

Problème 1 Etude cinétique de la médiامتation du brome

Le dibrome peut être synthétisé en laboratoire en faisant réagir du bromate de sodium (NaBrO_3) et du bromure de sodium (NaBr). L'équation de la réaction est la suivante :



Etude cinétique de la réaction (I) :

L'étude cinétique de la réaction (I) montre que la réaction admet un ordre vis-à-vis de chacun des réactifs. On se propose de déterminer les ordres partiels de réaction ainsi que la constante de vitesse.

On notera respectivement a , b et c les ordres partiels des espèces $\text{BrO}_3^- (\text{aq})$, $\text{Br}^- (\text{aq})$ et H_3O^+ , et k la constante de vitesse de la réaction. On considérera que les ordres restent inchangés tout au long de la réaction.

18- Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des espèces considérées, des ordres partiels et de la constante de vitesse.

Une première expérience est réalisée à 0°C à partir des concentrations initiales suivantes : $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Br}^-]_0 = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

L'évolution de la concentration en ions BrO_3^- (que l'on notera C par commodité) en fonction du temps est représentée sur la **figure 3**.

19- Commenter les concentrations choisies pour réaliser cette expérience. Quelle approximation peut-on effectuer ? Sous quelle forme peut-on simplifier l'expression de la vitesse volumique de la réaction donnée à la question précédente ?

20- Définir et déterminer le temps de demi-réaction relatif aux ions bromate.

21- Rappeler la relation reliant la concentration en ions bromate et le temps dans le cas où la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions bromate. Même question si la réaction est d'ordre 2 par rapport aux ions bromate.

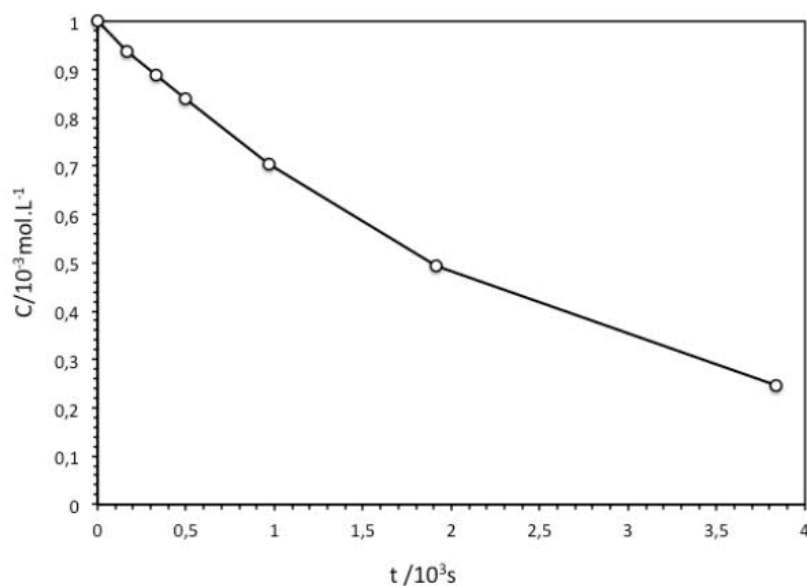


Figure 3 : Evolution de la concentration en ions bromate (mmol.L^{-1}) en fonction du temps (10^3 s)

22- En vous servant des figures 4 et 5 ci-après, en déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate. Justifier.

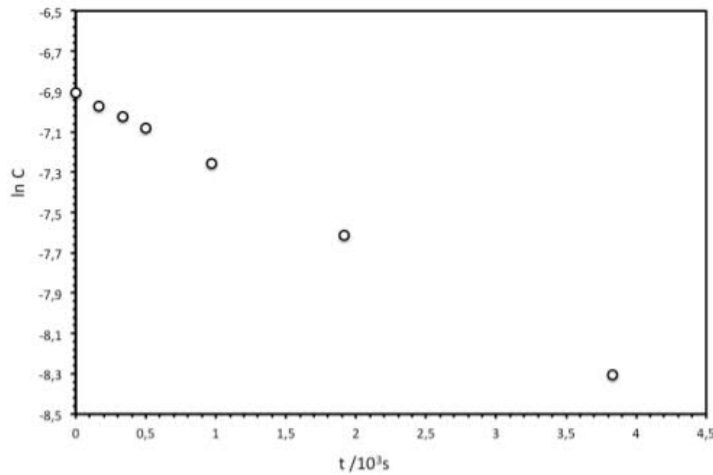


Figure 4 : Evolution du logarithme de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3 s).

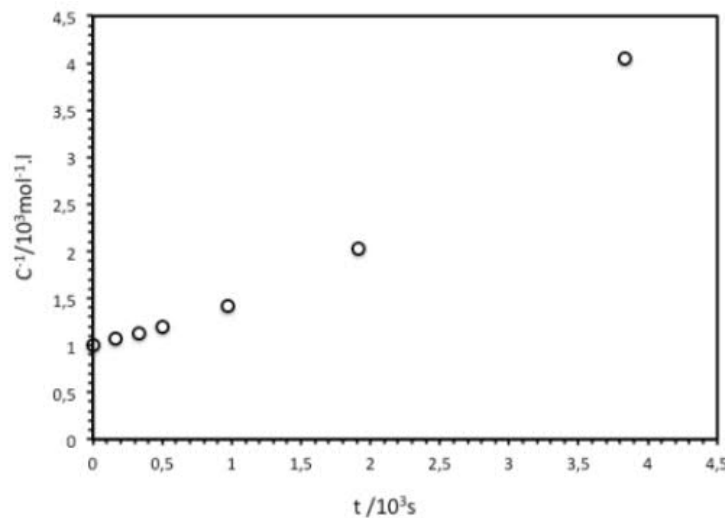


Figure 5 : Evolution de l'inverse de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3 s).

Plusieurs autres expériences ont été réalisées à 0°C pour une même concentration initiale en ions bromate $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et pour des concentrations variables en ions bromure et oxonium. Dans chaque expérience, la vitesse initiale a été déterminée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

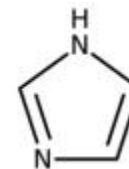
Expériences	$[\text{Br}^-]_0$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ (mol.L ⁻¹)	Vitesse initiale (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
N°1	0,10	0,10	$4,1 \cdot 10^{-5}$
N°2	0,15	0,10	$6,2 \cdot 10^{-5}$
N°3	0,10	0,20	$16,4 \cdot 10^{-5}$

23- Déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions bromures et l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+ .

24- Calculer la constante de vitesse k de la réaction. Préciser clairement son unité.

Problème 2 Utilisation de l'imidazole comme catalyseur

(extrait Sujet concours TPC CCINP 2022)



Ce problème s'intéresse à quelques aspects de la chimie de l'imidazole, un composé organique aromatique. Le cycle de l'imidazole est un motif qui se retrouve dans de nombreux composés d'intérêt biologique, comme l'histidine, la purine, ou l'histamine.

On s'intéresse dans cette partie à l'hydrolyse de l'acétate de 4-nitrophényle représenté sur la **figure 7**, réalisée dans une solution tampon aqueuse de pH voisin de 7.

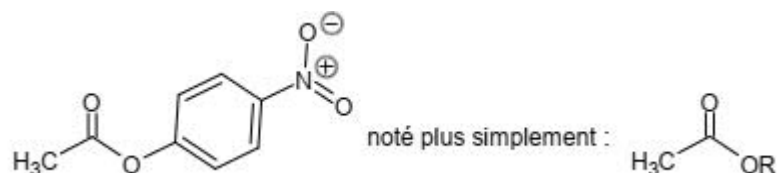


Figure 7 - structure de l'acétate de 4-nitrophényle

Une proposition de séquence réactionnelle est donnée sur le **schéma 6**.

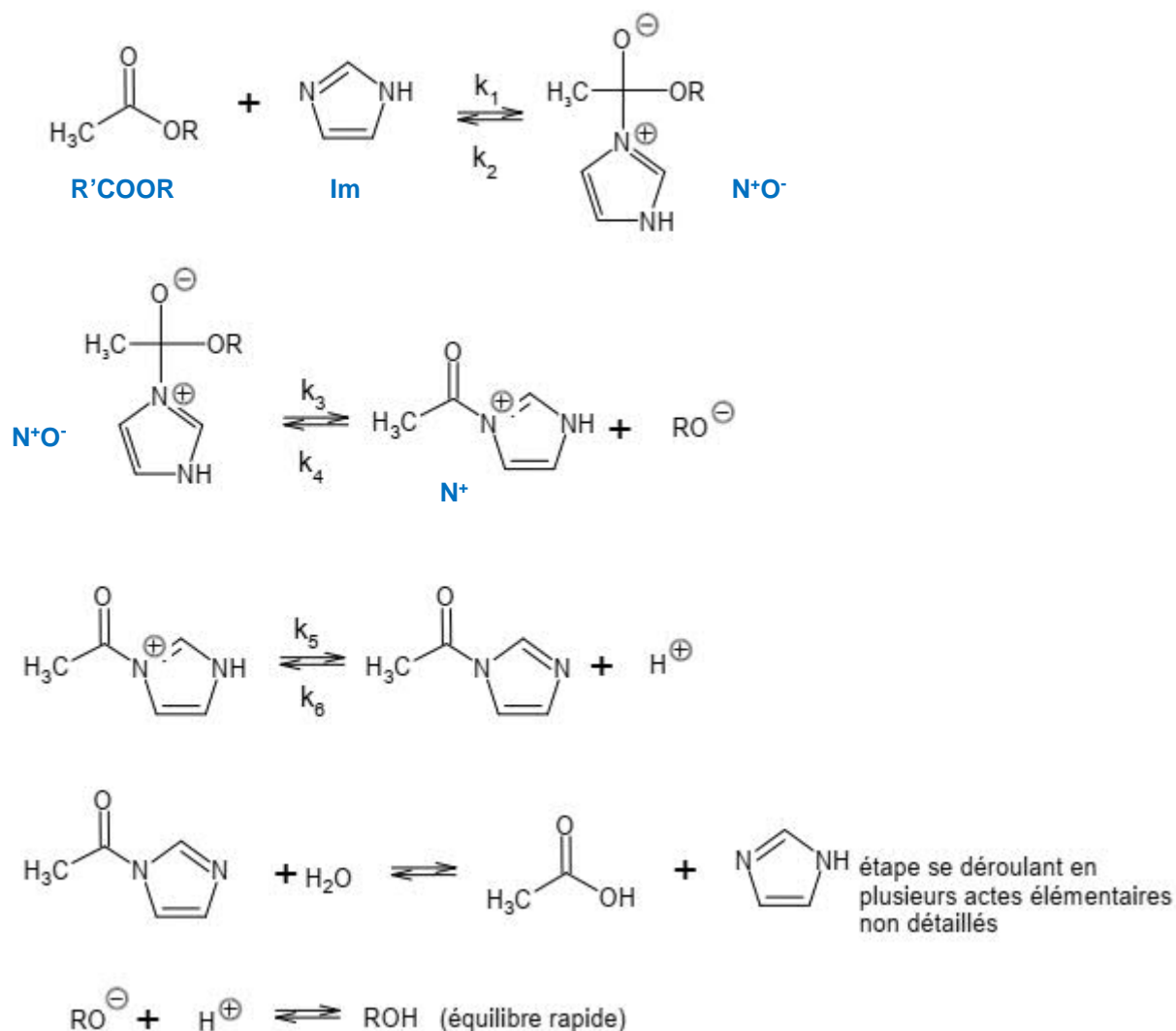


Schéma 6 - Proposition de séquence réactionnelle pour l'hydrolyse de l'acétate de 4-nitrophényle catalysée par l'imidazole¹

¹ Myron L. Bender and Byron W. Turnquest *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 7, 1652–1655

Q1. Écrire, à partir de cette séquence réactionnelle, l'équation de la réaction obtenue.

On note v la vitesse de la réaction. On précise que l'étape de formation du 4-nitrophénolate RO^- est l'étape cinétiquement déterminante.

Q2. En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire au premier intermédiaire réactionnel intervenant dans le mécanisme du schéma 6, ET en négligeant un terme par rapport à un autre (on ne demande pas ici de justifier), montrer alors que la loi de vitesse pour la réaction catalysée, s'écrit : $v = k_{cat}[Im][R'COOR]$.

En réalité, la réaction procède simultanément par le mécanisme catalysé ET par un autre mécanisme non précisé ici, non catalysé. On suppose que la loi de vitesse de la réaction s'écrit alors sous la forme :

$$v = (k_o + k_{cat}[Im])[R'COOR]$$

où k_o et k_{cat} sont des constantes (k_o représente la constante de vitesse de la réaction non catalysée).

Q3. Dans le cas où l'imidazole Im est introduit en fort excès par rapport à l'ester, justifier que la réaction suive une loi de vitesse d'ordre apparent 1 par rapport à l'ester. On précisera l'expression de la constante de vitesse apparente k_{obs} .

Afin d'étudier la cinétique de cette réaction, on suit son déroulement par spectrophotométrie, en mesurant l'absorbance de la solution à 400 nm. À cette longueur d'onde, on admettra que seul le 4-nitrophénolate RO^- absorbe de façon significative et que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans les conditions de l'expérience. On note A_∞ l'absorbance en fin de réaction, supposée totale, et $A(t)$ l'absorbance à un instant t quelconque.

Q4. Déterminer l'expression de $A(t)$ et de A_∞ en fonction de la concentration initiale C_o en acétate de 4-nitrophényle, de l'avancement volumique x de la réaction, de K_A constante d'acidité du couple ROH / RO^- , de la concentration en H^+ , et de paramètres spectrophotométriques. En déduire la fonction de A_∞ et de $A(t)$, à tracer en fonction de t , pour vérifier que la réaction est bien d'ordre 1, et déterminer k_{obs} .

Malheureusement, la valeur de A_∞ n'est pas accessible. Néanmoins, la vérification de l'ordre de la réaction peut se faire à l'aide de la méthode de linéarisation de Guggenheim. On mesure pour cela l'absorbance au cours de la réaction à intervalles de temps égaux Δt . On montre par cette méthode que :

$$\log(A(t + \Delta t) - A(t)) = b - \frac{k_{obs} \cdot K_A}{\ln 10 \cdot [H^+]} \cdot t$$

Où K_A est la constante d'acidité du couple, et b une constante

(A noter : Il fallait déterminer cette expression, non fournie ; le rapport du concours admet que cette question était trop difficile !)

La figure 8 représente un exemple de tracé obtenu pour différentes valeurs de concentrations en imidazole.

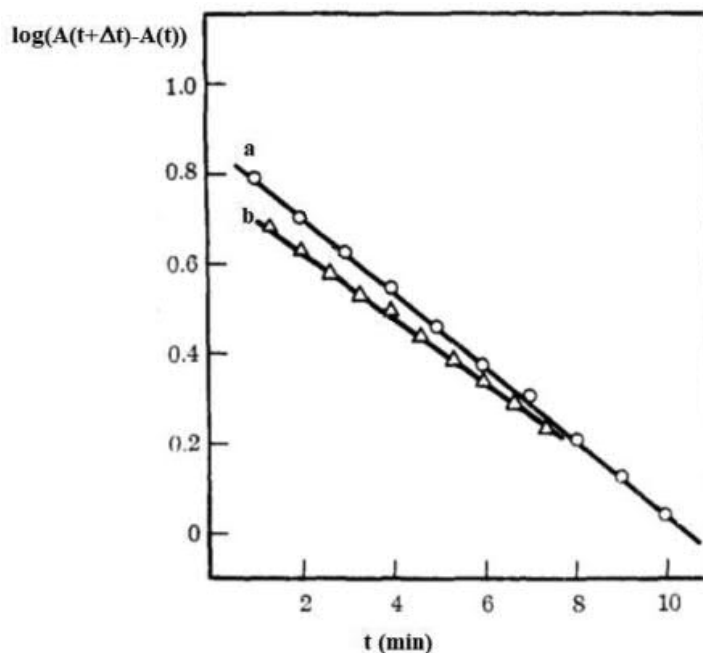


Figure 8 - Tracés de Guggenheim, obtenus à pH = 7,15 et 26,2°C, pour deux concentrations en imidazole libre, indiquées sur chaque courbe (a : 0,00627 mol·L⁻¹ ; b : 0,00610 mol·L⁻¹)

Q5. En déduire si l'hypothèse d'ordre apparent 1 est vérifiée et indiquer comment on pourrait obtenir les valeurs de k_{obs} à partir de ces tracés.

Une expérience menée à pH = 7 par A. Lombardo (J. Chem. Educ. 1982, 59, 10, 887) conduit aux valeurs de k_{obs} données dans le **tableau 4**.

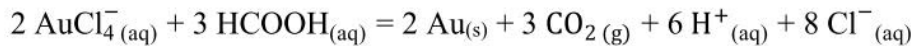
[Im] (mol·L ⁻¹)	10 ³ k_{obs} (s ⁻¹)
0,01	1,32
0,025	3,41
0,03	3,87
0,04	5,25
0,05	6,56

Tableau 4 - Évolution de la valeur de k_{obs} en fonction de la concentration en imidazole

Q6. Déterminer les valeurs de k_o et k_{cat} . On détaillera la démarche.

Problème 3 Cinétique de récupération de l'or

La récupération de l'or métallique à partir d'une solution aqueuse contenant de l'or sous forme de chlorure d'or (III) AuCl_4^- (aq) peut s'effectuer de plusieurs manières. L'une d'elles consiste à utiliser un réducteur tel que l'acide méthanoïque HCOOH . L'équation de la réaction modélisant cette transformation est la suivante :



Une étude cinétique de cette transformation a été réalisée par K. Paclawski and T. Sak en 2014. Dans cette étude, les auteurs font l'hypothèse que la vitesse de la réaction s'écrit sous la forme :

$$v = k[\text{AuCl}_4^-]^p[\text{HCOOH}]^q$$

p et q étant les ordres partiels par rapport aux réactifs et k la constante de vitesse de la réaction.

Les auteurs réalisent à différents instants t_i un spectre d'absorption d'une solution aqueuse contenant initialement un mélange de AuCl_4^- (aq) de concentration $C_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de HCOOH (aq) de concentration $C'_0 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à un pH fixé à 2,7 et une température de 50°C . Seules les espèces de l'or sont responsables des absorbances mesurées dans l'intervalle des longueurs d'onde étudiées. Les spectres obtenus à différents instants t_i sont représentés sur la **figure 3** ci-après (les différentes courbes, notamment (a) et (b), y représentent le spectre à des instants différents). Le temps est exprimé en minutes dans toutes les expériences réalisées.

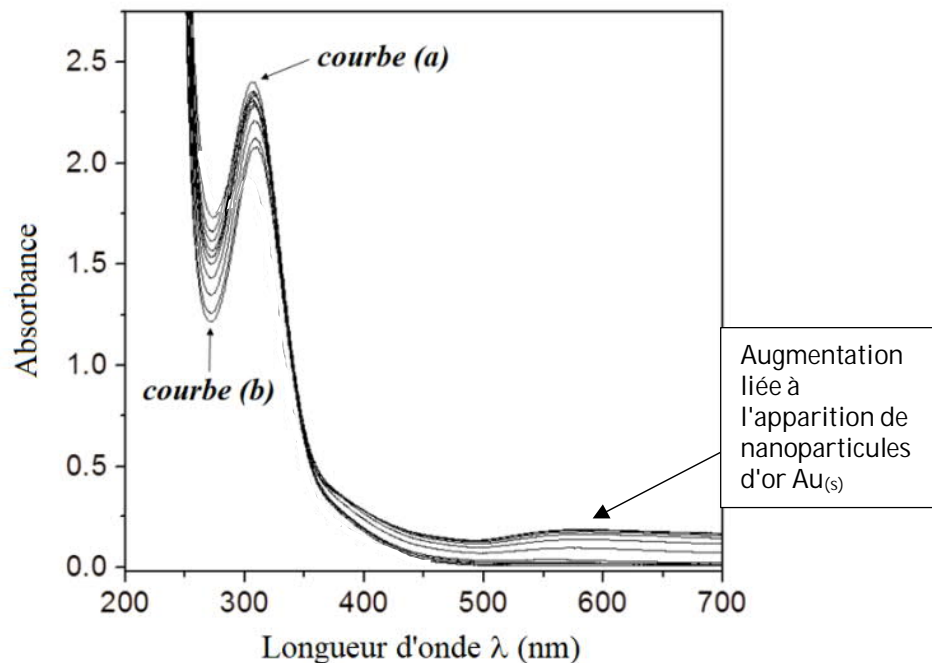


Figure 3

Les auteurs réalisent ensuite, à une longueur d'onde λ_0 judicieusement choisie, un suivi de l'absorbance au cours du temps pour différentes séries d'expériences dont les conditions initiales sont présentées dans le **tableau 1**, le pH étant maintenu égal à 2,7 dans toutes les expériences réalisées ("M" signifie "mol·L⁻¹") :

Série A d'expériences $\theta = 50^\circ\text{C}$ $[\text{HCOOH}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	Série B d'expériences $\theta = 50^\circ\text{C}$ $[\text{AuCl}_4^-]_0 = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	Série C d'expériences $[\text{HCOOH}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{AuCl}_4^-]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
$[\text{AuCl}_4^-]_{01} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$[\text{HCOOH}]_{01} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$\theta_1 = 35^\circ\text{C}$
$[\text{AuCl}_4^-]_{02} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$[\text{HCOOH}]_{02} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$\theta_2 = 40^\circ\text{C}$
$[\text{AuCl}_4^-]_{03} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$[\text{HCOOH}]_{03} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$\theta_3 = 45^\circ\text{C}$
$[\text{AuCl}_4^-]_{04} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$[\text{HCOOH}]_{04} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$\theta_4 = 50^\circ\text{C}$

Tableau 1

Grâce aux mesures d'absorbance enregistrées au cours du temps, K. Paclawski and T. Sak parviennent à tracer différentes courbes correspondant à chaque série d'expériences. Les résultats des régressions linéaires (équations et coefficient de corrélation R^2) figurent au bas de chaque courbe de la **figure 4** : v_0 représente la vitesse initiale et k_{obs} une constante introduite par les auteurs.

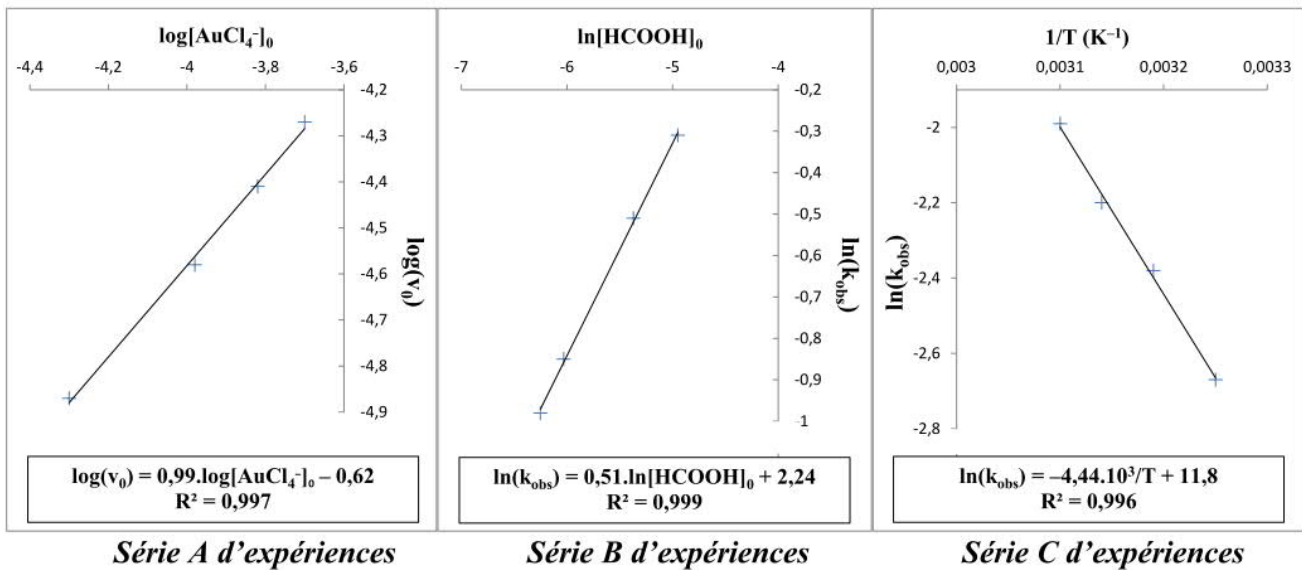


Figure 4

- Q1. Préciser, à l'aide d'un diagramme approprié, l'espèce chimique prédominante du couple acide-base dont l'espèce acide est l'acide méthanoïque dans les conditions opératoires utilisées pour la récupération de l'or.
- Q2. Estimer la valeur de la longueur d'onde choisie par K. Paclawski et T. Sak pour réaliser le suivi expérimental de l'absorbance au cours du temps, en justifiant ce choix.
- Q3. Énoncer la loi de Beer Lambert dans les conditions de l'expérience, en supposant que seul AuCl_4^- absorbe à la longueur d'onde choisie. Attribuer, en justifiant, les deux courbes (a) et (b) de la figure 3 aux instants $t_0 = 0$ et $t = 120$ min.
- Q4. Définir la vitesse de la réaction par rapport au chlorure d'or. Définir v_0 .
- Q5. En déduire précisément comment les auteurs peuvent déterminer la vitesse initiale v_0 de la réaction à partir du suivi de l'absorbance au cours du temps.
- Q6. Dans les 2 séries B et C d'expériences réalisées, une constante notée k_{obs} est introduite par K. Paclawski et T. Sak. Justifier son introduction et donner son expression.
- Q7. À partir du graphique de la série A d'expériences de la figure 4, déterminer l'ordre partiel par rapport à l'un des réactifs. Détailler la démarche.
- Q8. À partir du graphique de la série B d'expériences de la figure 4, déterminer l'ordre partiel par rapport à l'autre réactif. En déduire si la réaction de réduction du chlorure d'or par l'acide méthanoïque pourrait ou non s'apparenter à un acte élémentaire.
- Q9. Préciser quelles grandeurs caractéristiques de la réaction peuvent être déterminées grâce au graphique correspondant à la série C d'expériences de la figure 4. Déterminer les valeurs de ces grandeurs.

Problème 5 Le fluorescence au service du suivi cinétique

Sous irradiation, une liaison C = C de l'entité chimique E s'isomérisé, ce qui conduit à la formation de l'entité Z. Cette dernière évolue spontanément pour conduire à la libération de l'éthanol ainsi qu'à la formation de la coumarine fluorescente F (figure 11).

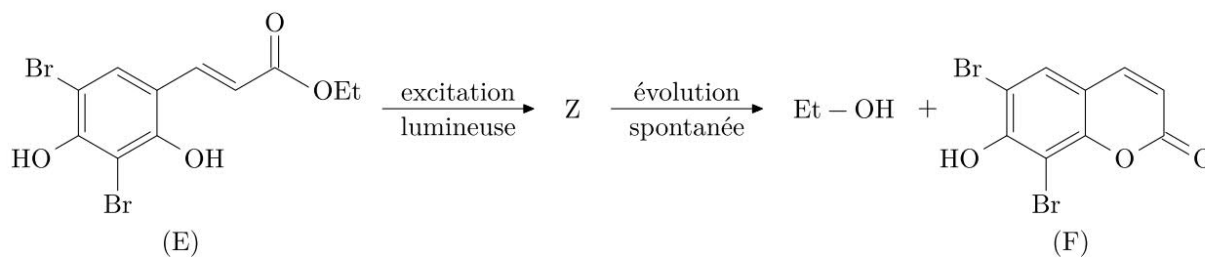


Figure 11

Ester cinnamique (E)

coumarine fluorescente (F)

Une entité est dite fluorescente lorsqu'après avoir été excitée par absorption d'un ou de deux photons, elle revient à l'état fondamental en émettant un nouveau photon (désexcitation radiative).

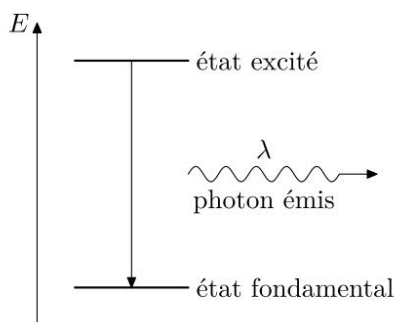


Figure 14 Diagramme énergétique rendant compte du processus de désexcitation radiative d'une entité chimique qui a été préalablement excitée par absorption d'un ou de deux photons (en considérant seulement deux états possibles)

L'intensité de la lumière émise par un échantillon contenant une entité fluorescente est appelée intensité de fluorescence. Elle peut être mesurée par un fluorimètre. Pour cela, une cuve spectroscopique de longueur ℓ reçoit un rayonnement incident d'intensité I_0 qui excite les entités chimiques présentes. L'entité fluorescente se désexcite en émettant de la lumière dont un photo-récepteur mesure l'intensité I_F (exprimée en unité arbitraire u.a.).

Dans la suite, on considère qu'une seule espèce chimique absorbe la lumière à la longueur d'onde de l'étude.

Dans ces conditions, on montre alors que l'intensité de fluorescence est proportionnelle à la concentration c de l'espèce fluorescente. Le coefficient de proportionnalité étant noté ici $K \cdot I_0$, est le produit d'un terme propre à l'espèce et à la longueur de la cuve (terme K), et de l'intensité incidente I_0 .

$$I_F = K I_0 c$$

Lors de la photo-déprotection d'un principe actif protégé sous forme d'ester cinnamique, la coumarine fluorescente F est libérée. Comme ni l'ester cinnamique ni le principe actif ne sont fluorescents, la quantité de coumarine libérée (et donc l'avancement de la photo-déprotection) peut être suivi en mesurant l'intensité de fluorescence de la solution au cours du temps.

Dans l'expérience présentée ci-après, une solution de l'ester cinnamique E (à la concentration $c_0 = 5,7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans un mélange d'acétonitrile (CH_3CN) et de tampon tris(hydroxyméthyl)aminométhane fixé à $\text{pH} = 7$) a été irradié à 350 nm avec une intensité lumineuse² $I_0 = 12,9 \times 10^{-8} \text{ E}\cdot\text{min}^{-1}$. L'intensité de fluorescence à 450 nm a été mesurée au cours du temps et la courbe obtenue est présentée en figure 15 (u.a. signifie « unité arbitraire »).

²L'intensité de la lumière excitatrice est donnée en $\text{E}\cdot\text{min}^{-1}$ (einstein par minute) où un einstein correspond à l'énergie lumineuse absorbée par une mole de réactif.

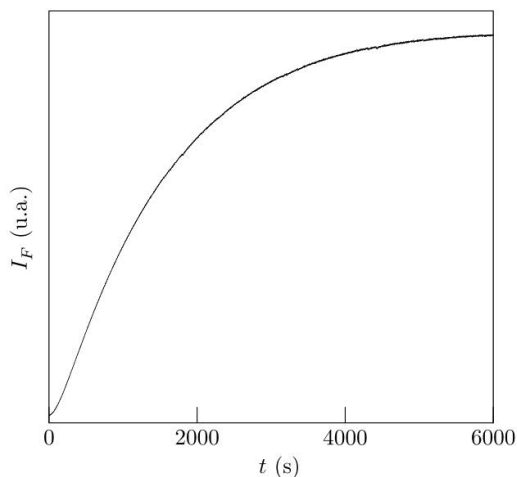


Figure 15

(résultat expérimental)

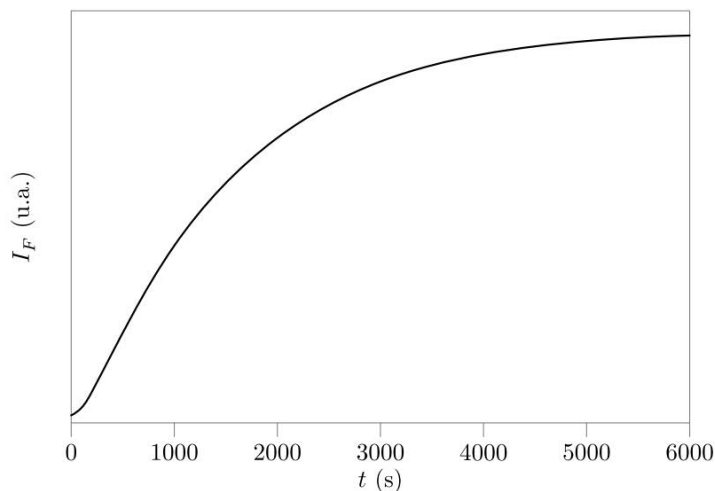


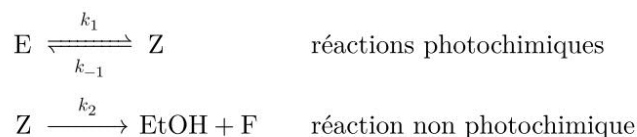
Figure 16

(modélisation Python)

k_1	k_{-1}	k_2
$1,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$2,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Tableau 3

Pour rendre compte des résultats expérimentaux, une modélisation microscopique a été proposée avec le mécanisme suivant



Les valeurs numériques de k_1 , k_{-1} et k_2 ont pu être mesurées et sont fournies dans le tableau 3

Q 4 . Établir, d'après ce modèle, les trois équations différentielles auxquelles obéissent les concentrations des espèces E, Z et F.

Dans un premier temps, on se place dans l'hypothèse où la transformation de E en Z conduit à un équilibre rapide du système, la réaction ayant une constante thermodynamique d'équilibre K° .

Q 5 . Montrer que la concentration en coumarine F vérifie alors une équation différentielle du type

$$\frac{d[\text{F}]}{dt} + \alpha[\text{F}] = \alpha c_0.$$

Exprimer la constante α en fonction de k_2 et K° .

Q 6 . En déduire l'expression de l'évolution temporelle de la concentration en coumarine F en fonction du temps.

Q 7 . À l'aide de l'expression fournie de I_F , déterminer l'expression de l'intensité de fluorescence I_F en fonction du temps en supposant que seule la coumarine F contribue à la fluorescence. Identifier la ou les caractéristiques de la courbe expérimentale qui valident le modèle obtenu et celles qui l'invalident.

Pour améliorer le modèle, l'hypothèse d'un équilibre entre E et Z est abandonnée. Le programme Python de la figure C du document réponse a été écrit pour résoudre le système des trois équations différentielles établies à la question 30 puis pour tracer l'intensité de fluorescence en fonction du temps.

Q 8 . Dans le programme proposé en figure C du document réponse, certaines lignes sont incomplètes. Compléter les parties manquantes.

Q 9 . Le graphe obtenu lors de la mise en œuvre de ce programme est reproduit en figure 16. Expliquer en quoi ce modèle est plus fidèle aux résultats expérimentaux que le premier modèle.

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 :
EO = .....
ZO = .....
FO = .....
y0 = np.array([EO, ZO, FO])

### Problème de Cauchy associé au système différentiel auquel obéissent les concentrations en E, Z et F
def f(Y:np.ndarray):
    L1 = .....
    L2 = .....
    L3 = .....
    return np.array([L1, L2, L3])

### 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
    t = [a] #liste des temps
    Y = [y0]
    for k in range(0, N):
        newY = .....
        Y.append(newY)
        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)

### Tracé de l'intensité de fluorescence
F = np.array([e[2] for e in Y]) # concentrations en F à chaque instant
IF = .....
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

ANNEXE :

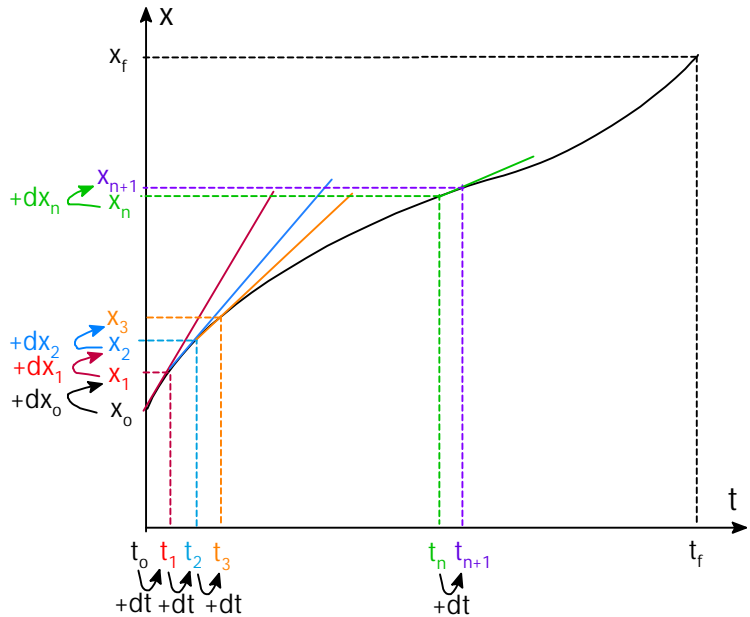
Fonction calcul de pente, Méthode d'Euler

Soit une équation différentielle que l'on ne sait pas intégrer :

$$\frac{dx}{dt} = f(x) \Rightarrow dx = f(x).dt$$

A défaut de pouvoir intégrer l'équation différentielle pour trouver $x=F(t)$, on peut TRACER $x = F(t)$, de proche en proche : la méthode d'Euler est une méthode graphique, calculée par **pentés successives = valeurs $f(x)$** .

Pour tracer la courbe $x = F(t)$, on calcule, à partir d'une valeur de x connue à une date donnée (typiquement le nombre de moles initial à la date $t_0 = 0$), les valeurs suivantes, très proches, distantes en temps de dt très faible : **la courbe est ainsi assimilée à sa tangente sur l'intervalle de temps dt** . La pente de la tangente est $f(x)$. La valeur de x augmente alors de $f(x).dt$



Ainsi

$$x_1 = x_0 + f(x_0).dt$$

$$x_2 = x_1 + f(x_1).dt$$

$$x_3 = x_2 + f(x_2).dt$$

$$x_{n+1} = x_n + f(x_n).dt$$

On reconnaît ainsi une récurrence aisée à programmer en Python, après création de la **fonction pente** de variable x , puis la **fonction d'Euler**, qui calcule chaque nouvelle ordonnée et la range dans une liste, associée à une date donnée, rangée elle aussi dans une liste : **la fonction d'Euler a pour variables la fonction pente, et la valeur initiale x_0 , renvoie donc 2 listes**, de dates et d'ordonnées x_i associées. En la traçant, on a une représentation de $x = F(t)$, où F reste indéterminée !

De façon plus complexe, on peut de la même manière tracer / calculer la résolution d'équations différentielles couplées, à condition de connaître un état initial pour chaque variable x et y , variables selon t :

Soient 2 équations différentielles :

$$\frac{dx}{dt} = f(x, y) \Rightarrow dx = f(x, y).dt$$

$$\frac{dy}{dt} = g(x, y) \Rightarrow dy = g(x, y).dt$$

Donc

$$x_1 = x_0 + f(x_0, y_0).dt \quad \text{et} \quad y_1 = y_0 + g(x_0, y_0).dt$$

$$x_2 = x_1 + f(x_1, y_1).dt \quad \text{et} \quad y_2 = y_1 + g(x_1, y_1).dt$$

$$x_3 = x_2 + f(x_2, y_2).dt \quad \text{et} \quad y_3 = y_2 + g(x_2, y_2).dt$$

$$x_{n+1} = x_n + f(x_n, y_n).dt \quad \text{et} \quad y_{n+1} = y_n + g(x_n, y_n).dt$$

Bien que plus complexe dans la réalisation, car il faut traiter des tableaux, le principe est le même : calculer les 2 pentes (par une fonction à 2 variables, renvoie 2 pentes), puis Euler qui peut renvoyer $[x_i]$, $[y_i]$ (ou l'un ou l'autre) et $[t_i]$.

Généralisable à n équations différentielles avec n variables de t (ci-dessous 3 variables x, y, z)

Variables rang n x_n y_n ----- fonction pentes → z_n	valeurs des pentes p_{xn} p_{yn} p_{zn}	Variables rang n+1 $\begin{pmatrix} x_{n+1} \\ y_{n+1} \\ z_{n+1} \end{pmatrix}$	rang n pentes $= \begin{pmatrix} x_n \\ y_n \\ z_n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} p_{xn} \\ p_{yn} \\ p_{zn} \end{pmatrix} . dt$
Y_n $f(Y_n)$ valeurs retournées		Y_{n+1} = $Y_n + f(Y_n) . dt$	
CAUCHY		EULER	