

Modélisation cinétique d'une transformation chimique - CORRIGE

2-1- D'après le tableau, on réalise des calculs à intervalles de temps réguliers et égaux à 0,01 s. Cette valeur correspond au pas du calcul, noté h.

$$\# [A]_{0,01} = [A]_0 + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0 \times h \quad \text{soit } [A]_{0,01} = [A]_0 + (-k_d \cdot [A]_0 + k_i \cdot [B]_0) \times h$$

AN → $[A]_{0,01} = 1,00 + (-15 \times 1,00 + 5 \times 0) \times 0,01$ soit $[A]_{0,01} = 0,85 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\# [B]_{0,01} = [B]_0 + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_0 \times h \quad \text{soit } [B]_{0,01} = [B]_0 + (k_d \cdot [A]_0 - k_i \cdot [B]_0) \times h$$

AN → $[B]_{0,01} = 0 + (15 \times 1,00 - 5 \times 0) \times 0,01$ soit $[B]_{0,01} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\# [A]_{0,02} = [A]_{0,01} + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{0,01} \times h \quad \text{soit } [A]_{0,02} = [A]_{0,01} + (-k_d \cdot [A]_{0,01} + k_i \cdot [B]_{0,01}) \times h$$

AN → $[A]_{0,02} = 0,85 + (-15 \times 0,85 + 5 \times 0,15) \times 0,01$ soit $[A]_{0,02} = 0,73 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\# [B]_{0,02} = [B]_{0,01} + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{0,01} \times h \quad \text{soit } [B]_{0,02} = [B]_{0,01} + (k_d \cdot [A]_{0,01} - k_i \cdot [B]_{0,01}) \times h$$

AN → $[B]_{0,02} = 0,15 + (15 \times 0,85 - 5 \times 0,15) \times 0,01$ soit $[B]_{0,02} = 0,27 \text{ mol.L}^{-1}$

2-2- "Conditions initiales"

a = 1 # Concentration molaire initiale en A (rn mol/L)
 b = 0 # Concentration molaire initiale en B (en mol/L)

"Valeurs des constantes de vitesse"

kd = 15 # Constante de vitesse de l'acte élémentaire direct (en s-1)
 ki = 5 # Constante de vitesse de l'acte élémentaire indirect (en s-1)

2-3- "Paramètres de la méthode d'intégration"

duree = 1 # Durée totale sur laquelle est faite l'étude (en s)
 h = 0.01 # Valeur du pas (en s)
 N = int(duree/h) # Calcul du nombre entier de points calculés

Il faut comprendre que le programme permettra de réaliser des calculs de concentrations toutes les 0,01 s pendant une durée totale de 1 s. Il réalisera donc $N = 1 / 0,01 = 100$ calculs de concentrations.

2-4- En accord avec la formule :

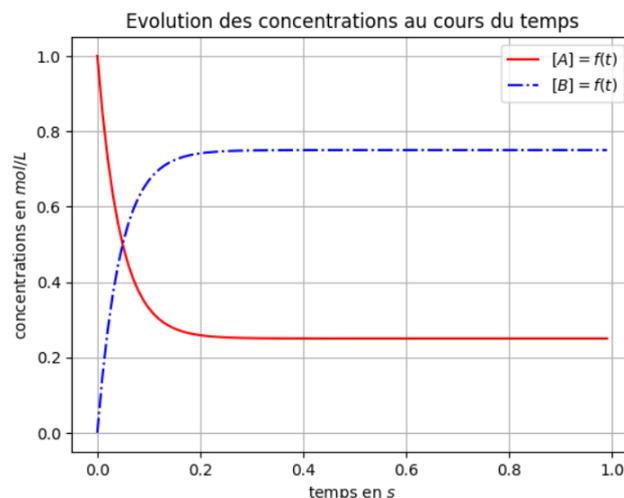
$$[B]_{i+1} = [B]_i + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_i \times h$$

On a donc : $[B]_{i+1} = [B]_i + (k_d \cdot [A]_i - k_i \cdot [B]_i) \times h$,

On écrira alors :

$$[B[i+1]] = [B[i]] + (kd \cdot A[i] - ki \cdot B[i]) \cdot h$$

2-5- En complétant le programme Python comme indiqué ci-dessus, on obtient les courbes suivantes, caractéristiques d'un **équilibre qui s'établit entre les espèces A et B.**



2-6- On constate que dans l'état final, $[B]_F > [A]_F$.

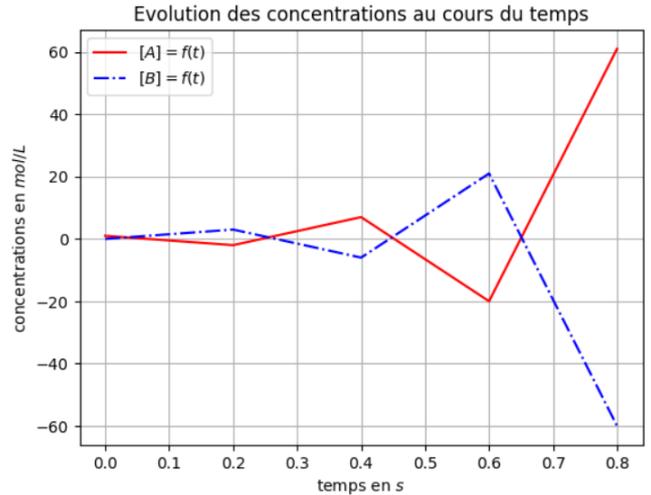
Ceci était prévisible car la constante de vitesse k_d dans le sens direct est plus grande que la constante de vitesse k_i dans le sens indirect, favorisant ainsi la formation de B plutôt que sa destruction pour reformer A.

De plus, on constate que le rapport $[B]_F / [A]_F$ est égal à 3, ce qui s'identifie au rapport k_d / k_i (voir démonstration dans l'Application 9 du cours de Chimie 10)

7- Si on **DIMINUE** la valeur « h » du pas de calcul pour une durée restant identique, cela revient à faire davantage de calculs de concentrations molaires. On constate alors que **l'allure des courbes [A] = f(t) et [B] = f(t) reste inchangée.**

Si on **AUGMENTE** la valeur « h » du pas de calcul pour une durée restant identique, cela revient à faire moins de calculs de concentrations molaires. On constate alors que **l'allure des courbes [A] = f(t) et [B] = f(t) devient incohérente**, avec parfois même des valeurs négatives de concentration ! Voir ci-contre avec un pas de calcul égal à 0,2 s.

Cela montre que **le pas de calcul « h » ne doit pas être choisi trop grand !** Typiquement, il doit être au moins 100 fois plus petit que la durée d'étude.



8- Soit le mécanisme réactionnel suivant : **① A → B (constante de vitesse k₁)**
② B → C (constante de vitesse k₂)

Les équations différentielles vérifiées par [A], [B] et [C] s'écrivent :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1.[A] \quad ; \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1.[A] - k_2.[B] \quad ; \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2.[B]$$

On en déduit donc que :

$$\# [A]_{i+1} = [A]_i + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_i \times h \text{ soit } [A]_{i+1} = [A]_i - k_1.[A]_i \times h$$

$$\# [B]_{i+1} = [B]_i + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_i \times h \text{ soit } [B]_{i+1} = [B]_i + (k_1.[A]_i - k_2.[B]_i) \times h$$

$$\# [C]_{i+1} = [C]_i + \left(\frac{d[C]}{dt}\right)_i \times h \text{ soit } [C]_{i+1} = [C]_i + k_2.[B]_i \times h$$

Le programme Python complet est donc le suivant :

"""Conditions initiales"""

```
a = 1 # Concentration molaire initiale en A (en mol/L)
b = 0 # Concentration molaire initiale en B (en mol/L)
c = 0 # Concentration molaire initiale en C (en mol/L)
```

"""Valeurs des constantes de vitesse"""

```
k1 = 2 # constante de vitesse du 1er acte élémentaire (en s-1)
k2 = 0.2 # constante de vitesse du 2ème acte élémentaire (en s-1)
```

"""Paramètres de la méthode d'intégration"""

```
duree = 20 # Durée totale sur laquelle est faite l'étude (en s)
h = 0.1 # Valeur du pas (en s)
N = int(duree/h) # Calcul du nombre entier de points calculés
```

"""Définition des tableaux de valeurs"""

```
# On crée quatre tableaux remplis de N zéros dans lesquels seront rangées les grandeurs calculées ultérieurement
T = np.zeros(N) # Tableau des valeurs de temps, initialement rempli de 0
A = np.zeros(N) # Tableau des valeurs de concentration de A, initialement rempli de 0
B = np.zeros(N) # Tableau des valeurs de concentration de B, initialement rempli de 0
C = np.zeros(N) # Tableau des valeurs de concentration de C, initialement rempli de 0
```

"""Remplissage des tableaux de valeurs calculées"""

```
# Première étape : on remplit le tableau des valeurs de temps
for i in range(N): # i prend les valeurs entières allant de 0 à N-1
    T[i] = i*h
```

Deuxième étape : on initialise les trois tableaux des valeurs de concentrations de A, B et C au cours du temps,
en indiquant au premier rang (numéroté 0) la valeur de concentration initialement définie

A[0] = a # Valeur de la concentration de A à l'instant initial
B[0] = b # Valeur de la concentration de B à l'instant initial
C[0] = c # Valeur de la concentration de C à l'instant initial

Troisième étape : on remplit chaque tableau point par point en utilisant la méthode d'Euler

for i in range (N-1) :

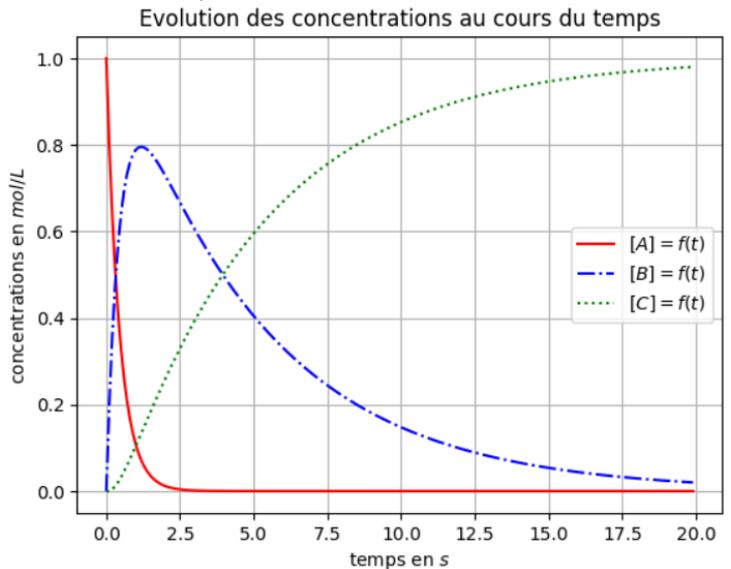
A[i+1] = A[i] - k1*A[i]*h # On calcule la valeur de [A] à la date t(i+1) connaissant sa valeur à la date t(i)

B[i+1] = B[i] + (k1*A[i] - k2*B[i])*h
On calcule la valeur de [B] à la date t(i+1) connaissant sa valeur et celle de [A] à la date t(i)

C[i+1] = C[i] + (k2*B[i])*h
On calcule la valeur de [C] à la date t(i+1) connaissant sa valeur et celle de [B] à la date t(i)

""Tracé des courbes donnant l'évolution des concentrations au cours du temps""

```
plt.plot(T,A,'r-',label='$[A]=f(t)$')
plt.plot(T,B,'b-.',label='$[B]=f(t)$')
plt.plot(T,C,'g:',label='$[C]=f(t)$')
plt.xlabel('temps en $s$')
plt.ylabel('concentrations en $mol/L$')
plt.title('Evolution des concentrations au cours du temps')
plt.legend()
plt.grid()
plt.show()
```



On obtient le graphique suivant où on constate que l'espèce A (courbe rouge) est rapidement transformée en B (courbe bleue) du fait d'une constante de vitesse k_1 plus grande que k_2 : **l'acte élémentaire est donc rapide.**

En revanche, l'acte élémentaire **2** correspondant à la transformation de B (courbe bleue) en C (courbe verte) est plus lent et constitue **l'étape cinétiquement déterminante** de ce mécanisme.

9- Soit le mécanisme réactionnel suivant :

1 $E + S \rightleftharpoons ES$ (constantes de vitesse k_{1d} (direct) et k_{1i} (indirect))
2 $ES \rightarrow E + P$ (constante de vitesse k_2)

Les équations différentielles vérifiées par [E], [S], [ES] et [P] s'écrivent :

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_{1d} \cdot [E] \cdot [S] + (k_{1i} + k_2) \cdot [ES] \quad ; \quad \frac{d[S]}{dt} = -k_{1d} \cdot [E] \cdot [S] + k_{1i} \cdot [ES]$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_{1d} \cdot [E] \cdot [S] - (k_{1i} + k_2) \cdot [ES] \quad ; \quad \frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [ES]$$

On en déduit donc que :

$[E]_{i+1} = [E]_i + \left(\frac{d[E]}{dt}\right)_i \times h$ soit $[E]_{i+1} = [E]_i + (-k_{1d} \cdot [E]_i \cdot [S]_i + (k_{1i} + k_2) \cdot [ES]_i) \times h$

$[S]_{i+1} = [S]_i + \left(\frac{d[S]}{dt}\right)_i \times h$ soit $[S]_{i+1} = [S]_i + (-k_{1d} \cdot [E]_i \cdot [S]_i + k_{1i} \cdot [ES]_i) \times h$

$[ES]_{i+1} = [ES]_i + \left(\frac{d[ES]}{dt}\right)_i \times h$ soit $[ES]_{i+1} = [ES]_i + (k_{1d} \cdot [E]_i \cdot [S]_i - (k_{1i} + k_2) \cdot [ES]_i) \times h$

$[P]_{i+1} = [P]_i + \left(\frac{d[P]}{dt}\right)_i \times h$ soit $[P]_{i+1} = [P]_i + k_2 \cdot [ES]_i \times h$

Le programme Python complet est donc le suivant :

""Conditions initiales""

```
s = 1 # Concentration molaire initiale en enzyme S (en mol/L)
e = 0.2 # Concentration molaire initiale en substrat E (en mol/L)
es = 0 # Concentration molaire initiale en complexe Enzyme-Substrat ES (en mol/L)
p = 0 # Concentration molaire initiale en produit P (en mol/L)
```

""Valeurs des constantes de vitesse""

k1d = 8 # constante de vitesse du 1er acte élémentaire dans le sens direct (en L.mol⁻¹.s⁻¹)
k1i = 1 # constante de vitesse du 1er acte élémentaire dans le sens indirect (en s⁻¹)
k2 = 0.1 # constante de vitesse du 2ème acte élémentaire (en s⁻¹)

""Paramètres de la méthode d'intégration""

duree = 100 # Durée totale sur laquelle est faite l'étude (en s)
h = 0.1 # Valeur du pas (en s)
N = int(duree/h) # Calcul du nombre entier de points calculés

""Définition des tableaux de valeurs""

On crée cinq tableaux remplis de N zéros dans lesquels seront "rangées" les grandeurs calculées ultérieurement
T = np.zeros(N) # Tableau des valeurs de temps, initialement rempli de 0
S = np.zeros(N) # Tableau des valeurs de concentration de S, initialement rempli de 0
E = np.zeros(N) # Tableau des valeurs de concentration de E, initialement rempli de 0
ES = np.zeros(N) # Tableau des valeurs de concentration de ES, initialement rempli de 0
P = np.zeros(N) # Tableau des valeurs de concentration de P, initialement rempli de 0

""Remplissage des tableaux de valeurs calculées""

Première étape : on remplit le tableau des valeurs de temps
for i in range (N) : # i prend les valeurs entières allant de 0 à N-1
T[i] = i*h

Deuxième étape : on initialise les 4 tableaux des valeurs de concentrations de E, S, ES et P au cours du temps,
en indiquant au premier rang (numéroté 0) la valeur de concentration initiale précédemment définie

S[0] = s # Valeur de la concentration de S à l'instant initial
E[0] = e # Valeur de la concentration de E à l'instant initial
ES[0] = es # Valeur de la concentration de ES à l'instant initial
P[0] = p # Valeur de la concentration de P à l'instant initial

Troisième étape : on remplit chaque tableau point par point en utilisant la méthode d'Euler

for i in range (N-1) :
S[i+1] = S[i] + (- k1d*S[i]*E[i] + k1i*ES[i])*h
On calcule la valeur de [S] à la date t(i+1) connaissant sa valeur et celles de [E] et de [ES] à la date t(i)
E[i+1] = E[i] + (- k1d*S[i]*E[i] + k1i*ES[i] + k2*ES[i])*h
On calcule la valeur de [E] à la date t(i+1) connaissant sa valeur et celle de [S] et de [ES] à la date t(i)
ES[i+1] = ES[i] + (k1d*S[i]*E[i] - k1i*ES[i] - k2*ES[i])*h
On calcule la valeur de [ES] à la date t(i+1) connaissant sa valeur et celle de [S] et de [E] à la date t(i)
P[i+1] = P[i] + k2*ES[i]*h
On calcule la valeur de [P] à la date t(i+1) connaissant sa valeur et celle de [ES] à la date t(i)

""Tracé des courbes donnant l'évolution des concentrations au cours du temps""

```
plt.plot(T,S,'r-',label='$[S]=f(t)$')  
plt.plot(T,E,'b-.',label='$[E]=f(t)$')  
plt.plot(T,ES,'g:',label='$[ES]=f(t)$')  
plt.plot(T,P,'c.',label='$[P]=f(t)$')  
plt.xlabel('temps en $s$')  
plt.ylabel('concentrations en $mol/L$')  
plt.title('Evolution des concentrations au cours du temps')  
plt.legend()  
plt.grid()  
plt.show()
```

On obtient le graphique suivant où on constate que, quasiment instantanément, l'enzyme E est en très grande partie transformée en complexe ES. La même quantité de substrat S est alors aussitôt consommée.

Puis, au fur et à mesure que le produit P se forme, on observe la disparition progressive du substrat S et la régénération de l'enzyme E sous sa forme libre, au détriment du complexe ES dont la concentration diminue petit à petit.

