Informatique - TP 10

Cinétique chimique

L'objectif de ce TD est d'observer les concentrations de divers réactifs et produits lors d'une réaction chimique faisant intervenir des produits intermédiaires. Plus précisément, nous considèrerons les réactions suivantes :

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

$$B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} C$$

qui conduisent au système suivant d'équations différentielles :

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} & = & k_{-1}[B] - k_1[A] \\ \dfrac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t} & = & k_1[A] + k_{-2}[C] - k_{-1}[B] - k_2[B] \\ \dfrac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t} & = & k_2[B] - k_{-2}[C] \end{cases}$$

Le travail à effectuer est double :

- résoudre numériquement les équations différentielles en adaptant la méthode d'Euler vue en cours et en TD ;
- représenter graphiquement l'évolution des concentrations des espèces A, B, C.

On rappelle que la méthode d'Euler pour la résolution différentielle est fondée sur l'approximation suivante : si f est une fonction dérivable alors $f'(t) = \lim\limits_{\mathrm{d}t \to 0} \dfrac{f(t+\mathrm{d}t) - f(t)}{\mathrm{d}t}$. On fait alors l'approximation $f'(t) \approx \dfrac{f(t+\mathrm{d}t) - f(t)}{\mathrm{d}t}$ pour une valeur de $\mathrm{d}t$ que l'on considère suffisamment petite.
Plus la valeur de $\mathrm{d}t$ choisie est petite, plus la solution numérique sera proche de la solution réelle, mais plus le temps de calcul sera long.
Par exemple, la première équation du système différentiel précédant s'écrit

$$\lim_{\mathrm{d}t \to 0} \frac{[A(t+\mathrm{d}t)] - [A(t)]}{\mathrm{d}t} = k_{-1}[B(t)] - k_1[A(t)]$$

d'où l'on déduit en utilisant l'approximation d'Euler et en posant $\delta = \mathrm{d}t$, $a_n = [A(t)]$, $a_{n+1} = [A(t+\mathrm{d}t)]$ et $b_n = [B(t)]$

$$\frac{a_{n+1} - a_n}{\delta} = k_{-1}b_n - k_1 a_n$$

c'est-à-dire

$$a_{n+1} = a_n + \delta\left(k_{-1}b_n - k_1 a_n\right)$$

Le même travail peut être effectué pour chaque équation différentielle ce qui permet d'obtenir des valeurs approchées des différentes concentrations aux temps $t_n = n\delta$.

1. Écrire une fonction `euler(T,delta,k1,k2,km1,km2)` permettant d'obtenir les listes des valeurs des concentrations A, B, C entre $t = 0$ et $t = T$. On prendra $a_0 = 1\mathtt{mol.L}^{-1}$, $b_0 = c_0 = d_0 = 0\mathtt{mol.L}^{-1}$.
2. Représenter graphiquement sur un même graphe l'évolution des concentrations des différents réactifs sur une durée d'environ 1000 secondes en utilisant
   - $k_1 = 2.10^{-2}\mathtt{s}^{-1}$, $k_2 = 8.10^{-3}\mathtt{s}^{-1}$ et

- $k_{-1} = k_{-2} = 0\mathtt{s}^{-1}$.

On pourra au besoin modifier la valeur de $\delta = 1\mathtt{s}$ si la qualité des solutions obtenues est suspecte.

3. ***Pour cette question, on répondra par un commentaire dans le fichier Python :*** que signifie, sur le plan chimique, le fait que les constantes k_{-1} et k_{-2} de la question précédente sont nulles ? comment cela peut-il se constater sur le graphique précédent ?
4. Faire une nouvelle représentation graphique des concentrations des trois espèces sur une durée d'environ 1000 secondes en prenant cette fois-ci
   - $k_1 = 2.10^{-2}\mathtt{s}^{-1}$, $k_2 = 5.10^{-3}\mathtt{s}^{-1}$ et
   - $k_{-1} = 5.10^{-3}\mathtt{s}^{-1}$ et $k_{-2} = 2.10^{-2}\mathtt{s}^{-1}$.
5. ***Pour cette question, on répondra par un commentaire dans le fichier Python :*** comment obtenir la limite des concentrations des trois espèces lorsque $t \to +\infty$ à l'aide des équations différentielles ?