

# Cinétique formelle : réactions complexes

---

## 1. Les réactions équilibrées

Une réaction équilibrée est en fait la superposition de deux réactions :

- La réaction directe de constante de vitesse  $k_1$  ou  $k_d$
- La réaction en sens inverse de constante de vitesse  $k_{-1}$  ou  $k_i$

### 1.1. Bilan matière et expression des lois cinétique d'une réaction équilibrée $A \rightleftharpoons B$ , avec les deux réactions, directe et inverse, d'ordre 1

$A \rightarrow B$  réaction directe de constante de vitesse  $k_1$  ;

$B \rightarrow A$  réaction inverse de constante de vitesse  $k_{-1}$

$A \rightleftharpoons B$  expression de la constante d'équilibre  $K^\circ$

$A$   $t=0$

$A$   $t$

$A$   $t \rightarrow \infty$

Définition de  $v_1$ , la vitesse de la réaction directe :

Définition de  $v_{-1}$ , la vitesse de la réaction inverse :

Expression de  $\frac{d[B]}{dt} =$

Pour déterminer l'expression de  $[A]$  et  $[B]$  au cours du temps, il faut donc résoudre l'équation différentielle précédente.

On utilise en général une condition particulière :

Condition particulière : Utilisation du temps  $t \rightarrow \infty$  où l'équilibre est atteint :

Question : peut-on utiliser la programmation Python pour résoudre ce problème cinétique ?

Réponse : OUI, évidemment...

### 1.2. Rappel : La méthode d'intégration d'Euler :

Elle se base sur la formule de Taylor qui permet d'écrire pour  $h \rightarrow 0$  :

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

Cette relation permet de calculer la concentration d'une espèce à un instant  $t_0+h$  connaissant sa valeur à l'instant  $t_0$  et la valeur de la dérivée à l'instant  $t_0$ .

### 1.3. Appliquons cette relation à notre étude cinétique de l'équilibre A=B

Pour la concentration de l'espèce A :  $[A]_{(t_0+h)} = [A]_{(t_0)} + h * \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{t_0}$

Or d'après ce que nous avons écrit précédemment :  $\frac{d[A]}{dt} =$

On peut donc calculer  $[A]_{t_0+h} =$

Quelles sont les contraintes à fixer dans notre calcul ?

Déterminer les valeurs initiales de [A] et [B] notées respectivement a et b

- Utiliser un h suffisamment petit
- Imposer que les concentrations en A et B ne sont jamais négatives.

### 1.4. Programme python proposé et solution graphique obtenue :

Tout commentaire sur le rôle de chaque ligne de calcul est le bienvenu !

```
import matplotlib.pyplot as plt

"""Conditions initiales"""
a=1 # en mol/L
b=0 # en mol/L

"""Paramètres de la méthode d'intégration"""
h=0.001 # en s
duree = 1 # en s

"""
kd=10 # en s^(-1)
ki=2 # en s^(-1)

"""

"""Listes des valeurs calculées des concentrations"""
LT=[0] # liste des instants t
LA=[a] # liste des concentrations successives de A
LB=[b] # liste des concentrations successives de B

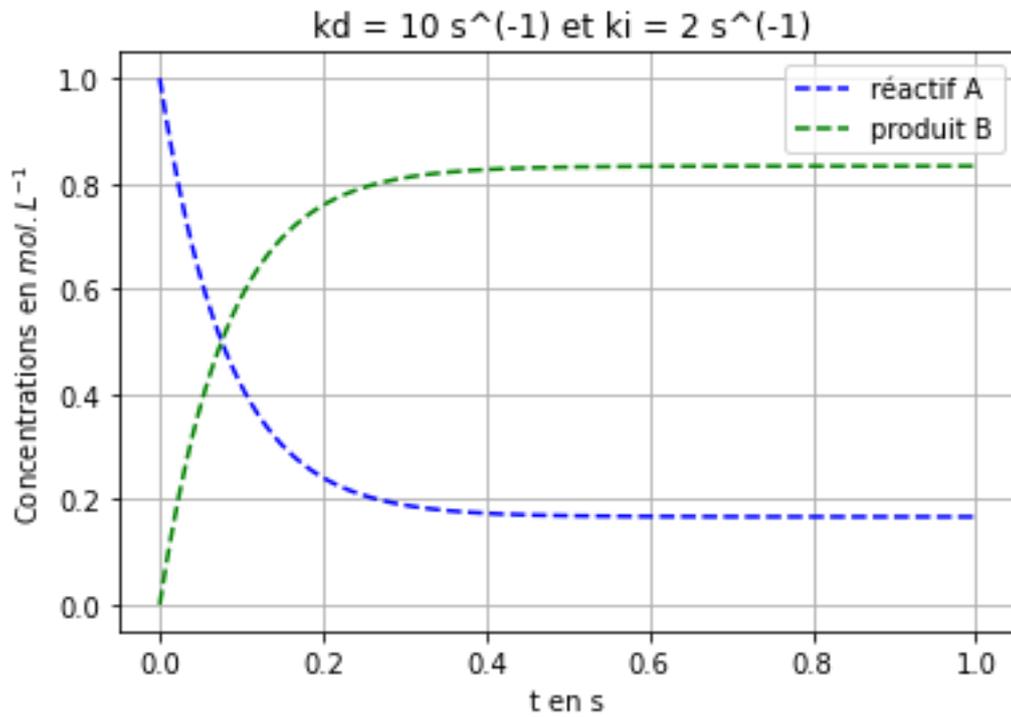
""" Boucle d'intégration """
nbpts =duree/h
i=1
while i<=nbpts and LA[-1] >= 0 and LB[-1] >= 0 :
    A=LA[-1]
    B=LB[-1]
    LT.append(i*h)
    LA.append(A - kd*A*h + ki*B*h)
```

```
LB.append(B + kd*A*h - ki*B*h)
i=i+1
```

```
"""Tracé des courbes des concentrations calculées en fonction du temps"""
```

```
plt.figure(1)
plt.plot(LT,LA,'b--', label='réactif A')
plt.plot(LT,LB,'g--', label='produit B')
plt.xlabel('t en s')
plt.ylabel('Concentrations en mol.L-1')
plt.title(f"kd = {kd} s-1 et ki = {ki} s-1 ")
plt.legend()
plt.grid()
plt.show()
```

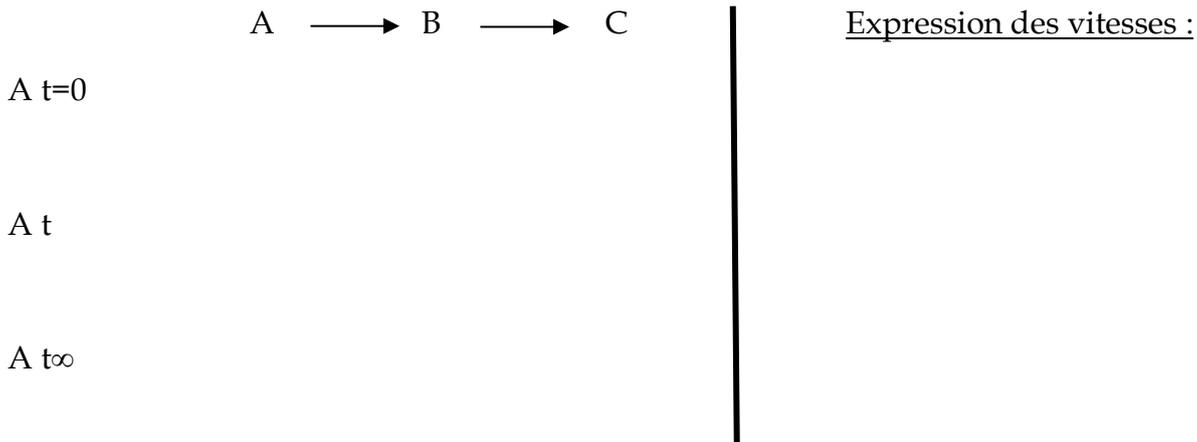
Graphe obtenu :



Commentaires :

## 2. Les réactions successives : cas de deux réactions d'ordre 1

### 2.1. Bilan matière et définition des vitesses d'évolution



### 2.2. Programme python proposé : analyse et commentaires

```
import matplotlib.pyplot as plt

"""Conditions initiales""" # en mol/L
a=1
b=0
c=0

"""Paramètres de la méthode d'intégration"""
h=0.001 # en s
duree = .6 # en s

"""Constantes de vitesse"""
k1=10 # en s-1
k2=10 # en s-1

"""Listes des valeurs des concentrations et des instants t"""
LT=[0]
LA=[a]
LB=[b]
LC=[c]

""" Boucle d'intégration"""
nbpts=duree/h
i=1
while i<=nbpts and LA[-1] >= 0 and LB[-1] >= 0 :
    A=LA[-1]
    B=LB[-1]
    C=LC[-1]
    LT.append(i*h)
    LA.append(A - k1*A*h)
    LB.append(B + k1*A*h - k2*B*h)
    LC.append(C+ k2*B*h)
    i=i+1

"""Tracé des courbes des concentrations calculées en fonction du temps"""
plt.figure(1)
plt.title(f" k1 = {k1} s-1 \ n k2 = {k2} s-1")
plt.plot(LT,LA,'b--', label='réactif A')
```

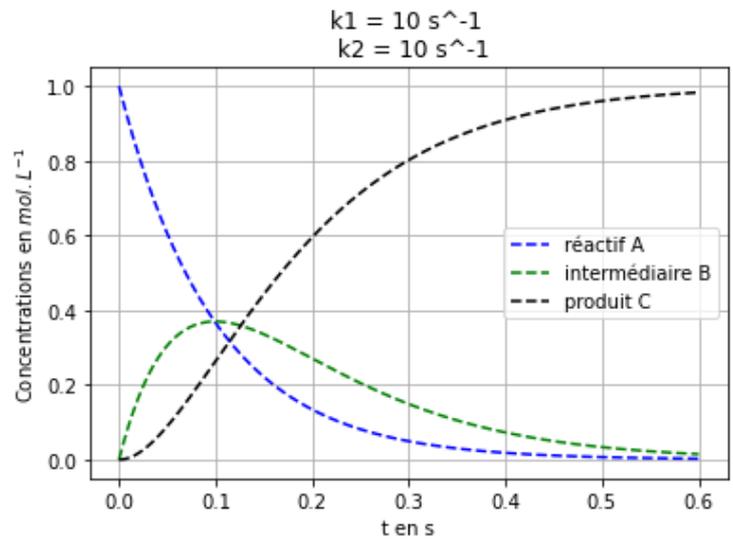
```

plt.plot(LT, LB, 'g--', label='intermédiaire B')
plt.plot(LT, LC, 'k--', label='produit C')
plt.xlabel('t en s')
plt.ylabel('Concentrations en mol.L^{-1}')
plt.grid()
plt.legend()

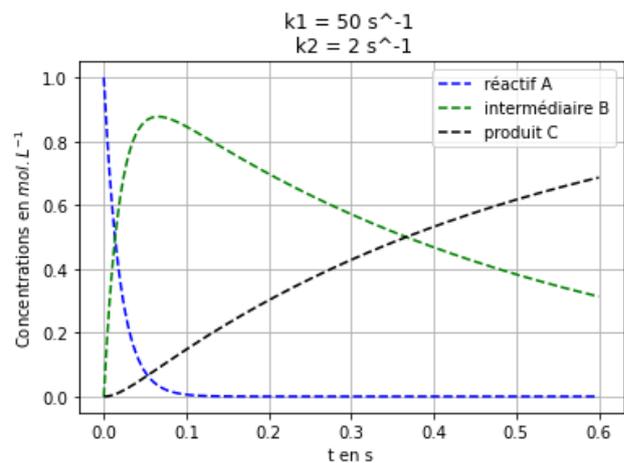
```

### 2.3. Evolution des concentrations en A, B et C en fonction des valeurs de $k_1$ et $k_2$

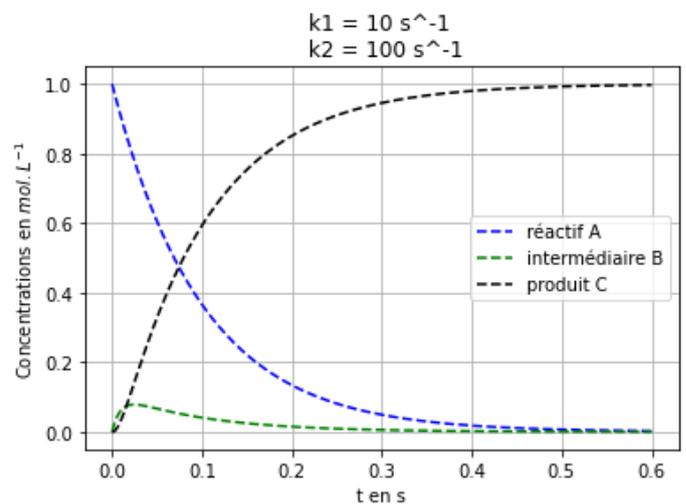
#### Cas général : $k_1=k_2=10$



#### Cas N°2 : $k_1=50$ ; $k_2=2 \text{ s}^{-1}$



#### Cas N°3 : $k_1=10$ ; $k_2=100 \text{ s}^{-1}$



3. Analyse et conclusion :

Définition de l'AEQS : Approximation de l'Etat Quasi Stationnaire :

Définition : Réaction cinétiquement déterminante :