

Correction TD Révision cinétique TPC 1.

Problème 1

18) D'après la présentation du sujet en italique :

$$r = k [\text{BrO}_3^-]^a [\text{Br}^-]^b [\text{H}_3\text{O}^+]^c$$

↑
propriété

19) Analyse des valeurs numériques :

$$[\text{BrO}_3^-]_0 \ll [\text{Br}^-]_0 \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+]_0.$$

↑
facteur ≈ 100

$$\Rightarrow [\text{Br}^-]_t \approx [\text{Br}^-]_0 \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+]_t \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \text{ (approximation)}$$

Rg Ces conditions expérimentales correspondent à pratiquer la méthode de DÉGÉNÉRESCENCE de l'ordre

En effet : $r = k [\text{BrO}_3^-]^a [\text{Br}^-]^b [\text{H}_3\text{O}^+]^c$: ordre $a+b+c$

devient $r \approx k [\text{BrO}_3^-]^a [\text{Br}^-]_0^b [\text{H}_3\text{O}^+]_0^c$

\Downarrow
 $k_{\text{app}} \Rightarrow$

$$r \approx k_{\text{app}} \cdot [\text{BrO}_3^-]^a$$

avec $k_{\text{app}} = k [\text{Br}^-]_0^b [\text{H}_3\text{O}^+]_0^c$

et ordre apparent = a ($< a+b+c$ si dégénéré).

20) temps de $1/2$ réaction : t au bout duquel la moitié du réactif de référence (ici BrO_3^-) a disparu.
limitant

Exploitation de la figure 3 : $t_{1/2} / [\text{BrO}_3^-]_{t_{1/2}} = \frac{[\text{BrO}_3^-]}{2}$

lecture graphique : $t_{1/2} = 1,9 \cdot 10^3 \text{ s}$

21) • Ordre 1 par rapport aux ions $\text{BrO}_3^- \Rightarrow a = 1$.

$$\text{Or } v = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{d\u00e9f}}}{-} \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{propri\u00e9t\u00e9}}}{k_{\text{app}}} [\text{BrO}_3^-]^1 \quad \# \text{ \u00e9quation cin\u00e9tique diff\u00e9rentielle}$$

On veut $[\text{BrO}_3^-] = f(t) \Rightarrow$ int\u00e9grer l'\u00e9quation diff\u00e9rentielle.

$$-\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{BrO}_3^-]$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{[\text{BrO}_3^-]} = -k_{\text{app}} \cdot dt \quad \# (\text{regroupement des variables})$$

ie $[\text{BrO}_3^-]$ \u00e0 gauche de $=$, dt \u00e0 droite $=$

$$\Rightarrow \left[\ln [\text{BrO}_3^-] \right]_{t=0}^t = -k_{\text{app}} [t]_{t=0}^t \quad \# (\text{int\u00e9gration entre 2 temps}).$$

$$\Rightarrow \ln \frac{[\text{BrO}_3^-]_t}{[\text{BrO}_3^-]_0} = -k_{\text{app}} t \quad \Rightarrow \boxed{[\text{BrO}_3^-]_t = [\text{BrO}_3^-]_0 \exp(-k_{\text{app}} t)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln [\text{BrO}_3^-]_t = \ln [\text{BrO}_3^-]_0 - k_{\text{app}} \cdot t}$$

ie $\ln [\text{BrO}_3^-]_t$ est une fct affine de t

\swarrow m\u00eame relation mais forme "affine" + exponentielle.

• Ordre 2 par rapport aux ions $\text{BrO}_3^- \Rightarrow a = 2$

$$\text{Or } v = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{d\u00e9f}}}{-} \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{prop}}}{k_{\text{app}}} [\text{BrO}_3^-]^2 \quad \# \text{ \u00e9quation cin\u00e9tique diff\u00e9rentielle}$$

On veut $[\text{BrO}_3^-] = f(t) \Rightarrow$ int\u00e9grer l'\u00e9quation diff\u00e9rentielle.

$$-\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{BrO}_3^-]^2$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{[\text{BrO}_3^-]^2} = -k_{\text{app}} \cdot dt \quad \# \text{ regroupement des variables}$$

$$\Rightarrow \left[-\frac{1}{[\text{BrO}_3^-]} \right]_{t=0}^t = -k_{\text{app}} [t]_{t=0}^t \quad \# \text{ int\u00e9gration entre 2 temps}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[\text{BrO}_3^-]_0} - \frac{1}{[\text{BrO}_3^-]_t} = -k_{\text{app}} t$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[\text{BrO}_3^-]_t} = \frac{1}{[\text{BrO}_3^-]_0} + k_{\text{app}} t}$$

ie $\frac{1}{[\text{BrO}_3^-]_t}$ est une fct affine de t .

Rq HS : • Grau 0 $\Rightarrow a=0. \Rightarrow -\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k_{app}$

$\Rightarrow d[\text{BrO}_3^-] = -k_{app} dt$

$\Rightarrow [\text{BrO}_3^-]_t = [\text{BrO}_3^-]_0 - k_{app} t$

ie $[\text{BrO}_3^-]_t$ est une fct affine de t

22 l'examen des figures 3, 4 et 5 montrent que :

• Fig 3 $[\text{BrO}_3^-]_t$ N'est PAS affine en fct de t $\Rightarrow a \neq 0$

• Fig 5 $1/[\text{BrO}_3^-]_t$ N'est PAS affine $\Rightarrow a \neq 2$

• Fig 4 $\ln[\text{BrO}_3^-]_t$ EST une fct affine de t $\Rightarrow a = -1$

$\Rightarrow v = k_{app} [\text{BrO}_3^-] = k [\text{BrO}_3^-]^b [\text{Br}^-]^c [\text{H}_3\text{O}^+]^c$

23 des expériences menées à 0°C, avec $[\text{BrO}_3^-]_0 = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ identiques dans les 3 cas, font varier la valeur de k_{app} .

Méthode de la vitesse initiale : $v_0 = k [\text{BrO}_3^-]_0^b [\text{Br}^-]_0^c [\text{H}_3\text{O}^+]_0^c$

$\Rightarrow \begin{cases} v_0(N^{\circ 1}) = k \cdot 10^{-3} \cdot 0,2^b \cdot 0,1^c \\ v_0(N^{\circ 3}) = k \cdot 10^{-3} \cdot 0,1^b \cdot 0,2^c \end{cases}$ seule modification

$\Rightarrow \frac{v_0(N^{\circ 3})}{v_0(N^{\circ 1})} = \frac{0,2^c}{0,1^c} = 2^c = \frac{16,4 \cdot 10^{-5}}{4,1 \cdot 10^{-5}} = 4 \quad (\Rightarrow c = 2)$

#méthode générale : $\log(v_0) = \log(k) + c \log 2 = \log 4$

$\Rightarrow c \log 2 = \log 4 \Rightarrow c = \frac{\log 4}{\log 2} = 2$

$\Rightarrow v_0(N^{\circ 1}) = k \cdot 10^{-3} \cdot 0,1^b \cdot 0,1^c$

$v_0(N^{\circ 2}) = k \cdot 10^{-3} \cdot 0,15^b \cdot 0,1^c$ seule modification

$\Rightarrow \frac{v_0(N^{\circ 2})}{v_0(N^{\circ 1})} = \left(\frac{0,15}{0,1}\right)^b = 1,5^b = \frac{6,2 \cdot 10^{-5}}{4,1 \cdot 10^{-5}} = 1,5 \Rightarrow b = 1$

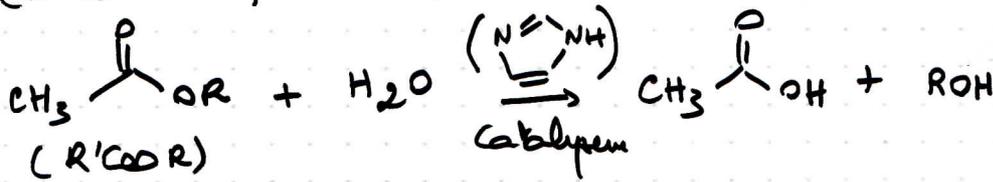
mol.l⁻¹.s⁻¹
par déf

Soit $v = k [\text{BrO}_3^-] [\text{Br}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ $\rightarrow \text{mol}^4 \cdot \text{L}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$

24 $v_0(N^{\circ 2}) = 4,1 \cdot 10^{-5} = k \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot (0,1)^2 \Rightarrow k = 41 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Problème 2

Q1 En obtient l'équation bilan en sommant toutes les étapes.
(mécanisme par stade).



$$v = - \frac{d[\text{R}'\text{COOR}]}{dt} = + \frac{d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = \frac{d[\text{ROH}]}{dt} = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

↑
déf ↑
déf ↑
déf ↑
déf

Le texte ne retient aucune de ces propositions et nous invite à retenir $v = v_1 = v_3$ (E) la 3^e étape est l'étape cinétiquement déterminante (étape d'apparition de RO^-)

↑
déf du sujet

Or l'analyse du mécanisme permet d'écrire :

$$v = v_3 = k_3 \cdot [\text{N}^{\oplus}\text{O}^{\ominus}]$$

d'objectif étant d'exprimer v uniquement en fonction de Im et $[\text{R}'\text{COOR}]$ il faut trouver des relations permettant d'exprimer $[\text{N}^{\oplus}\text{O}^{\ominus}]$ en fonction de Im et $[\text{R}'\text{COOR}]$.

Relations : AEQS appliqué à $\text{N}^{\oplus}\text{O}^{\ominus}$ (1^{er} intermédiaire réactionnel).

$$\frac{d[\text{N}^{\oplus}\text{O}^{\ominus}]}{dt} = 0 = v_1 - v_2 - v_3 + v_4$$

↑
AEQS analyse du mécanisme

↑
analyse du mécanisme

équation à développer grâce à Van't Hoff cinétique

$$\Rightarrow k_1[\text{Im}][\text{R}'\text{COOR}] - k_2[\text{N}^{\oplus}\text{O}^{\ominus}] - k_3[\text{N}^{\oplus}\text{O}^{\ominus}] + k_4[\text{N}^{\oplus}][\text{RO}^-] = 0$$

$$\Rightarrow k_1[\text{Im}][\text{R}'\text{COOR}] - (k_2 + k_3)[\text{N}^{\oplus}\text{O}^{\ominus}] \approx 0 \quad \text{Néglige}$$

$$\Rightarrow [\text{N}^{\oplus}\text{O}^{\ominus}] \approx \frac{k_1}{k_2 + k_3} [\text{Im}][\text{R}'\text{COOR}] \Rightarrow v = \frac{k_3 \cdot k_1}{k_2 + k_3} [\text{Im}][\text{R}'\text{COOR}]$$

$$\boxed{Q3} \quad N = (k_0 + k_{cat} [Im]) [R'COOR]$$

$$- [Im]_0 \gg [R'COOR]_0 \Rightarrow \forall t \quad [Im]_t \approx [Im]_0 = c^t$$

$$\Rightarrow N = (k_0 + k_{cat} [Im]_0) [R'COOR]$$

$$\Rightarrow \quad k_{obs}$$

$$N = k_{obs} \cdot [R'COOR]$$

avec

$$k_{obs} = k_0 + k_{cat} [Im]_0$$



$$EI \quad C_0$$

$$E_t \quad C_0 - \alpha$$

$$E_p \quad 0$$



$$\alpha$$

$$\alpha$$

$$C_0$$

$$C_0$$

$$A_t = \sum_{400} \epsilon \cdot [RO^-]_t$$

$$\text{or } K_A = \frac{[RO^-][H^+]}{[ROH]}$$

$$\Rightarrow A_t = \sum_{400} \epsilon \cdot \frac{K_A \cdot \alpha}{[H^+]} = \alpha \alpha$$

$$\Rightarrow [RO^-]_t = K_A \cdot \frac{\alpha}{[H^+]}$$

$$A_{\infty} = \epsilon_{400} \cdot l \cdot [RO^-]_{\infty} \quad \text{or} \quad K_A = \frac{[RO^-][H^+]}{[ROH]}$$

$$\Rightarrow A_{\infty} = \epsilon_{400} \cdot l \cdot \frac{K_A \cdot C_0}{[H^+]} = \alpha C_0$$

$$\Rightarrow [RO^-]_{\infty} = K_A \cdot \frac{C_0}{[H^+]}$$

$$\Rightarrow A_t = \frac{A_{\infty}}{C_0} \cdot x$$

$$Q_{22} - \frac{d[R'COOR']}{dt} = k_{obs} [R'COOR'] \quad \left(\text{car } N = -\frac{d[R'COOR']}{dt} = +\frac{d[RO^-]}{dt} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k_{obs} (C_0 - x)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{C_0 - x} = k_{obs} \cdot dt$$

$$\Rightarrow -[\ln(C_0 - x)]_{t=0}^t = k_{obs} [t]_{t=0}^t$$

$$\Rightarrow \ln \frac{C_0}{C_0 - x_t} = k_{obs} \cdot t \quad \left\| \begin{array}{l} A_{\infty} = \alpha C_0 \\ A_t = \alpha x \end{array} \right. \Rightarrow A_{\infty} - A_t = \alpha (C_0 - x)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{A_{\infty}}{A_{\infty} - A_t} = k_{obs} \cdot t \quad \Rightarrow \text{tracer } \ln \frac{A_{\infty}}{A_{\infty} - A_t} \text{ en fct de } t$$

\Rightarrow Droite de pente k_{obs} .

Q5) de pente $k_{obs} = k_0 + k_{cat} [I]_0$

$$\text{et pente} = - \frac{k_{obs} \cdot K_A}{\ln 10 \cdot [H^+]}$$

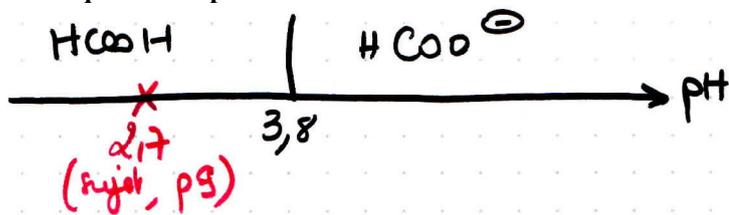
$$\Rightarrow k_{obs} = - \frac{\text{pente} \cdot \ln 10 \cdot [H^+]}{K_A}$$

Q6) Il suffit de tracer $k_{obs} = k_1 + k_{cat} [I]_0$ en fonction de $[I]_0$.

\rightarrow Machine: Ordonnée à l'origine = $k_0 = 43,9 \text{ s}^{-1}$

pente = $k_{cat} = 1,30 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$

1



⇒ la forme prédominante est HCOOH.

2

AuCl_4^- présente un maximum d'absorption à $\lambda \approx 300 \text{ nm}$, mais $A > 2 \Rightarrow$ la loi de Beer Lambert pourrait ne pas être vérifiée.

Dans la mesure où seul AuCl_4^- absorbe dans ce domaine, on pourrait utiliser $\lambda_0 \approx 270 \text{ nm}$, où la sensibilité est largement suffisante, A plus proche de 1, et surtout, où les courbes sont toutes parfaitement distinctes, pour une meilleure sensibilité.

3

$$A = \epsilon_{270}^{\text{AuCl}_4^-} \cdot l \cdot [\text{AuCl}_4^-]$$

Comme $[\text{AuCl}_4^-] \downarrow$ au cours du temps $\Rightarrow A \downarrow$

⇒

Courbe (b) à 120 min
Courbe (a) à 0 min.

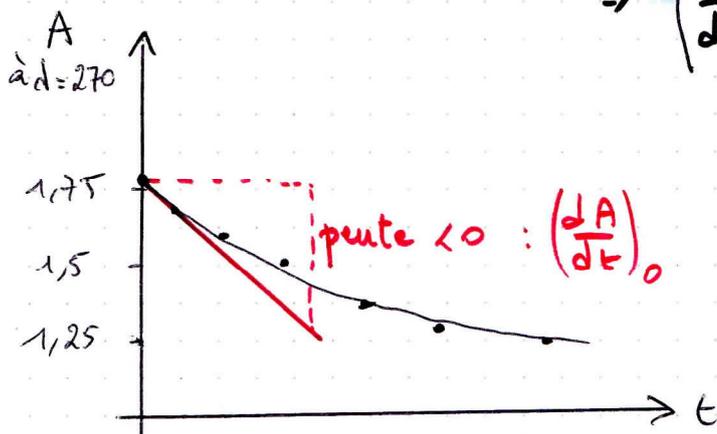
4

$$N = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{AuCl}_4^-]}{dt} \Rightarrow N_0 = -\frac{1}{2} \left(\frac{d[\text{AuCl}_4^-]}{dt} \right)_0$$

5

$$A = \epsilon_{270}^{\text{AuCl}_4^-} \cdot l \cdot [\text{AuCl}_4^-] \Rightarrow \frac{dA}{dt} = \epsilon_{270}^{\text{AuCl}_4^-} \cdot l \cdot \frac{d[\text{AuCl}_4^-]}{dt}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dA}{dt} \right)_0 = -2 \cdot \epsilon_{270}^{\text{AuCl}_4^-} \cdot l \cdot N_0$$



En traçant $A = f(t)$
 ⇒ détermination de la pente à $t=0$
 ⇒ proportionnelle à N_0 .

$$\boxed{6} \quad v = k [AuCl_4^-]^p [HCOOH]^q$$

✓ l'expérience $[HCOOH]_0 > 10 [AuCl_4^-]_0$.

$$\Rightarrow [HCOOH]_t \approx [HCOOH]_0$$

$$\Rightarrow v \approx \underbrace{k [HCOOH]_0^q}_{k_{obs}} \cdot [AuCl_4^-]^p$$

$$\boxed{7} \quad v_0 = \underbrace{k [HCOOH]_0^q}_{k_{obs}(a)} \cdot [AuCl_4^-]_0^p$$

$$\Rightarrow \underbrace{\log v_0}_y = \underbrace{\log k_{obs}(a)}_b + \underbrace{p}_a \underbrace{\log [AuCl_4^-]_0}_x$$

Donc $\log v_0$ est une fonction affine de $\log [AuCl_4^-]_0$ de pente $p = 0,99 \approx 1$.

On peut donc considérer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à $AuCl_4^-$.

$\boxed{8}$ k_{obs} est une fonction de $[HCOOH]_0$.

$$k_{obs} = k [HCOOH]_0^q \Rightarrow \ln(k_{obs}) = \ln k + q \ln [HCOOH]_0$$

Donc $\ln(k_{obs})$ est une fonction affine de $\ln [HCOOH]_0$ de pente $q = 0,51 \approx \frac{1}{2}$.

On peut donc considérer que la réaction est d'ordre $\frac{1}{2}$ par rapport à $HCOOH$.

$$\Rightarrow v = k [HCOOH]^{1/2} [AuCl_4^-]$$

En aucun cas cette réaction n'est un acte élémentaire.

Pour un acte élémentaire : ordre = entiers = molécularité ≤ 2

9 Dans cette expérience k_{obs} varie selon T , selon la loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

$$k_{obs} = k \cdot \underbrace{[\text{HCOOH}]_0}_{c^c}^{1/2}$$

$$\ln k_{obs} = \ln k + \frac{1}{2} \ln [\text{HCOOH}]_0 = \ln A - \frac{E_A}{RT} + \frac{1}{2} \ln [\text{HCOOH}]_0$$

$$\Rightarrow \underbrace{\ln k_{obs}}_Y = \underbrace{\ln A + \frac{1}{2} \ln [\text{HCOOH}]_0}_b - \underbrace{\frac{E_A}{R}}_a \times \underbrace{\frac{1}{T}}_X$$

Donc $\ln k_{obs}$ est une fonction affine de $\frac{1}{T}$ de pente $-\frac{E_A}{R}$

$$\Rightarrow -\frac{E_A}{R} = -4,44 \cdot 10^3 \Rightarrow E_A = 4,44 \cdot 10^3 \times 8,31$$

$$\Rightarrow \boxed{E_A = 36,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

L'ordonnée à l'origine permet aussi de calculer A :

$$11,8 = \ln A + \frac{1}{2} \ln (1,5 \cdot 10^{-3})$$

$$\Rightarrow \boxed{A = 3,44 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}}$$

(même unité que k).

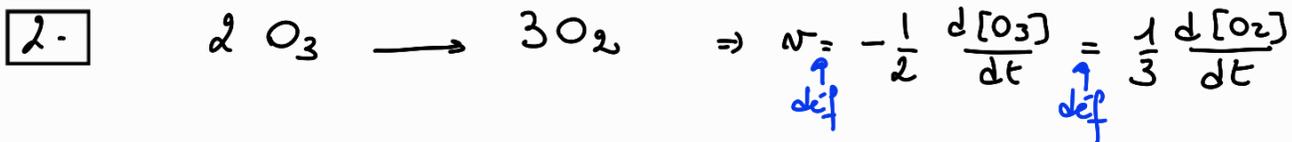
Problème 4

Décomposition de l'ozone

1. O^\bullet est fabriqué par l'étape 1 de constante $5 \cdot 10^{-4}$ et consommé par l'étape 2 de constante $10^{+20} \gg 5 \cdot 10^{-4}$.

IP est donc fabriqué lentement
consommé rapidement } \Rightarrow c'est un IR instable

auquel on peut appliquer l'AEQS ($[O^\bullet] \approx 0$ etc).



$N_{\text{d'eff } O_3} = -\frac{d[O_3]}{dt} = 2 N$ - Nous le noterons N_D .

3.

$-N_D = \frac{d[O_3]}{dt} = -N_1 + N_{-1} - N_2 = -k_1 [O_3][R] + k_{-1} [O_2][O^\bullet][R] - k_2 [O_3][O^\bullet]$ (1)
 analyse du mécanisme (pointing to the first part), Van't Hoff (pointing to the second part), ne convient pas. (pointing to the third part)

On applique AEQS appliqué à O^\bullet :

$\frac{d[O^\bullet]}{dt} = 0 = N_1 - N_{-1} - N_2 = k_1 [O_3][R] - k_{-1} [O_2][O^\bullet][R] - k_2 [O_3][O^\bullet]$
 AEQS (pointing to 0), analyse du mécanisme (pointing to the first part), Van't Hoff (pointing to the second part)

$\Rightarrow -k_2 [O_3][O^\bullet] = -k_1 [O_3][R] + k_{-1} [O_2][O^\bullet][R]$ (2)

$\Rightarrow [O^\bullet] = \frac{k_1 [O_3][R]}{k_{-1} [O_2][R] + k_2 [O_3]}$ (3)

Donc (1) et (2) $\Rightarrow -N_D = -2 k_2 [O_3][O^\bullet]$ (4)

et (4) + (3) $\Rightarrow N_D = \frac{2 k_1 k_2 [O_3]^2 [R]}{k_{-1} [O_2][R] + k_2 [O_3]}$

LA RÉACTION N'A PAS d'ORDRE.

$$\boxed{4-} \quad N_D = - \frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2 k_1 k_2 [O_3]^2 [I]}{k_{-1} [O_2] [I] + k_2 [O_3]}$$

↓
dér

Tableau d'avancement:

	$2 O_3$	(M)	$3 O_2$
EI	C_0	$[M]_0$	0
Et	$C_0 - 2x$	$[I]_0$	$3x$

$$\Rightarrow - \frac{d(C_0 - 2x)}{dt} = \frac{2 k_1 k_2 (C_0 - 2x)^2 [I]_0}{k_{-1} (3x) [I]_0 + k_2 (C_0 - 2x)}$$

$$\Rightarrow \cancel{2} \frac{dx}{dt} = \frac{\cancel{2} k_1 k_2 (C_0 - 2x)^2 [I]_0}{3 k_{-1} [I]_0 x + k_2 (C_0 - 2x)} \quad \text{DIFFICILE à INTÉGRER sans approximations}$$

5- La méthode d'Euler va reposer sur la fonction "pente"

$$\Rightarrow dx = \frac{k_1 k_2 (C_0 - 2x)^2 [I]_0}{3 k_{-1} [I]_0 x + k_2 (C_0 - 2x)} \cdot dt$$

fonction pente
calculable en tout x.

et sur l'expression $x_{n+1} = x_n + \text{pente}(x) \cdot dt$
base de la méthode d'Euler.

\Rightarrow accès au traçé calculé, point par point, de $x_n = f(t)$
où t est une somme de dt .

Pour tout x calculé, on pourra alors calculer le taux de conversion de O_3 : $t_{CO_3} = \frac{2x}{C_0}$

et le taux de formation de O_2 : $t_{FO_2} = \frac{3x}{3 \frac{C_0}{2}} = \frac{2x}{C_0}$ } les mêmes!

$$\Rightarrow x_{\max} = \frac{C_0}{2}, \quad t_{CO_3 \max} = t_{FO_2 \max} = 1.$$

```

# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Thu Nov 23 09:42:42 2023

@author: Anne
"""

import matplotlib.pyplot as plt

plt.clf()          #Nettoyage figure précédente
fig=plt.figure(figsize=(6,6))      #Création nouvelle figure
ax=fig.add_subplot(111)
plt.grid(True)    # quadrillage

#Titre et légendes
plt.title("% d'avancement = f(t)")

#Axe des x = axe des dates, entre 0 et une date finale que l'on pourra
changer
#Axe des y = taux d'avancement, de conversion, de formation, compris entre 0
et 1, systématique
ax.set_xlim(0,18000)
ax.set_ylim(0,1)
plt.ylabel("taux d'avancement à t")
plt.xlabel("t (s) ")

# valeurs des constantes
k1=5*10**-4
ki1=10**-5
k2=10**20
co=10**-5
M=10**-1

### Methode d'Euler : création de 2 listes : temps et avancement x, méthode
dépendant de l'intervalle de temps choisi, de la valeur initiale de x, et de
la fonction pente précédente :
# f = fonction pente qui sera utilisée dans le calcul et s'appliquera aux xi
successifs
# a et b sont les bornes de l'intervalle de temps d'étude
# N le nombre de dates d'études, entre a et b : plus N est grand, plus dt est
faible, plus précise est la courbe... plus longtemps Python moulinera
# xo est valeur initiale de l'avancement, typiquement 0
# Toutes ces valeurs devront être définies avant d'appeler la méthode

def euler(f: callable, a: float, b: float, N: int, xo: float):
    dt=(b-a)/N
    t=[a]
    X=[xo]
    for k in range(0,N):
        newX=X[-1]+p(X[-1])*dt
        X.append(newX)
        t.append(t[-1]+dt)
    return t,X

```

```
### création de la fonction pente tirée de l'équation différentielle, qui sera la première appelée dans la méthode d'Euler
```

```
def p(x):  
    return 2*k1*k2*(co-2*x)**2*M/(k1**3*x*M+k2*(co-2*x))
```

```
### Choix des valeurs a, b, N et xo ( a et b en seconde )  
ti, tf, N=0, 18000, 18000 # pour un calcul toutes les secondes pendant quelques heures  
xo=0
```

```
### Appel de la méthode d'Euler :
```

```
dates, avancements=euler(p, ti, tf, N, xo)
```

```
### Création des listes donnant taux de conversion de O3 = f(t) = taux de formation de O2 = f(t) , tc03 étant une liste calculée à partir de la liste des avancements  
tc03=[]
```

```
for x in avancements:  
    tc03.append(2*x/co)
```

```
### Tracés
```

```
plt.plot(dates, tc03, '-', label="taux de conversion de O3")
```

```
plt.legend()  
plt.show()
```

Problème 5

Q4)
$$\begin{cases} \frac{d[E]}{dt} = -k_1[E] + k_{-1}[Z] \\ \frac{d[Z]}{dt} = k_1[E] - k_{-1}[Z] - k_2[Z] = k_1[E] - (k_{-1} + k_2)[Z] \\ \frac{d[F]}{dt} = k_2[Z] \end{cases}$$

↑
analyse du mécanisme et Van't Hoff.

Q5)
$$\frac{d[F]}{dt} = k_2[Z]$$

Objectif : exprimer $[Z]$ en fonction de $[F]$.

Relation 1 : Eq. rapide $\Leftrightarrow N_1 = N_{-1} \Leftrightarrow k_1[E] = k_{-1}[Z]$
 $\Leftrightarrow [Z] = \frac{k_1}{k_{-1}} [E]. \quad (1)$

Autre relation ? On ne peut pas appliquer l'AEQS à Z car il est fabriqué par un équilibre rapide.

\Rightarrow Conservation de la matière : $C_0 = \overset{\substack{\uparrow \\ \text{de E}}}{[E]} + \overset{\substack{\uparrow \\ \text{reste}}}{[Z]} + \overset{\substack{\uparrow \\ \text{intermédiaire}}}{[Z]} + \overset{\substack{\uparrow \\ \text{P. final}}}{[F]}$

$\Rightarrow C_0 = [E] + \overset{\substack{\uparrow \\ (1)}}{= [Z]} \frac{k_1}{k_{-1}} [E] + [F]$

$\Rightarrow [E] = \frac{C_0 - [F]}{1 + \frac{k_1}{k_{-1}}} = \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_1} (C_0 - [F]).$

$\Rightarrow [Z] = \overset{\substack{\uparrow \\ (1)}}{\frac{k_1}{k_{-1} + k_1}} (C_0 - [F]).$

$\Rightarrow \frac{d[F]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_1} (C_0 - [F]).$

$\Rightarrow \boxed{\frac{d[F]}{dt} + \underbrace{\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_1}}_{\alpha} [F] = \underbrace{\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_1}}_{\alpha} C_0}$ QFD.

où $\alpha = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_1} = \frac{K_0 k_2}{K_0 + 1}$ car $E \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} Z : K_0 = \frac{[Z]}{[E]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$

Q6

$$\frac{d[F]}{dt} + \alpha [F] = \alpha C_0$$

$$\Rightarrow \frac{d[F]}{dt} = \alpha (C_0 - [F])$$

$$\Leftrightarrow \frac{d[F]}{C_0 - [F]} = \alpha \cdot dt \quad \# \text{ s\u00e9paration des variables}$$

$$\Rightarrow -\left[\ln(C_0 - [F]) \right]_{t=0}^t = \alpha \cdot [t]_{t=0}^t \quad \# \text{ int\u00e9gration}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{C_0}{C_0 - [F]_t} = \alpha t \Leftrightarrow \ln \frac{C_0 - [F]_t}{C_0} = -\alpha t$$

$$\Rightarrow C_0 - [F]_t = C_0 \exp(-\alpha t)$$

$$\Rightarrow [F]_t = C_0 (1 - \exp(-\alpha t))$$

Q7

$$I_{F_t} = k \cdot I_0 \cdot [F]_t \quad \text{d'apr\u00e8s le Q3.}$$

$$\Rightarrow I_{F_t} = k \cdot I_0 \cdot C_0 (1 - \exp(-\alpha t))$$

\Rightarrow I_{F_t} est une fonction croissante de t : coh\u00e9rent.
 $I_{F_{t \rightarrow \infty}} \rightarrow k I_0 C_0$ valeur maximale : coh\u00e9rent.
 $I_{F_0} = 0$: coh\u00e9rent.

MAIS : Calcul de $t_{1/2}$: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha}$ (ordre 1, et d'apr\u00e8s (a))

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2 (1,8 \cdot 10^{-3} + 3,2 \cdot 10^{-3})}{1,8 \cdot 10^3 \cdot 2,2 \times 10^{-3}}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = 875 \text{ s}$$

En graphiquement, on trouve $t_{1/2} \approx 1100 \text{ s}$. : incoh\u00e9rent, a priori

Question 8

```
### Packages nécessaires
import numpy as np, matplotlib.pyplot as plt
```

```
### Données numériques
```

```
I0 = 12.9e-8 # intensité de la lumière excitatrice (E.min-1)
k1, km1, k2 = 1.8e-3, 3.2e-3, 2.2e-3 # constantes de vitesse (s-1)
K = 17.7 # constante définie à la question 3, en L.mol-1
```

```
### Concentrations initiales en espèces E, Z et F :
```

```
E0 = 5,7. 10-6 # en mol.L-1
```

```
Z0 = 0 # en mol.L-1
```

```
F0 = 0 # en mol.L-1
```

```
y0 = np.array([E0, Z0, F0])
```

```
### Problème de Cauchy associé au système différentiel auquel obéissent les concentrations en E, Z et F
def f(Y:np.ndarray): # Y variable quelconque de type array
```

```
L1 = -k1 * Y[0] + km1 * Y[1]
```

```
L2 = k1 * Y[0] - (km1 + k2) * Y[1]
```

```
L3 = k2 * Y[1]
```

```
return np.array([L1, L2, L3])
```

la variable Y sera Y[-1], ie la dernière ligne du tableau Y en construction.
 $Y[-1] = [E_t, Z_t, F_t]$
 \uparrow
 $(Y[-1][0])$
 $(Y[-1][1])$

```
### Méthode d'Euler
```

```
def euler(f:callable, a:float, b:float, N:int, y0:np.ndarray) -> ([float], [np.ndarray]):
```

```
h = (b - a) / N #pas de la méthode # h = dt
```

```
t = [a] #liste des temps
```

```
Y = [y0] # y0 étant lui-même une liste, Y est donc une liste de liste = tableau en construction.
```

```
for k in range(0, N):
```

```
newY = Y[-1] + h * f(Y[-1]) # fournit les 3 valeurs de f() à la date t.
```

```
Y.append(newY) # ajoute une ligne au tableau avec les 3 nouvelles valeurs.
```

```
t.append(t[-1] + h)
```

```
return t, Y
```

```
### Résolution du système différentiel auquel obéissent les concentrations en E, Z et F
```

```
ti, tf = 0, 6000 # instant initial et instant final (s)
```

```
N = 1000 # nombre de points
```

```
t, Y = euler(f, ti, tf, N, y0)
```

applique la méthode d'Euler entre ti et tf, toutes les 6s.

```
### Tracé de l'intensité de fluorescence
```

```
F = np.array([e[2] for e in Y]) # concentrations en F à chaque instant
```

e[2] = ensemble des valeurs de rang 2 dans chaque élément (ligne) de Y

```
IF = K * I0 * F
```

```
plt.plot(t, IF, 'k-')
```

```
plt.xlabel('$t$ (s)')
```

```
plt.ylabel('$I_F$ (u.a.)')
```

```
plt.tick_params(axis='y', which='both', left=False, labelleft=False)
```

```
plt.show()
```

Figure C

Q8) Analyse du programme Python (NON DEMANDÉE).

Il s'agit de résoudre, sous hypothèse simplificatrice (équilibre rapide), le système de 3 équations différentielles par la méthode d'Euler. D'après le Q4 :

$$\begin{cases} \frac{d[E]}{dt} = -k_1[E] + k_{-1}[Z] \\ \frac{d[Z]}{dt} = k_1[E] - (k_{-1} + k_2)[Z] \\ \frac{d[F]}{dt} = k_2[Z] \end{cases}$$

Méthode d'Euler : à partir de valeurs initiales $[E]_{t_0}$, $[Z]_{t_0}$, $[F]_{t_0}$, on peut calculer la VARIATION de chaque $[]$, pendant un temps très faible dt :

$$\begin{cases} d[E]_{t_0} = (-k_1[E]_{t_0} + k_{-1}[Z]_{t_0}) dt \\ d[Z]_{t_0} = (k_1[E]_{t_0} - (k_{-1} + k_2)[Z]_{t_0}) dt \\ d[F]_{t_0} = (k_2[Z]_{t_0}) dt \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \text{On obtient alors les valeurs de } [E]_{t_0+dt} &= [E]_{t_0} + d[E]_{t_0} = [E]_{t_1} \\ [Z]_{t_0+dt} &= [Z]_{t_0} + d[Z]_{t_0} = [Z]_{t_1} \\ [F]_{t_0+dt} &= [F]_{t_0} + d[F]_{t_0} = [F]_{t_1} \text{ souhaité} \end{aligned}$$

On réapplique le calcul de variations par la même méthode, à $[E]_{t_1}$, $[Z]_{t_1}$, $[F]_{t_1}$ → $d[E]_{t_1}$, $d[Z]_{t_1}$, $d[F]_{t_1}$

$$\begin{aligned} \rightarrow [E]_{t_1+dt} &= [E]_{t_2} \\ [Z]_{t_1+dt} &= [Z]_{t_2} \\ [F]_{t_1+dt} &= [F]_{t_2} \text{ souhaité} \end{aligned}$$

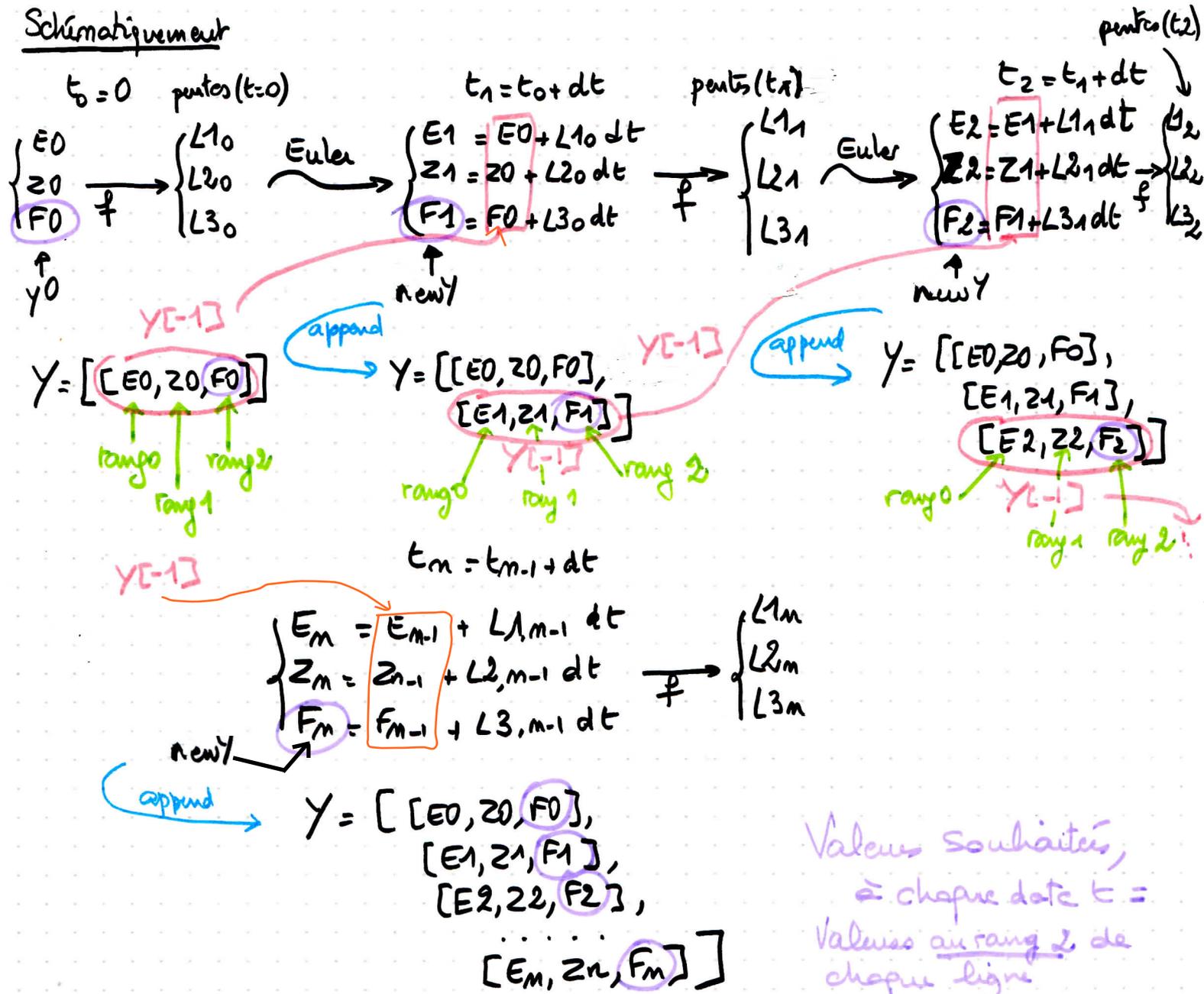
Ainsi toutes les variations sont calculées par la même méthode / fonction, à chaque date. L_1 , L_2 et L_3 sont les 3 "pentes" de $\frac{d[E]}{dt}$, $\frac{d[Z]}{dt}$, et $\frac{d[F]}{dt}$, fonctions de $[E]_t$, $[Z]_t$ et $[F]_t$, en couleurs en rose ci-dessus

de programme travaillé en liste et tableaux :

$y_0 = \text{mp.array}([E_0, z_0, F_0])$ sur la 1^o ligne (ligne 0) d'un tableau de toutes les concentrations E_t, z_t, F_t , qui seront ajoutées au fur et à mesure dans un tableau

$$Y = ([E_0, z_0, F_0], [E_{t_1}, z_{t_1}, F_{t_1}], [E_{t_2}, z_{t_2}, F_{t_2}], \dots, [E_{t_m}, z_{t_m}, F_{t_m}])$$

Schématiquement



la fonction f change les valeurs de L_1, L_2, L_3 à chaque étape en s'appliquant à $Y[-1]$ (la dernière ligne du tableau Y), et en y prélevant les valeurs nécessaires $(Y[-1])[0]$, $(Y[-1])[1]$
 au rang 0 = $[E]_t$ au rang 1 = $[z]_t$

Q9

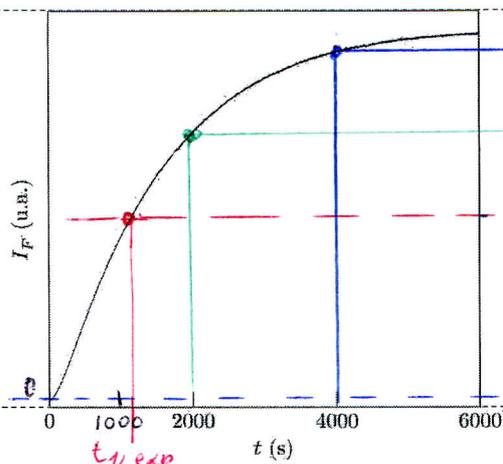


Figure 15

(résultat expérimental)

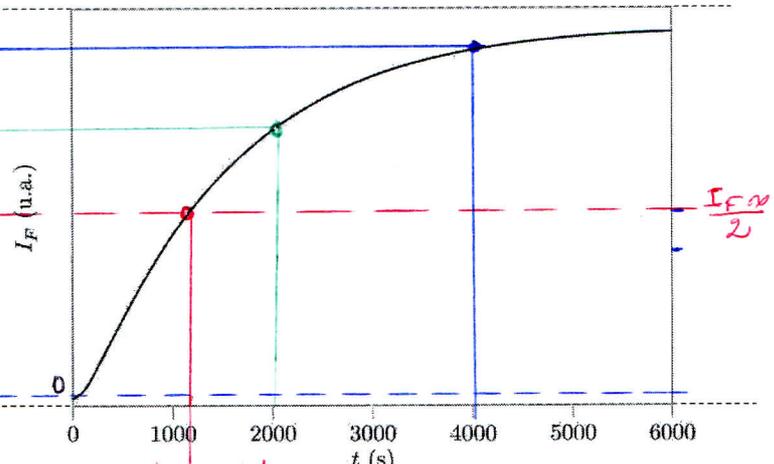


Figure 16

(modélisation Python)

On observe dans cette modélisation, une correspondance assez parfaite entre le tracé expérimental et la prévision.
Le mécanisme est donc cohérent avec l'expérience.