le mécanisme réactionnel du modèle de Michaelis-Menten en catalyse enzymatique :
- $$\begin{aligned}
 &\textcircled{1} \text{ E} + \text{S} \rightleftharpoons \text{ES} && \text{(constantes de vitesse } k_{1d} \text{ (direct) et } k_{1i} \text{ (indirect))} \\
 &\textcircled{2} \text{ ES} \rightarrow \text{E} + \text{P} && \text{(constante de vitesse } k_2\text{)}
 \end{aligned}$$

Enregistrer votre programme sur votre espace de travail puis tracer l'allure des courbes obtenues pour :
 $[S]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[E]_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $[ES]_0 = [P]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$;
 $k_{1d} = 8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$; $k_{1i} = 1 \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 0,1 \text{ s}^{-1}$; durée d'étude : 100 s