

## Correction Analyse numérique avec Python™ : Mécanisme réactionnel

### Analyse numérique 1.1 Réactions successives

1°) Le système d'équations différentielles est :

$$\begin{aligned}v_d(A) &= -\frac{d[A]}{dt} = r_1 + r_2 = k_1[A][B] + k_2[A][C] & \frac{d[A]}{dt} &= -r_1 - r_2 = -k_1[A][B] - k_2[A][C] \\v_d(B) &= -\frac{d[B]}{dt} = r_1 = k_1[A][B] & \frac{d[B]}{dt} &= -r_1 = -k_1[A][B] \\v_f(C) &= \frac{d[C]}{dt} = r_1 - r_2 = k_1[A][B] - k_2[A][C] & \Rightarrow \frac{d[C]}{dt} &= r_1 - r_2 = k_1[A][B] - k_2[A][C] \\v_f(D) &= \frac{d[D]}{dt} = r_1 + 2r_2 = k_1[A][B] + 2k_2[A][C] & \frac{d[D]}{dt} &= r_1 + 2r_2 = k_1[A][B] + 2k_2[A][C]\end{aligned}$$

2°) Programme python :

```
# Données relatives au système
```

```
k1 = 1 #en L.mol-1.s-1
```

```
k2 = 1 #en L.mol-1.s-1
```

```
C0 = 1 #concentration initiale pour les deux réactifs A et B
```

```
ABCD0=(C0,C0,0,0) #conditions initiales des réactifs et des produits
```

```
#avec z = [A, B, C, D], on a z' défini de la façon suivante :
```

```
def réaccompet(z,t):
```

```
    return([-k1*z[0]*z[1]-k2*z[0]*z[2],-k1*z[0]*z[1],k1*z[0]*z[1]-  
k2*z[0]*z[2],2*k2*z[0]*z[2]+k1*z[0]*z[1]])
```

```
#faire varier tmax pour zoomer sur le début de la réaction, ou pour atteindre l'équilibre
```

```
tmax = 10
```

```
nbpoints = 1000
```

```
Temps=np.linspace(0,tmax,nbpoints) #Temps est une liste de nbpoints temps de 0 à tmax heures.
```

```
ABCD = odeint(réaccompet,ABCD0,Temps) #résolution de l'équation différentielle
```

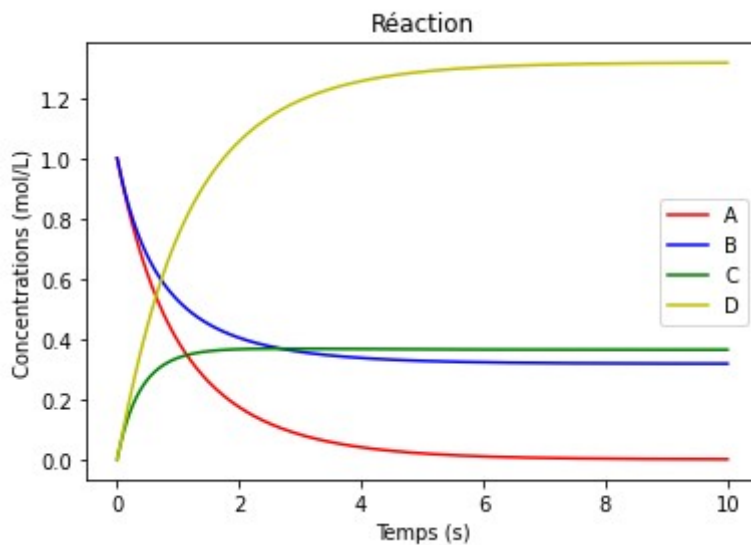
```
A = ABCD[:,0] #les concentrations en A sont dans la colonne 0
```

```
B = ABCD[:,1]#les concentrations en B sont dans la colonne 1
```

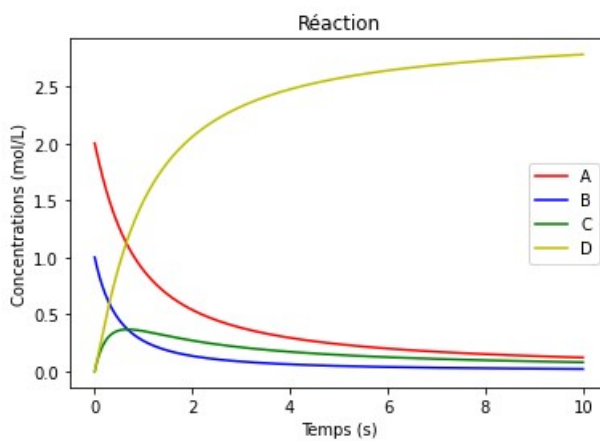
```
C = ABCD[:,2]#les concentrations en C sont dans la colonne 2
```

```
D = ABCD[:,3]#les concentrations en D sont dans la colonne 3
```

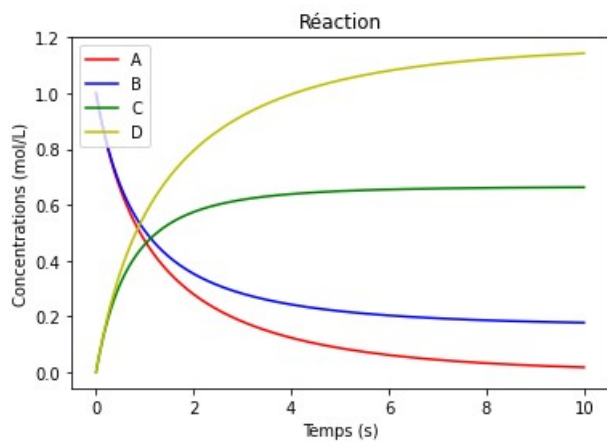
3°) Evolution des concentrations des réactifs et produits au cours du temps :



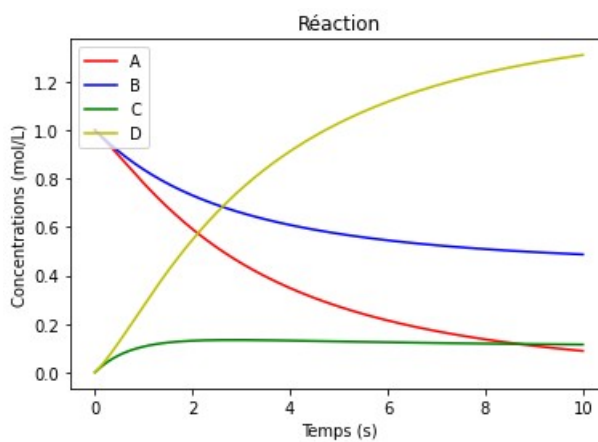
4°) En proportion stœchiométrique :



$k_2$  5 fois plus petit que  $k_1$



$k_1$  5 fois plus petit que  $k_2$  :



## Analyse numérique 1.2      Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique

1°) Le système d'équations différentielles est :

$$\frac{d[A]}{dt} = r_{-1} + r_{-2} - r_1 - r_2 = k_{-1}[B] + k_{-2}[C] - (k_1 + k_2)[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = r_1 - r_{-1} = -k_1[A] - k_{-1}[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = r_2 - r_{-2} = k_2[A] - k_{-2}[C]$$

2°) Programme python :

```
# Données relatives à la réaction de : A = B ou C
```

```
k1 = 1 #en min-1
```

```
km1 = 0.2 # en min-1
```

```
k2 = 0.4 # en min-1
```

```
km2 = 0.04 #en min-1
```

```
C0 = 1 #concentration initiale pour le réactif A
```

```
ABC0=(C0,0,0) #conditions initiales des réactifs et des produits
```

```
#avec z = [A, B, C], on a z' défini de la façon suivante :
```

```
def réacompét(z,t):
```

```
    return ([-(k1+k2)*z[0]**2+km1*z[1]+km2*z[2],k1*z[0]**2-km1*z[1],k2*z[0]**2-km2*z[2]])
```

```
#faire varier tmax pour zoomer sur le début de la réaction, ou pour atteindre l'équilibre
```

```
tmax = 10
```

```
nbpoints = 1000
```

```
Temps=np.linspace(0,tmax,nbpoints) #Temps est une liste de nbpoints temps de 0 à tmax heures.
```

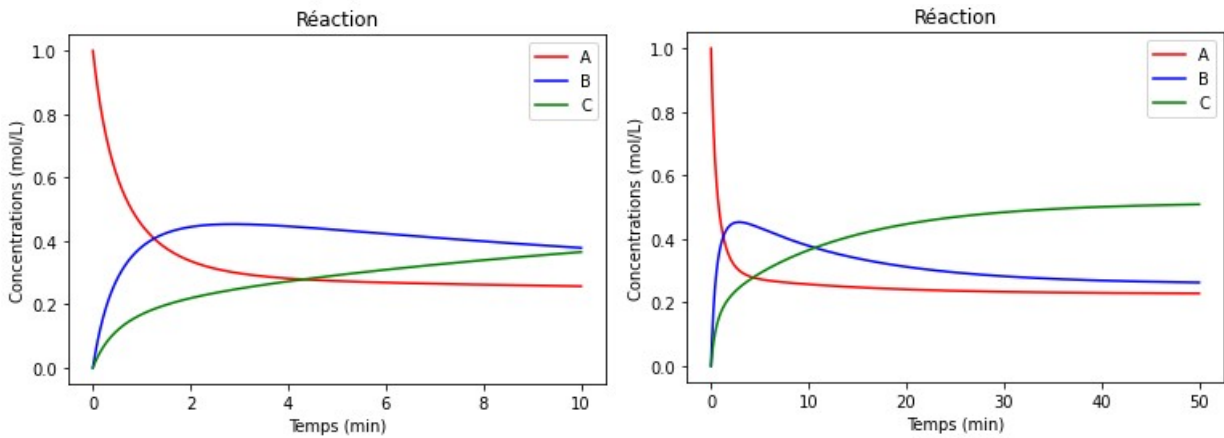
```
ABC = odeint(réacompét,ABC0,Temps) #résolution de l'équation différentielle
```

```
A = ABC[:,0] #les concentrations en réactifs sont dans la colonne 0
```

```
B = ABC[:,1]#les concentrations en produit C sont dans la colonne 1
```

```
C = ABC[:,2]#les concentrations en produit T sont dans la colonne 2
```

3°) le produit C est majoritaire au bout de 10.7 minutes ; la concentration en B est au maximum égale à 0.45 mol/L et elle est atteinte au bout de 2.85 minutes.



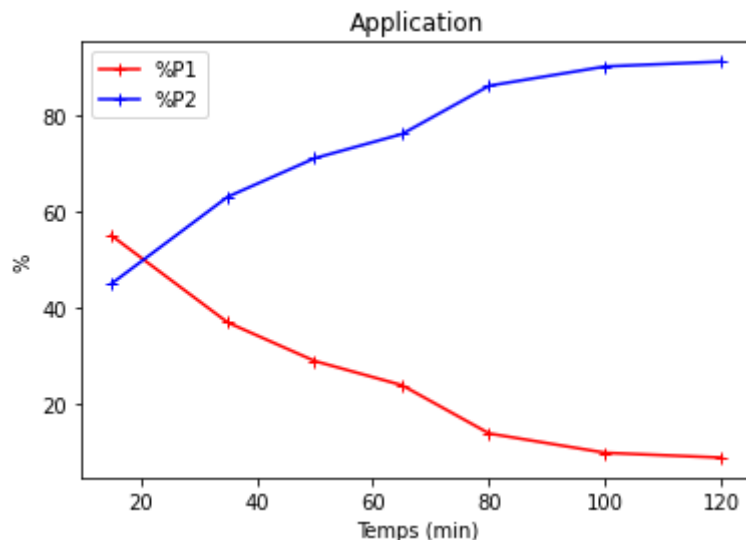
4°) 
$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = 5 \text{ et } K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = 10$$
de plus : 
$$\frac{k_1}{k_2} = 2,5 \text{ et } \frac{K_2}{K_1} = 2$$

5°) Dans les premiers instants de la réaction, le produit majoritaire est B, il se forme 2,5 fois plus vite et on est sous contrôle cinétique.

6°) Aux temps plus longs, le produit majoritaire est C, il se forme 2 fois plus vite et on est sous contrôle thermodynamique.

### Application :

7°) D'après les résultats expérimentaux ci-dessous :



**P1** est le produit cinétique, il se forme majoritairement dans les premières minutes, mais **P2** devient majoritaire au temps long, c'est donc le produit thermodynamique, le rapport **P2/P1** tend vers 10 qui est une valeur proche de la valeur  $K^\circ = 7$ .