

Modélisation cinétique d'une transformation chimique - **CORRIGE**

1- D'après la formule de Taylor, $[B]_{t_0+h} = [B]_{t_0} + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{t_0} \times h$
 Or, $\left(\frac{d[B]}{dt}\right) = k_d \cdot [A] - k_i \cdot [B]$ donc : $[B]_{t_0+h} = [B]_{t_0} + (k_d \cdot [A]_{t_0} - k_i \cdot [B]_{t_0}) \times h$

2- # $[A]_{0,01} = [A]_0 + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0 \times h$ soit $[A]_{0,01} = [A]_0 + (-k_d \cdot [A]_0 + k_i \cdot [B]_0) \times h$
 AN $\rightarrow [A]_{0,01} = 1,00 + (-15 \times 1,00 + 5 \times 0) \times 0,01$ soit $[A]_{0,01} = 0,85 \text{ mol.L}^{-1}$
 # $[B]_{0,01} = [B]_0 + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_0 \times h$ soit $[B]_{0,01} = [B]_0 + (k_d \cdot [A]_0 - k_i \cdot [B]_0) \times h$
 AN $\rightarrow [B]_{0,01} = 0 + (15 \times 1,00 - 5 \times 0) \times 0,01$ soit $[B]_{0,01} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$

3- # $[A]_{0,02} = [A]_{0,01} + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{0,01} \times h$ soit $[A]_{0,02} = [A]_{0,01} + (-k_d \cdot [A]_{0,01} + k_i \cdot [B]_{0,01}) \times h$
 AN $\rightarrow [A]_{0,02} = 0,85 + (-15 \times 0,85 + 5 \times 0,15) \times 0,01$ soit $[A]_{0,02} = 0,73 \text{ mol.L}^{-1}$
 # $[B]_{0,02} = [B]_{0,01} + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{0,01} \times h$ soit $[B]_{0,02} = [B]_{0,01} + (k_d \cdot [A]_{0,01} - k_i \cdot [B]_{0,01}) \times h$
 AN $\rightarrow [B]_{0,02} = 0,15 + (15 \times 0,85 - 5 \times 0,15) \times 0,01$ soit $[B]_{0,02} = 0,27 \text{ mol.L}^{-1}$

4- **Conditions initiales**
 $a = 1$ # Concentration molaire initiale en A (en mol/L)
 $b = 0$ # Concentration molaire initiale en B (en mol/L)

Valeurs des constantes de vitesse
 $k_d = 15$ # Constante de vitesse de l'acte élémentaire direct (en s⁻¹)
 $k_i = 5$ # Constante de vitesse de l'acte élémentaire indirect (en s⁻¹)

5- **Paramètres de la méthode d'intégration**
 durée = 1 # Durée totale sur laquelle est faite l'étude (en s)
 h = 0.01 # Valeur du pas (en s)
 N = int(durée/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.

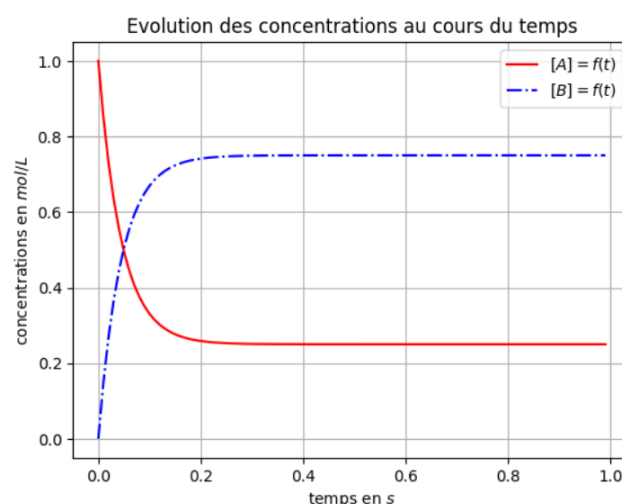
Il réalisera donc $N = 1 / 0,01 = 100$ calculs de concentrations.

6- 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 :

$$B[i+1] = B[i] + (k_d \cdot A[i] - k_i \cdot B[i]) \cdot h$$

7- 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**.



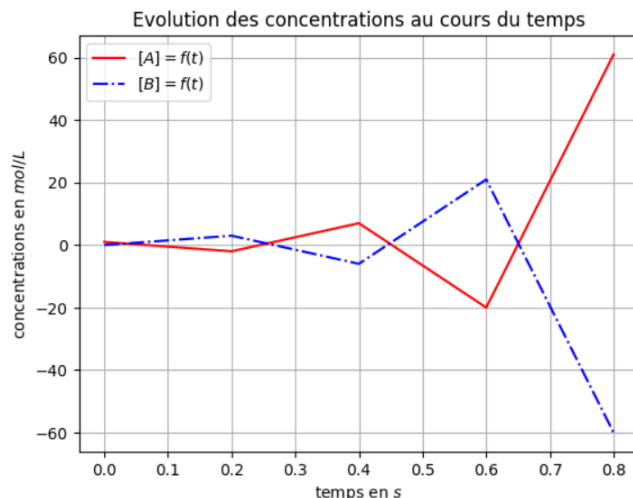
8- On lit $[A]_F = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[B]_F = 0,75 \text{ mol.L}^{-1}$.
 Le rapport $[B]_F / [A]_F$ vaut donc **3,0**, c'est-à-dire **autant que le rapport k_d / k_i** .

En effet, dans l'état final, la vitesse de l'acte $A \rightarrow B$ est égale à la vitesse de l'acte $B \rightarrow A$: on peut donc écrire que $k_d \cdot [A]_F = k_i \cdot [B]_F$, ce qui conduit bien à $[B]_F / [A]_F = k_d / k_i$.

- 9- 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.



- 10- Soit le mécanisme réactionnel suivant :
- ① $A \rightarrow B$ (constante de vitesse k_1)
 - ② $B \rightarrow C$ (constante de vitesse k_2)

On a donc :

- # $v_{\text{formation}}(A) = -v_1$, c'est-à-dire : $\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A]$
- # $v_{\text{formation}}(B) = v_1 - v_2$, c'est-à-dire : $\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B]$
- # $v_{\text{formation}}(C) = v_2$, c'est-à-dire : $\frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [B]$

- 11- On en déduit donc que :

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

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

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

- 12- 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 initiale précédemment 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')

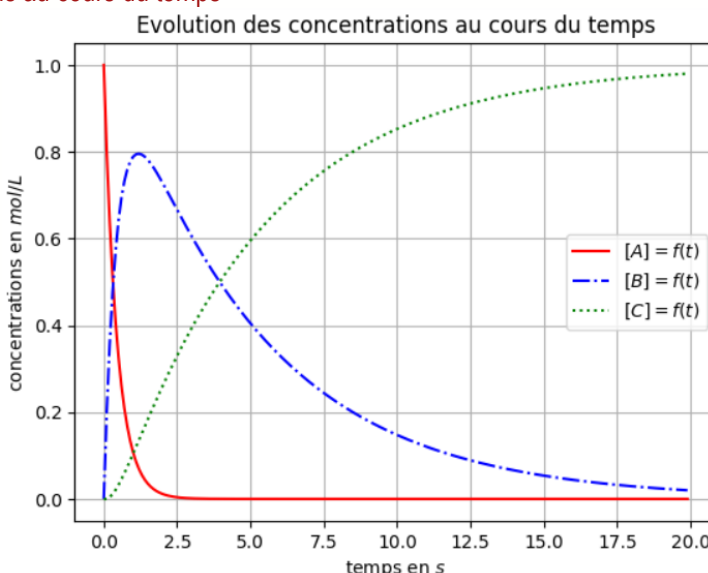
plt.ylabel('concentrations en mol/L')

plt.title('Evolution des concentrations au cours du temps')

plt.legend()

plt.grid()

plt.show()



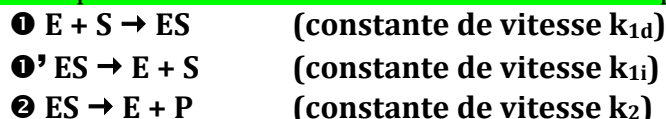
On obtient le graphique suivant où on constate que l'espèce A (courbe rouge) est rapidement transformée en B (courbe bleue) du fait d'une constante de vitesse k_1 plus grande que k_2 : **l'acte élémentaire est donc rapide.**

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.

13- Soit le mécanisme réactionnel suivant :



ASTUCE !!! Quand un mécanisme fait apparaître un ou plusieurs équilibres, il peut être plus pratique de décomposer celui-ci en deux actes élémentaires opposés comme ci-dessous :



On a donc : # $v_{\text{formation}}(E) = -v_1 + v_1' + v_2 \leftrightarrow$

$v_{\text{formation}}(S) = -v_1 + v_1' \leftrightarrow$

$v_{\text{formation}}(ES) = v_1 - v_1' - v_2 \leftrightarrow$

$v_{\text{formation}}(P) = v_2 \leftrightarrow$

$$\begin{aligned} \frac{d[E]}{dt} &= -k_{1d} \cdot [E] \cdot [S] + (k_{1i} + k_2) \cdot [ES] \\ \frac{d[S]}{dt} &= -k_{1d} \cdot [E] \cdot [S] + k_{1i} \cdot [ES] \\ \frac{d[ES]}{dt} &= k_{1d} \cdot [E] \cdot [S] - (k_{1i} + k_2) \cdot [ES] \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_2 \cdot [ES] \end{aligned}$$

14- On en déduit donc que :

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

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

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

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

15- 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.

