



**FACULTÉ DES SCIENCES  
ET TECHNOLOGIE**

## **TD de Cinétique Chimique**

**L2 Chimie**

2018-2019

Enseignants : H. Cottin / M. Camredon / L. Sessegolo

## SEANCES 1, 2 & 3

### Exercice 1

La décomposition catalytique d'une solution d'eau oxygénée 0.1 M est suivie en prélevant des échantillons de 25 cm<sup>3</sup> à des instants déterminés. On dose l'eau oxygénée contenue dans ces échantillons au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium.

Les résultats du dosage pour chaque prélèvement sont présentés dans le tableau suivant :

t (min)	0	5	10	20	40
cm <sup>3</sup> de KMnO <sub>4</sub>	30.7	24.7	19.9	13.1	5.7

1. Montrer que la réaction est du premier ordre.
2. Calculer la constante de vitesse ainsi que la vitesse initiale.
3. Quelle est la concentration de la solution de permanganate

Rappel des couples redox mis en jeu : Mn<sup>2+</sup>/MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> et O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### Exercice 2

On peut étudier par des mesures de conductivité la cinétique de la réaction suivante :



Sur un mélange équimoléculaire d'acétamide et de HCl à 63°C on a mesuré la conductivité de la solution en fonction du temps. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

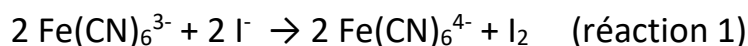
t (min)	0	13	34	52
L (ohm <sup>-1</sup> . cm <sup>-1</sup> )	0.409	0.374	0.333	0.310

Les conductivités équivalentes ioniques ( $\lambda$ ) à 63°C pour H<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sont respectivement: 515, 133 et 137 cm<sup>2</sup>.mole<sup>-1</sup>.ohm<sup>-1</sup>. En négligeant le fait que les deux solutions ne sont pas idéales, déterminer l'ordre de la réaction et calculer sa constante de vitesse.

*Rappel* : Conductivité d'une solution :  $L = \sum_i \lambda_i |z_i| C_i$ , avec  $\lambda_i$  la conductivité équivalente de chaque espèce  $i$ ,  $|z_i|$  la valeur absolue de sa charge et  $C_i$  sa concentration

### Exercice 3

La cinétique de la réaction (1) a été étudiée en mesurant la vitesse initiale de formation de l'iode à partir de mélanges de compositions diverses à 20°C. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous. Aucune des solutions de ne contenait de l'iode au départ.



Expérience (20°C)	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ [M]	$\text{I}^-$ [M]	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ [M]	Vitesse initiale (moles $\text{I}_2 \text{ L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )
1	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
2	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
3	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
4	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$

La vitesse initiale est déterminée par dosage de  $\text{I}_2$  dans les premiers instants de la réaction.

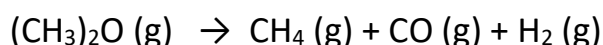
La loi de vitesse peut se mettre sous la forme :

$$d[\text{I}_2]/dt = k [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^\alpha [\text{I}^-]^\beta [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]^\gamma [\text{I}_2]^\delta$$

Quelles sont les valeurs de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  ? Calculer k et donner sa dimension.

### Exercice 4

L'éther méthylique se dissocie à température élevée selon l'équation :



On a mesuré au cours du temps la variation de la pression totale à l'intérieur du réacteur où a lieu la réaction, à volume constant et à  $T = 504^\circ\text{C}$ .

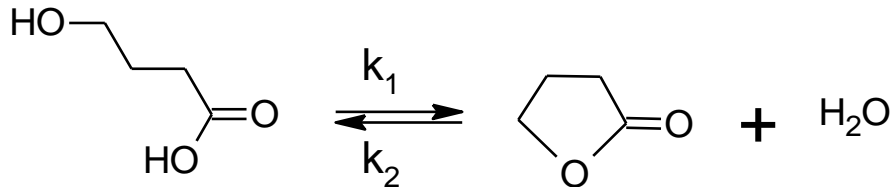
Temps (s)	0	390	777	1195	3155
$P_T$ (mmHg)	312	408	488	562	779

- Etablir la relation donnant la pression partielle de l'éther au temps t en fonction de la pression initiale  $P_0$  et de la pression totale  $P_T$  au temps t.
- Etablir la relation entre la pression totale  $P_T$  et le temps t en supposant que la réaction est du premier ordre.
- Montrer que la réaction de dissociation de  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  est du premier ordre. Calculer la constante de vitesse de cette réaction et le temps de demi-réaction.

## SEANCES 4 & 5

### Exercice 1 – Equilibres

Soit la réaction équilibrée de lactonisation de l'acide 4-hydrobutyrique en butyrolactone en milieu acide chlorhydrique 1 M, à 25°C.



La solution contient initialement l'acide 4-hydrobutyrique à la concentration 0.178 M. Des prélèvements d'échantillons, dont les volumes sont très faibles devant le volume réactionnel, sont effectués au cours du temps et l'acide restant est dosé avec une solution d'hydroxyde de baryum. Les valeurs trouvées sont données dans le tableau ci-dessous.

t (min)	0	20	40	60	80	100	150	200	250	500	600
[Ac.But.] (M)	0.178	0.156	0.137	0.122	0.109	0.099	0.080	0.068	0.061	0.049	0.049

- Donner l'expression de la vitesse de la réaction si les vitesses des réactions directe et inverse sont d'ordre 1. En déduite la concentration de l'acide hydrobutyrique à l'équilibre.
- Calculer les constantes d'équilibre de la réaction dans le sens (1) et exprimer la en fonction des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$ .
- Donner la relation qui existe entre la concentration de l'acide hydrobutyrique et le temps, en faisant apparaître sa concentration à l'équilibre.
- Calculer les valeurs des constantes  $k_1$  et  $k_2$ .

### Exercice 2 – Réactions successives

Le chimiste J. Meyer publie un article en 1909 (Z. Phys. Chem., 66, 81, 1909) dans lequel il indique les valeurs suivantes pour les constantes de saponification du diacétate de glycol à 18°C.

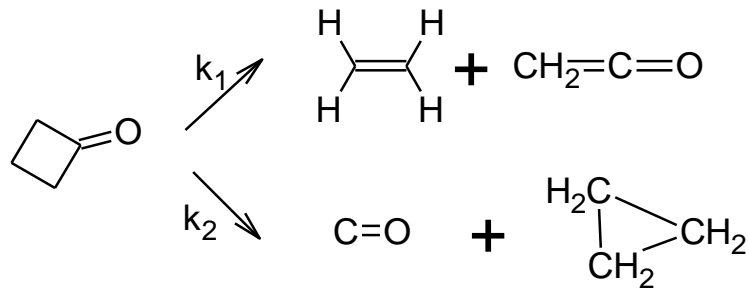
- Saponification jusqu'au monoester :  $k_1 = 2.96 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$
- Saponification jusqu'à l'éthylène glycol :  $k_2 = 1.48 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$

D'après ces données, déterminer :

- La variation des concentrations des 3 espèces intervenant en fonction du temps.
- Le moment où la concentration du monoacétate de glycol est maximale.
- La valeur maximale que peut atteindre la concentration de cet intermédiaire dans le mélange en fonction de  $[A]_0$ .

### Exercice 3 – Réactions parallèles

Lors de la décomposition thermique de la cyclobutanone pure, on obtient 4 produits au cours de deux réactions parallèles :



Déterminer les valeurs des constantes  $k_1$  et  $k_2$  à partir des résultats expérimentaux obtenus à 383°C pour une concentration initiale de cyclobutanone de  $6.5 \cdot 10^{-3}$  M.

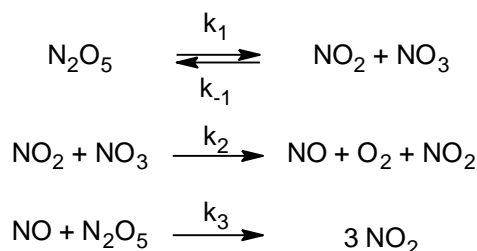
t (min)	0	0.5	1	3	6
$[\text{C}_2\text{H}_4]$ M	0	$4.5 \cdot 10^{-6}$	$9.1 \cdot 10^{-6}$	$27.2 \cdot 10^{-6}$	$54.3 \cdot 10^{-6}$
$[\text{C}_3\text{H}_6]$ M	0	$3.8 \cdot 10^{-8}$	$7.6 \cdot 10^{-8}$	$22.7 \cdot 10^{-8}$	$45.2 \cdot 10^{-8}$

## SEANCE 6

### Décomposition du pentoxyde de diazote

On suit la décomposition du pentoxyde de diazote dans un récipient de volume constant (les corps sont tous gazeux).

On admet généralement le mécanisme suivant :



- Écrire le bilan de la réaction de décomposition de  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Définir la vitesse de la réaction.
- En appliquant l'approximation de l'état quasi stationnaire aux espèces intermédiaires, montrer que ce mécanisme est compatible avec une réaction globale d'ordre 1. Exprimer la constante de vitesse en fonction des constantes  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  et  $k_3$ .
- Montrer que, dans le cas où du pentaoxyde de diazote solide existe dans le récipient, l'ordre observé est nul.
- À  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , on constate que 50% du pentaoxyde de diazote introduit a été décomposé au bout de 8 secondes ; en déduire la constante cinétique de cette réaction.  
À  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , on observe que la même proportion de pentaoxyde de diazote introduit a été décomposée au bout de 9 minutes. Calculer l'énergie d'activation de la réaction.

## SEANCE 7

### Synthèse Photochimique du bromure de méthyle

On a étudié la cinétique de la réaction de formation de CH<sub>3</sub>Br par irradiation d'un mélange gazeux de Br<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. La réaction peut être représentée globalement par :



L'étude conduit à une loi cinétique de la forme :

$$V = \frac{k [\text{CH}_4] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + n [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad \text{relation (a)}$$

Le mécanisme suivant a été proposé pour cette réaction :

N°	Réaction élémentaire	Constante de vitesse $k_i$	Vitesse
(1)	$\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{Br}$	$k_1$	$v_1 = k_1 \cdot [\text{Br}_2]$
(2)	$\text{Br} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HBr}$	$k_2$	$v_2$
(3)	$\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{Br}$	$k_3$	$v_3$
(4)	$\text{CH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Br}$	$k_4$	$v_4$
	M		
(5)	$\text{Br} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$	$k_5$	$v_5 = k_5 \cdot [\text{Br}]^2$

**1** Montrer que la vitesse de la réaction globale, V, est égale à la vitesse d'une de ces réactions élémentaires (en indiquant laquelle).

**2** En utilisant l'approximation de l'état quasi-stationnaire, exprimer la concentration des radicaux Br, puis CH<sub>3</sub> en fonction de la concentration des molécules de réactifs et produits et des  $k_i$ .

**3** En déduire que le mécanisme proposé permet de retrouver la relation (a) et exprimer les valeurs de k et de n en fonction des constantes de vitesse des cinq réactions élémentaires.

## SEANCE 8

On étudie l'évolution de solutions aqueuses de malononitrile,  $\text{NC-CH}_2\text{-CN}$ , à  $20^\circ\text{C}$ , par mesures spectrophotométriques à 224 nm. Dans cette étude, seul le malononitrile absorbe. Ce composé présente des propriétés acide/base faible dans l'eau. On appellera par la suite  $\text{MH}/\text{M}^-$  le couple acide-base correspondant.

**1** - L'étude de l'évolution en fonction du temps d'une solution de malononitrile de concentration initiale  $C_0 = 0,02 \text{ mole.l}^{-1}$  à pH 11 a conduit aux résultats regroupés dans le tableau 1.

**1.1** Montrer par le tracé d'une courbe appropriée, et en justifiant les relations utilisées, que la réaction est d'ordre 1 en malononitrile. En déduire la valeur de la constante cinétique apparente  $k_{\text{pH}}$ , de la réaction à pH 11.

**Tableau 1** : Variation à  $20^\circ\text{C}$  de la densité optique à 224 nm d'une solution de malononitrile de concentration initiale  $0,02 \text{ mole.l}^{-1}$  à pH 11, en fonction du temps.

t (min)	0	100	200	500	700	1000	$\infty$
$\text{DO}_t$	0,860	0,660	0,506	0,230	0,135	0,061	0

**1.2** Quel est le temps de demi-réaction de cette hydrolyse à  $20^\circ\text{C}$  et pH11 ?

**2** - Sachant que la réaction est effectivement d'ordre 1 en malononitrile:

**2.1.** a) établir la relation théorique liant la constante de vitesse apparente,  $k_{\text{pH}}$ , au pH et faisant intervenir le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{MH}/\text{M}^-$  et les constantes vraies  $k_1$  et  $k_2$  associées aux formes MH et  $\text{M}^-$  respectivement.

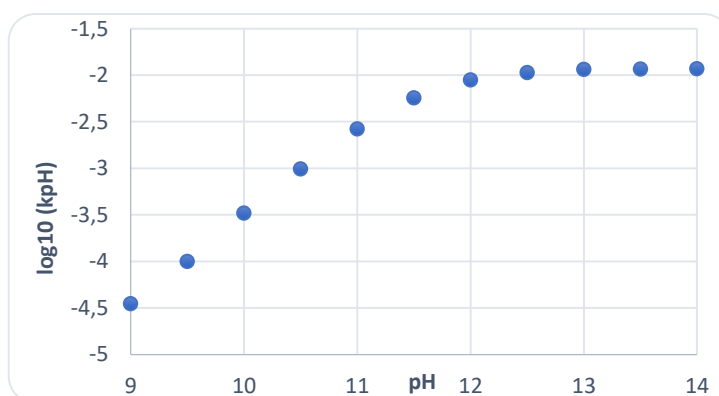
b) Tracer l'allure de la courbe  $\log(k_{\text{pH}}) = f(\text{pH})$  si  $k_2 = 0$

c) Tracer l'allure de la courbe  $\log(k_{\text{pH}}) = f(\text{pH})$  si  $k_1 = 0$

**2.2.** Des expériences analogues à celle du §1 ont été effectuées à d'autres pH avec la même concentration initiale  $C_0$ . Elles ont permis de déterminer la variation de la vitesse initiale de la réaction en fonction du pH. Les résultats sont représentés sur la figure 1. En déduire:

a) qu'une seule des formes acide-base du malononitrile intervient dans la réaction d'hydrolyse et préciser la nature de la forme acide-base intervenant

b) la valeur de la constante cinétique vraie associée à cette forme et la valeur du  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{MH}/\text{M}^-$



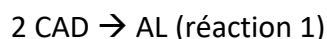
**Figure 1** : Constante apparente de la réaction d'hydrolyse du malononitrile en fonction du pH ( $k_{\text{pH}}$  en  $\text{min}^{-1}$ )



## SEANCES 9 & 10

On étudie l'évolution du cyanoacétaldéhyde (noté CAD),  $\text{NC-CH}_2\text{-CHO}$ , en solution aqueuse à différents pH. CAD est un nitrile malonique qui possède des propriétés acide-base (dues à la présence d'un hydrogène en  $\alpha$  de deux fonctions activantes) : le couple  $\text{CH/C}^-$  correspondant au composé CAD a pour  $\text{pK}_a$  8,1.

I. Les études préliminaires montrent que la seule réaction notable à température ambiante et à  $\text{pH} > 5$  est la réaction totale d'aldolisation :



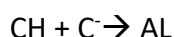
1. L'évolution de solutions de CAD de différentes concentrations a été étudiée à  $\text{pH}$  8,1 et à  $22^\circ\text{C}$ . La vitesse initiale de la réaction, soit  $(V_1)_0 = (d[\text{AL}]/dt)_0$ , a été déterminée en fonction de la concentration initiale de CAD. Les résultats sont regroupés dans le tableau I. En déduire, par le tracé d'une courbe appropriée, l'ordre de la réaction par rapport à CAD et la valeur de la constante de vitesse apparente ( $k'_1$ ) à  $\text{pH} = 8,1$  de la réaction 1.

Tableau I

$[\text{CAD}]_0$ (M)	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
$(V_1)_0$ (M min <sup>-1</sup> )	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$2,12 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$34 \cdot 10^{-4}$

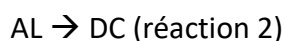
2. Des études analogues effectuées à différents  $\text{pH}$  et à  $22^\circ\text{C}$  ont permis de déterminer la vitesse initiale de la réaction en fonction du  $\text{pH}$ , pour une concentration initiale de CAD égale à  $10^{-2}$  M (figure 1).

a. Montrer que cette courbe est compatible avec le mécanisme :



b. En déduire, en établissant la relation  $k'_1 = f(\text{pH})$  pour ce mécanisme, la valeur de la constante cinétique vraie,  $k_1$ , de la réaction à  $22^\circ\text{C}$ .

II. En milieu acide, l'aldol formé subit une réaction de crotonisation :



1. On étudie cette réaction à partir de solutions d'aldol de concentration initiale  $5 \cdot 10^{-5}$  M, en suivant en fonction du temps la formation du dimère crotonique, DC, par la mesure de la densité optique (DO) de la solution à 310 nm, avec des cuves de 1 cm d'épaisseur. A cette longueur d'onde, seul DC absorbe. Le tableau II regroupe les résultats obtenus pour une solution tamponnée à  $\text{pH}$  3,5 et à  $20,2^\circ\text{C}$ . En supposant que la réaction 2 est totale, en déduire, par le tracé d'une courbe appropriée, l'ordre de la réaction par rapport à AL (on établira l'équation servant au tracé de cette courbe) et la valeur de la constante de vitesse apparente  $k'_2$  à  $\text{pH}$  3,5.

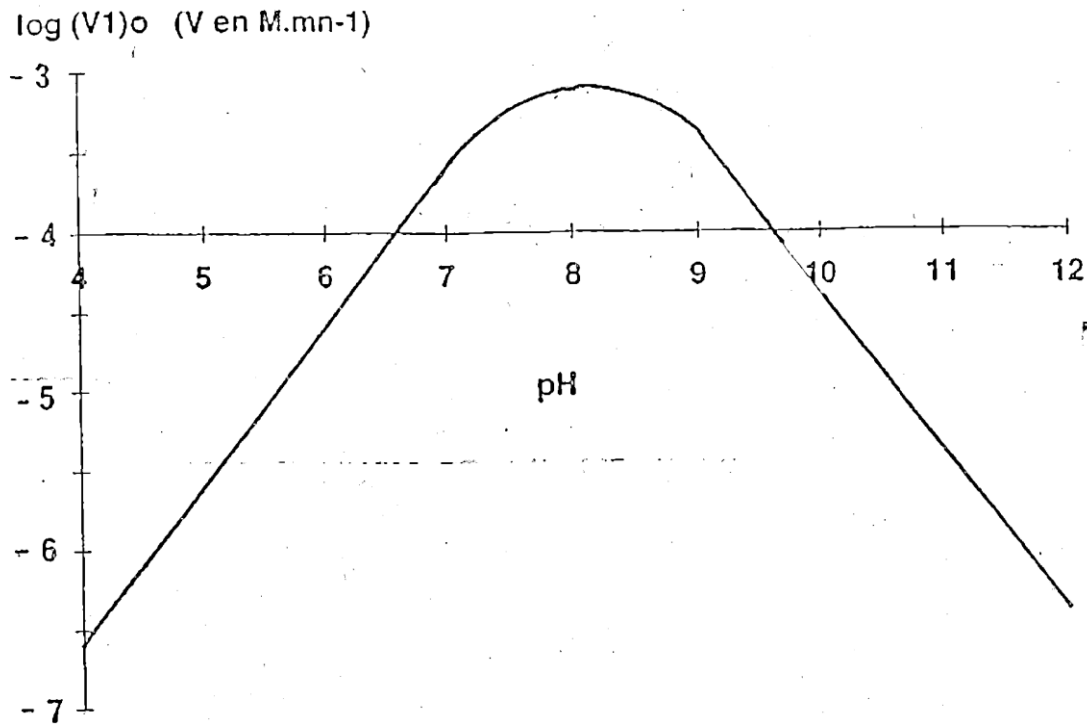


Figure 1 : log (base 10) de la Vitesse Initiale de la réaction 1 en fonction du pH pour des solutions initiales de CAD 0,01 M

Tableau II

Temps (min)	0,5	1	2	5	$\infty$
DO <sub>310</sub>	0,223	0,415	0,722	1,24	1,60

2. Des études analogues à d'autres pH ont permis de déterminer  $k'_2$  en fonction du pH à 20,2°C (figure 2).

a. Déduire de cette courbe que le composé AL possède des propriétés acide-base.

b. Montrer que seule l'une des deux formes AH ou A<sup>-</sup> intervient dans la réaction 2 et établir la relation liant  $k'_2$  et le pH.

c. Déterminer la valeur de la constante vraie,  $k_2$ , de cette réaction à 20,2°C.

d. Indiquer la valeur du pKa du couple AH/A<sup>-</sup> correspondant.

3. La constante apparente de la réaction à pH 2 a été déterminée à différentes températures (tableau III). En déduire :

a. L'énergie d'activation de la réaction.

b. Le temps de demi-réaction à pH 2 et à 27°C.

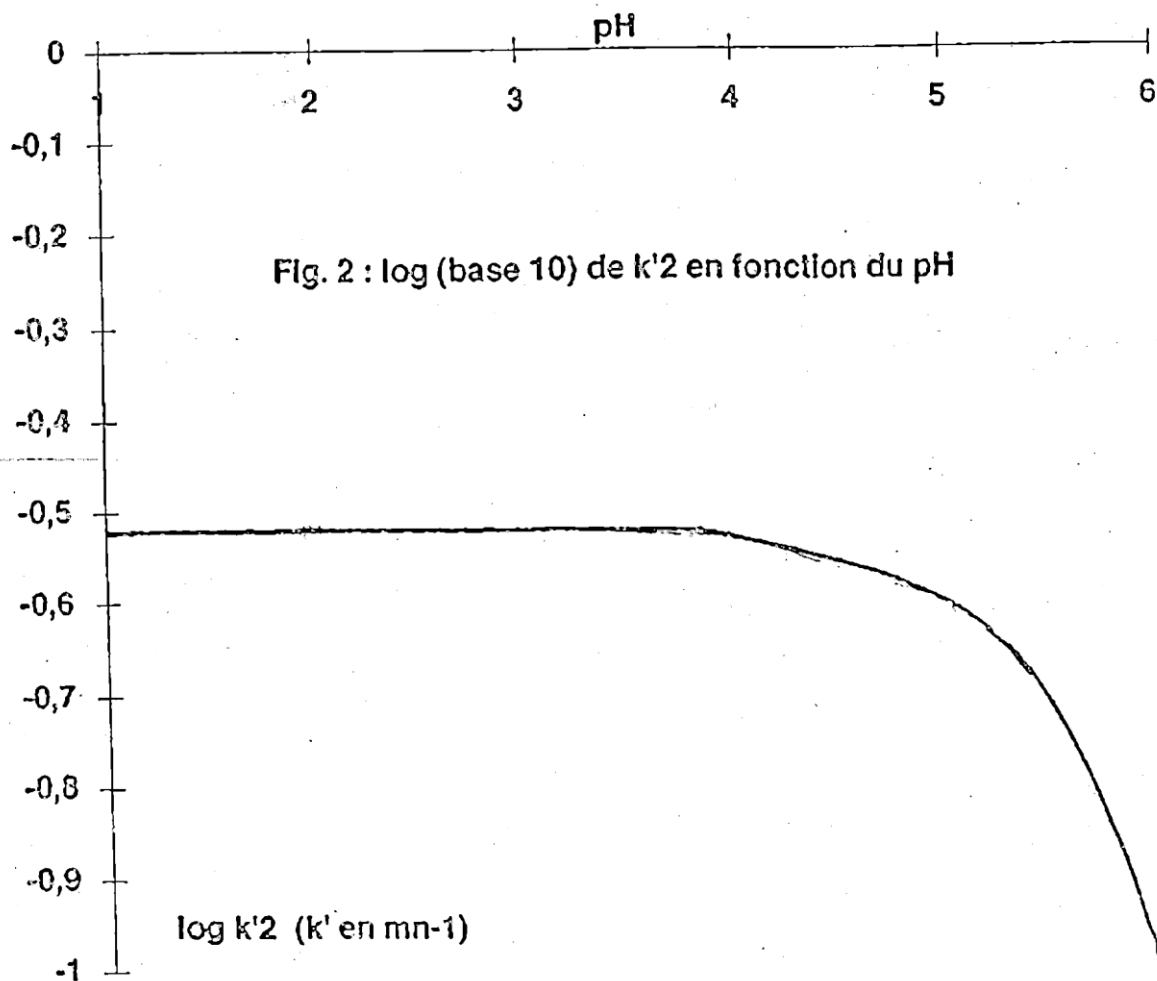


Tableau III

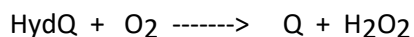
T (°C)	19	22	25	30
k'2 (min <sup>-1</sup> )	0,259	0,367	0,516	0,90

III. D'après les résultats précédents, écrire le mécanisme de la réaction d'aldolisation – crotonisation du cyanoacétaldéhyde.

## SEANCES 11 & 12

### Exercice 1

On étudie la cinétique de la réaction d'oxydation en solution aqueuse de l'hydroquinone (notée HydQ) par l'oxygène moléculaire, en quinone (notée Q):



La concentration d'oxygène moléculaire ( $C_1 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ) est maintenue constante par barbotage d'air ; on utilise des solutions d'hydroquinone de concentration initiale  $C_0 = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  et de pH fixé par un tampon.

1) Montrer que si l'on suppose que la réaction est d'ordre 1 en hydroquinone et 1 en oxygène moléculaire, dans les conditions expérimentales utilisées, la réaction apparaît de pseudo-ordre 1 avec une constante de vitesse observée  $k_{\text{obs}}$ . Préciser la relation liant  $k_{\text{obs}}$  à la constante apparente de la réaction  $k_{\text{pH}}$  ( $k_{\text{pH}}$  dépendant - éventuellement - du pH).

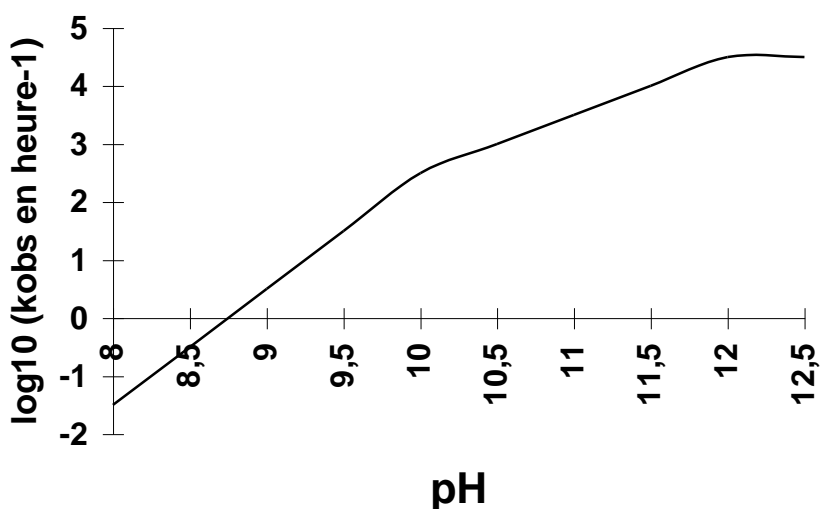
2) Sachant que l'hydroquinone peut exister sous trois formes acido-basiques correspondant aux deux couples acide-base :  $\text{QH}_2/\text{QH}^-$  ( $\text{pK}_{\text{A}1} = 10$ ) et  $\text{QH}^-/\text{Q}^{2-}$  ( $\text{pK}_{\text{A}2} = 12$ ),

établir la relation théorique liant la constante  $k_{\text{obs}}$  aux constantes vraies  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  des réactions relatives aux formes  $\text{QH}_2$ ,  $\text{QH}^-$  et  $\text{Q}^{2-}$  respectivement, et aux 2 constantes d'acidité.

3) L'étude expérimentale de la variation de  $k_{\text{obs}}$  en fonction du pH dans la zone de pH 8 à 12, conduit aux résultats de la figure 1. En déduire :

- la forme acido basique sous laquelle intervient l'hydroquinone dans la réaction
- les valeurs des constantes vraies  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$ .

Figure 1 : logarithme (base 10) de  $k_{\text{obs}}$  (en heure<sup>-1</sup>) en fonction du pH



## Exercice 2

L'âge de l'eau ou du vin est généralement déterminé par la mesure de la quantité d'isotope radioactif  ${}^3_1\text{H}$  (tritium) qu'ils contiennent. Dans la nature, la quantité de tritium dans l'eau est à peu près constante car la décroissance radioactive, qui se produit avec un temps de demi-vie égal à 12.32 ans, est compensée par la formation de tritium dans la vapeur d'eau dans la haute atmosphère, sous l'effet du rayonnement cosmique. La réaction de formation n'a cependant pas lieu dans un récipient fermé.

En quelle année fut embouteillé un vin qui contient 20% du tritium normalement présent dans l'eau?

## SEANCE 13

### Exercice 1

Un récipient contient de l'oxygène  $O_2$  sous une pression de 10 mbar et une température de 298 K. Supposant un diamètre moléculaire de 0.295 nm, combien de collisions  $O_2$ - $O_2$  se produiront par  $cm^3$  et par seconde ?

### Exercice 2

La constante cinétique d'une réaction entre une molécule A et une molécule B s'exprime selon :

$$k_{AB} = P d_{AB}^2 [ 8 \pi ( M_A + M_B ) / ( M_A M_B ) RT ]^{1/2} \exp ( -E_a / RT )$$

avec P le facteur stérique,  $d_{AB}$  le diamètre de collision,  $M_i$  la masse molaire de la molécule i, R la constante des gaz parfaits, T la température et  $E_a$  l'énergie d'activation de la réaction. Montrer que la constante maximale d'une réaction bimoléculaire en phase gazeuse à  $T=298$  K est de l'ordre de  $10^{-10}$  molécules $^{-1}$   $cm^3$  s $^{-1}$ . Pour le calcul, on prendra  $r_A \approx r_B \approx 2.10^{-10}$  m et  $M_A \approx M_B \approx 0,05$  kg mol $^{-1}$ .

### Exercice 3

Deux espèces A et B réagissent ensemble en phase gazeuse. Leurs masses molaires sont  $M_A=98$  g mol $^{-1}$  et  $M_B = 54$  g mol $^{-1}$ . Si le diamètre de collision  $d=0.4$  nm, le facteur stérique  $P=5.10^{-4}$  et  $E_a=31.5$  kJ mol $^{-1}$ , évaluez la constante de vitesse du second ordre de la réaction à 353 K.

## SEANCE 14

### Contexte

L'ozone est formé dans la troposphère par la photolyse de  $\text{NO}_2$ . Le  $\text{NO}_2$  se photolyse pour mener à la production d'un atome d'oxygène O selon la réaction :



Cet atome d'oxygène se recombine rapidement avec l'oxygène moléculaire pour former l'ozone :



Cette réaction est équilibrée par la réaction de NO avec l'ozone:



### Questions

1. Exprimez les vitesses de production et de consommation des concentrations de NO,  $\text{NO}_2$ , O et  $\text{O}_3$  en fonction des concentrations des différentes espèces chimiques, des constantes cinétiques ( $k_2'$  et  $k_3$ ) et de la constante de photolyse ( $J_{\text{NO}_2}$ ).

2. Montrer que la variation de la concentration d'une espèce chimique, X, par rapport au temps peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{d[X]}{dt} = P - L [X] \quad (\text{E1})$$

3. Etudions cette réaction au sol, pour un angle zénithal de  $45^\circ$  et à une température de 298 K. Pour ces conditions :  $J_{\text{NO}_2} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2' = 8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  et  $k_3 = 2 \cdot 10^{-14} \text{ molécule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . On considère les concentrations initiales suivantes :  $[\text{O}_3]_0 = [\text{NO}]_0 = 10^{10} \text{ molécules cm}^{-3}$ ,  $[\text{NO}_2]_0 = 10^{12} \text{ molécules cm}^{-3}$  et  $[\text{O}]_0 = 10^3 \text{ molécules cm}^{-3}$ . Donnez l'expression analytique des temps de vie des espèces et calculez ces temps de vie.

### **I. Résolution du système avec la méthode d'Euler explicite**

1. La méthode de résolution numérique Euler explicite est une méthode itérative qui permet de calculer la concentration d'une espèce au pas de temps  $t+\Delta t$ ,  $[X]_{t+\Delta t}$ , à partir du développement limité en série de Taylor à l'ordre 1 en utilisant dans l'expression de la dérivée P, L et [X] au pas de temps t (voir expression (E1)). Donner l'expression du calcul de  $[X]_{t+\Delta t}$ .

2. Ecrire le schéma itératif de résolution temporelle des concentrations des espèces chimiques de ce système à l'aide de la méthode Euler explicite.

## II. Résolution du système avec la méthode d'Euler explicite et l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire

1. Donnez l'expression analytique des concentrations de l'espèce O en appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) à cette espèce.
2. Ecrire le schéma itératif de résolution temporelle des concentrations des espèces chimiques de ce système à l'aide de la méthode Euler explicite et en appliquant l'AEQS à l'espèce O.

## III. Résolution du système avec la méthode d'Euler semi-implicite

1. La méthode de résolution numérique Euler semi-implicite est une méthode itérative qui permet de calculer la concentration d'une espèce au pas de temps  $t+\Delta t$ ,  $[X]_{t+\Delta t}$ , à partir du développement limité en série de Taylor à l'ordre 1 en utilisant dans l'expression de la dérivée P et L au pas de temps t, et  $[X]$  au pas de temps  $t+\Delta t$  (voir expression (E1)). Montrer que la méthode d'Euler semi-implicite permet le calcul de  $[X]_{t+\Delta t}$  selon l'expression suivante :

$$[X]_{t+\Delta t} = \frac{[X]_t + \Delta t P_t}{1 + \Delta t L_t} \quad (E2)$$

2. Ecrire le schéma itératif de résolution temporelle des concentrations des espèces chimiques de ce système à l'aide de la méthode Euler semi-implicite.