

Modélisation cinétique d'une transformation chimique

Dans le **cours de Chimie 08**, 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 :

- ① $A \rightarrow B$ acte élémentaire dans le « sens direct », de constante de vitesse k_d et de vitesse $v_d = k_d [A]$
- ② $B \rightarrow A$ acte élémentaire dans le « sens indirect », de constante de vitesse k_i et de vitesse $v_i = k_i [B]$

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 indique que 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 « $t_0 + h$ » 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 la formule de Taylor pour la concentration de l'espèce **A**, on a :

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

Or, l'espèce **A** vérifie l'équation différentielle (1), ce qui permet de remplacer $\frac{d[A]}{dt}$ par « $-k_d \cdot [A] + k_i \cdot [B]$ ».

Ainsi : $[A]_{t_0+h} = [A]_{t_0} + (-k_d[A]_{t_0} + k_i[B]_{t_0}) \cdot h$ **Relation (1)**

➤1- Par une méthode analogue, exprimer **[B]_{t₀+h}** en fonction de **[A]_{t₀}**, **[B]_{t₀}**, **k_d**, **k_i** et **h** (**Relation (2)**).

Connaissant la valeur de **[A]_{t₀}**, **[B]_{t₀}**, **k_d**, **k_i** et **h**, les relations (1) et (2) permettent alors de déterminer les valeurs de **[A]_{t₀+h}** et de **[B]_{t₀+h}** ainsi que des valeurs à des dates ultérieures en réitérant le processus. Dans la suite, on prendra :

$$[A]_0 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1} ; [B]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1} ; k_d = 15 \text{ s}^{-1} ; k_i = 5 \text{ s}^{-1} ; h = 0,01 \text{ s}$$

➤2- Ecrire le calcul qu'il faut faire pour déterminer **[A](t₁ = 0,01s)** et **[B](t₁ = 0,01 s)**. Faire l'application numérique.

➤3- Ecrire le calcul qu'il faut faire pour déterminer **[A](t₂ = 0,02s)** et **[B](t₂ = 0,02 s)**. Faire l'application numérique.

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 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 $A \rightleftharpoons B$.

```

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 (en 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 [A] à la date t(i)
38.
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()

```

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

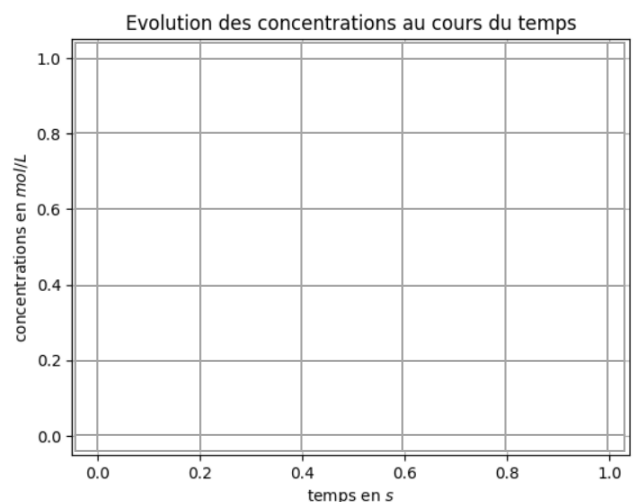
5- A l'aide des lignes 14, 15 et 16 du programme, déterminer le nombre de concentrations molaires de A (et de B) qui seront calculées par ce programme.

6- Compléter la ligne 37 du programme.

7- Compléter le programme Python sur le lien envoyé par mail, l'exécuter et observer l'allure des courbes tracées. Les reproduire ci-contre en relevant quelques valeurs caractéristiques.

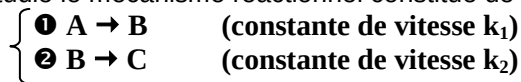
8- Calculer le rapport $\frac{[B]_F}{[A]_F}$. Comment retrouver sa valeur à partir des constantes de vitesse k_d et k_i ?

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



II- Modélisation de deux actes élémentaires successifs

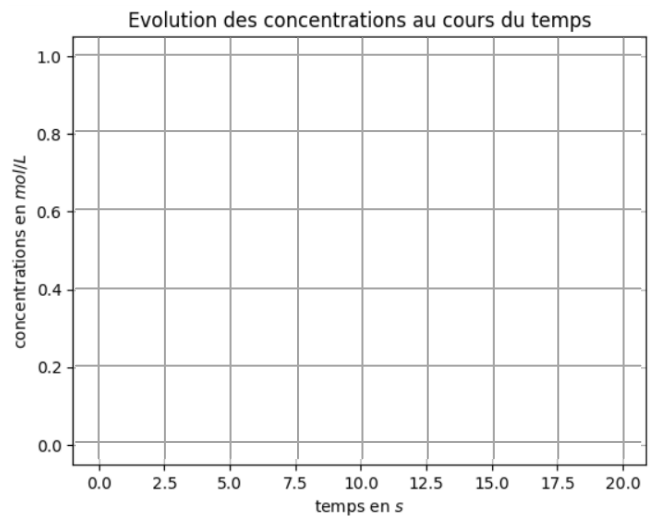
On étudie le mécanisme réactionnel constitué de deux actes élémentaires successifs :



Les conditions d'étude sont les suivantes :

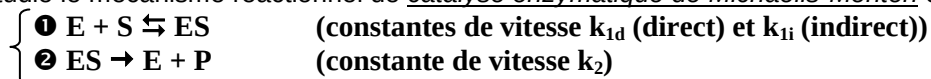
$$[A]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}; [B]_0 = [C]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}; k_1 = 2 \text{ s}^{-1}; k_2 = 0.2 \text{ s}^{-1}; \text{durée d'étude : 20 s}$$

- 10- Etablir les équations différentielles vérifiées par les concentrations $[A]$, $[B]$ et $[C]$.
- 11- En déduire les formules de Taylor permettant de calculer $[A]_{t_0+h}$, $[B]_{t_0+h}$ et $[C]_{t_0+h}$ en fonction de $[A]_{t_0}$, $[B]_{t_0}$, $[C]_{t_0}$, k_1 , k_2 et h .
- 12- En vous inspirant du programme Python précédent, créer un nouveau programme permettant de modéliser ce mécanisme réactionnel. Enregistrer votre programme sur votre espace de travail puis tracer l'allure des courbes obtenues ci-contre.



III- Modélisation de la catalyse enzymatique

On étudie le mécanisme réactionnel de catalyse enzymatique de Michaëlis-Menten ci-dessous :



Les conditions d'étude sont les suivantes :

$$[S]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}; [E]_0 = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}; [ES]_0 = [P]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}; \\ k_{1d} = 8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}; k_{1i} = 1 \text{ s}^{-1}; k_2 = 0.1 \text{ s}^{-1}; \text{durée d'étude : 100 s}$$

- 13- Etablir les équations différentielles vérifiées par les concentrations $[E]$, $[S]$, $[ES]$ et $[P]$.
- 14- En déduire les formules de Taylor permettant de calculer $[E]_{t_0+h}$, $[S]_{t_0+h}$, $[ES]_{t_0+h}$ et $[P]_{t_0+h}$ en fonction de $[E]_{t_0}$, $[S]_{t_0}$, $[ES]_{t_0}$, $[P]_{t_0}$, k_{1d} , k_{1i} , k_2 et h .
- 15- En vous inspirant du programme Python précédent, créer un nouveau programme permettant de modéliser ce mécanisme réactionnel. Enregistrer votre programme sur votre espace de travail puis tracer l'allure des courbes obtenues ci-contre.

