

Exercice 1 :

La résolution de cette question suppose de déterminer la composition de l'urine après avoir administré le citrate de sodium, en se limitant aux espèces prédominantes.

Il est alors nécessaire de s'interroger sur les réactions pouvant affecter cette composition.

Les réactions modélisant l'évolution du système (ici l'urine assimilée à une solution aqueuse) doivent s'écrire avec les espèces majoritairement présentes.

① Système considéré et espèces présentes : solution aqueuse simulant l'urine : pH = 7,4, espèces à considérer (espèces initialement « introduites » : $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)_{(s)}$, Cit^{3-} , Na^+

② Recherche des réactions modélisant l'évolution du système

Il y a bien sur les deux réactions indiquées dans l'énoncé mais les ions citrate et oxalate ont aussi des propriétés basiques, ce qui ramène à un problème à 6 réactions.....

► Prise en compte des propriétés acide-base des ions citrate et oxalate ? le pH de l'urine étant largement situé dans le domaine de prédominance des ions oxalate et citrate, l'évolution de ces espèces vers leurs acides conjugués peut être négligée.

Alors on peut négliger le caractère basique c'est-à-dire les réactions de solvolysse basique des 2 ions.

► **1^{ère} méthode** : conformément au programme, on s'efforce de modéliser l'évolution du système à l'aide d'UNE seule réaction.

La réaction de complexation étant très favorisée, on peut négliger les ions calcium présents dans le système final et alors la RP s'identifie à la somme des deux réactions

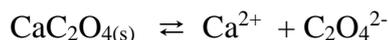


La stoechiométrie de cette réaction conduit à $[\text{Ca}(\text{Cit})^-] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$

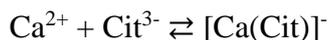
En supposant que pour la concentration d'ions oxalate souhaitée, il reste au moins quelques traces du solide (condition pour que l'on puisse utiliser K_S et donc K°) $[\text{Cit}^{3-}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 / K^\circ C^\circ$

A.N : $[\text{Cit}^{3-}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

► **2^{ème} méthode** : on ne cherche à faire aucune hypothèse et on conserve les deux réactions possibles



Et



En supposant que pour la concentration d'ions oxalate souhaitée, il reste au moins quelques traces du solide, la loi d'action des masses appliquée aux deux réactions conduit à

$$K_S = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{C^\circ} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{[\text{Ca}(\text{Cit})^-]C^\circ}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Cit}^{3-}]}$$

Par ailleurs un bilan de matière en fonction des avancements volumiques des 2 réactions s'écrit

$$[\text{Ca}^{2+}] = x_1 - x_2 \quad [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x_1 \quad \text{et} \quad [\text{Ca}(\text{Cit})^-] = x_2 \quad \text{soit} \quad [\text{Ca}(\text{Cit})^-] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] - [\text{Ca}^{2+}]$$

On en déduit $[\text{Ca}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, $[\text{Ca}(\text{Cit})^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-6} \simeq 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

(on retrouve l'approximation de la première méthode)

Et enfin, à partir de l'expression de β : **$[\text{Cit}^{3-}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$**

Exercice 2 :

I. Par définition , la variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants que l'expérimentateur peut faire varier sans modifier l'état d'équilibre .

Soit $v = N - R$ où N est le nombre de paramètres intensifs et R le nombre de relations entre ces paramètres à l'équilibre .

	Système en absence de diazote	système en présence de diazote
N	T, P , x_{CO} x_{CO_2} N = 4	T, P , x_{CO} x_{CO_2} , x_{N_2} N = 5
R	$K^\circ(T)$ et $\sum x_i = 1$ R = 2	$K^\circ(T)$ et $\sum x_i = 1$ R = 2
Variance	2	3

Pour une variance égale à 2 , si on fixe la valeur de la température et de la pression , on pourra déterminer l'état d'équilibre .

Pour une variance égale à 3 , si on veut connaître l'état d'équilibre , il faudra fixer en plus la fraction molaire d'une espèce gazeuse , ceci est plus délicat à mettre en œuvre .

II1 . Par application de la règle de Hess : $\Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) = \sum v_i \Delta_f H_i^\circ (298)$

A.N. $\Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) = 2 \cdot (-110,4) + 393,1 = 172,3 \text{ kJmol}^{-1}$

II2. Par intégration de la loi de Kirchoff rappelée dans l'énoncé :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^T \sum \bar{v}_i C_{p_i}^\circ dT = \Delta_r H^\circ(298) + \sum \bar{v}_i C_{p_i}^\circ (T - 298)$$

$C_{p_i}^\circ$ supposées indépendantes de T , on obtient :

A.N. $\sum \bar{v}_i C_{p_i}^\circ = 2 \cdot 27,6 - 11,2 - 43,2 = 0,8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$,

$$\Delta_r H^\circ (T) = 172,06 \cdot 10^3 + 0,8 T \text{ Jmol}^{-1}$$

II3. On a $\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r$, soit $\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} P^\circ} \right)$

La condition d'équilibre s'écrit $\Delta_r G = 0$

II4. La constante d'équilibre K° vérifie la relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

On en déduit par intégration : $\ln K^\circ(T) - \ln K^\circ(298) = \int_{298}^T \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} dT$

Soit en utilisant l'expression établie pour $\Delta_r H^\circ(T)$: $\ln K^\circ(T) - \ln K^\circ(298) = \int_{298}^T \frac{172,06 \cdot 10^3 + 0,8T}{RT^2} dT$

$$\ln K^\circ(T) - \ln K^\circ(298) = \left[-\frac{172,06 \cdot 10^3}{RT} \right]_{298}^T + \left[\frac{0,8}{R} \ln T \right]_{298}^T$$

Il faut ensuite déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 298 K :

$\ln K^\circ(298) = -\Delta_r G^\circ(298) / 298 R$ et

$\Delta_r G^\circ(298) = \Delta_r H^\circ(298) - 298 \Delta_r S^\circ(298)$;

$$\Delta_r S^\circ (298 \text{ K}) = \sum v_i S_i^\circ (298) \text{ soit } \Delta_r S^\circ (298 \text{ K}) = 2S^\circ (\text{CO}) - S^\circ (\text{CO}_2) - S^\circ (\text{C}) = 176,3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ (298 \text{ K}) = 119,76 \text{ kJmol}^{-1} ; \quad \text{Ln } K^\circ (298) = -48,34$$

$$\text{D'où } \boxed{\text{Ln } K^\circ(T) = 20,56 + 0,096 \text{Ln } T - \frac{20695}{T}}$$

$$\text{A } 1000 \text{ K} : \text{Ln } K^\circ (1000) = 0,52 \quad , \text{ soit } \boxed{K^\circ (1000) = 1,696}$$

III1. On travaille à T et P constantes . On suppose que le système atteint effectivement l'état d'équilibre . Si ξ désigne l'avancement de réaction à l'équilibre , on peut dresser le bilan de matière suivant :

	C	CO ₂	CO	Nombre total de moles de gaz
Initial.	Excès	0,05	0,01	0,06
Equilibre	Excès	0,05 - ξ	0,01 + 2 ξ	0,06 + ξ

Alors la constante d'équilibre K° peut s'exprimer selon :

$$K^\circ = \frac{(0,01+2\xi)^2}{(0,05-\xi)(0,06+\xi)} \frac{P}{P^\circ}$$

Connaissant la valeur de K° et de $P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$; on en déduit celle de ξ : $\boxed{\xi = 0,025}$, d'où

**Composition du système à l'équilibre : 0,06 mole de CO ;
0,025 mole de CO₂ et Carbone solide**

III2. Par rapport à la question précédente , seul le nombre total de moles de gaz change ; on a $0,26 + \xi$. L'équation vérifiée par ξ s'écrit alors :

$$K^\circ = \frac{(0,01 + 2\xi)^2}{(0,05 - \xi)(0,26 + \xi)} \frac{P}{P^\circ}$$

La résolution conduit à $\boxed{\xi = 0,036}$

Ainsi en présence d'un gaz inerte , le rendement en CO est meilleur

**Composition du système à l'équilibre : 0,082 mole de CO ;
0,014 mole de CO₂ ;
0,2 mole de N₂ et
carbone solide**

III3. On travaille maintenant à **T et V constants** . la température étant maintenue à 1000K , la constante d'équilibre conserve sa valeur : 1,696

Par elle s'exprime toujours selon $K^\circ = \frac{(0,01+2\xi)^2}{(0,05-\xi)(0,06+\xi)} \frac{P}{P^\circ}$

Cependant on a la pression qui est variable , elle vérifie : $P V = n_{\text{total}} RT$, d'où $\boxed{K^\circ = \frac{(0,01+2\xi)^2}{(0,05-\xi)} \frac{RT}{VP^\circ}}$

Dans ces conditions , l'avancement de réaction vaut $\boxed{\xi = 0,0095}$ et

Composition du système à l'équilibre : 0,029 mole de CO ; 0,031 mole de CO₂ et carbone solide

III4. lorsqu'on ajoute du diazote à température et volume constants , l'expression du quotient réactionnel n'est pas modifié (il ne fait plus intervenir le nombre total de moles) et donc on retrouve la même valeur pour ξ .

Ainsi , l'introduction d'un constituant à T et V constants , est sans influence

III5. cf ci-dessus

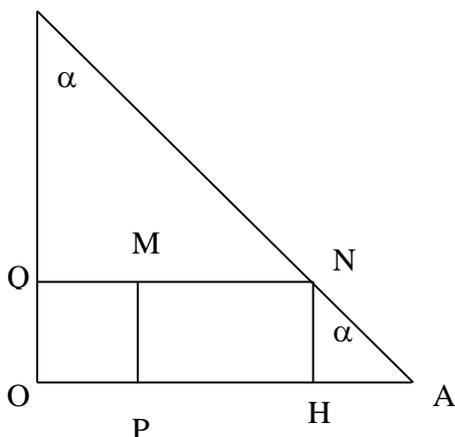
III6. Pour que l'équilibre puisse avoir lieu il faut que coexiste en fin de réaction du carbone solide et des gaz. Il faut donc que le nombre de moles de carbone vérifie $n_{\text{carbone}} > \xi$

Soit une masse minimale de carbone : $m_{\text{carbone}, \text{min}} = \xi M_C$ $m_{\text{carbone}, \text{min}} = 0,3 \text{ g}$

IV. On utilise la relation entre fractions molaires, soit en respectant les notations :

$$x + y + z = 1 \text{ ou } z = 1 - x - y$$

Soit N le point d'intersection des segments QM et AB et H la projection du point N sur le troisième coté OA :



On a $OP + PH + HA = OA = 1$

D'autre part, par convention $OP = x$

On a également

$$\text{tg} \alpha = \frac{HA}{HN} \text{ mais aussi } \text{tg} \alpha = \frac{OA}{OB} = \frac{1}{1}$$

Or $HN = OQ = y$,
d'où $HA = HN = y$

Ainsi $PH = 1 - HA - OP = 1 - x - y$

En conclusion

$$\boxed{z = PH \text{ ou } z = MN}$$

IV2. Le point O est caractérisé par $x = 0$ et $y = 0$, on a donc $z = 1$:

le point O correspond à du diazote pur.

De même, le point A est caractérisé par $x = 1$, $y = 0$ et $z = 0$: il correspond à du **CO₂ pur**

Le point B est caractérisé par les coordonnées $x = 0$, $y = 1$ et donc $z = 0$: il correspond à du **CO pur**.

► **Tous les points situés sur le segment OA** sont caractérisés par $y = 0$, x et z pouvant prendre une valeur quelconque. Les points situés sur le segment OA décrivent des systèmes ne comprenant que du CO₂ et du diazote.

► **Tous les points situés sur le segment OB** sont caractérisés par $x = 0$: ils correspondent à de systèmes ne contenant que du CO et du N₂.

► Enfin, **tous les points situés sur le segment AB** sont caractérisés par $z = 0$: ils correspondent à de systèmes ne contenant que du CO et du CO₂.

IV3. Pour les systèmes à l'équilibre, la loi d'action des masses s'applique. En adoptant les notations de l'énoncé, on obtient : $K^\circ = \frac{y^2 P}{x P^\circ}$

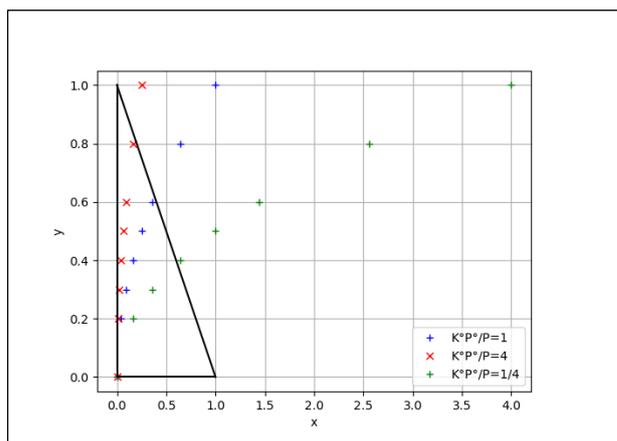
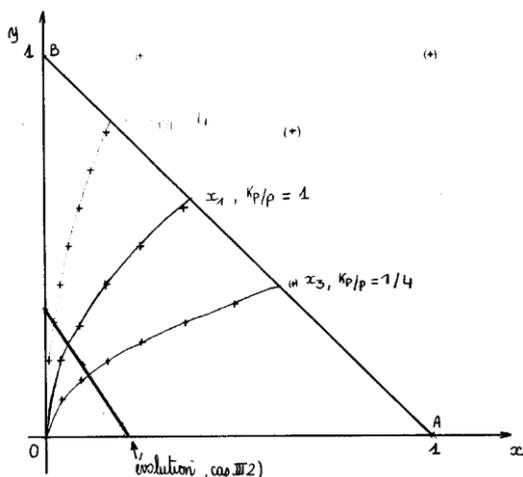
IV4. A partir de la relation précédente, on peut évaluer x : $x = \frac{y^2 P}{K^\circ P^\circ}$

Cependant physiquement les seules valeurs acceptables sont celles pour lesquelles $x + y < 1$

y	0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1
x ₁ K ^o / P = 1	0	0,04	0,09	0,16	0,25	0,36	0,64	1
x ₂ K ^o / P = 4	0	0,01	0,022	0,04	0,0625	0,09	0,16	0,25
x ₃ K ^o / P = 1/4	0	0,16	0,36	0,64	1	1,44	2,56	4



systèmes ne vérifiant pas $x + y < 1$: non acceptables physiquement



IV5 . Supposons que le système évolue : les nombres de moles de CO et de CO₂ évoluent et donc les fractions molaires des gaz évoluent aussi . Soit ξ l'avancement de la réaction à un instant quelconque , on peut dresser alors le bilan de matière :

	CO ₂	CO	N ₂	Nombre total
Nombre de moles	$n_{x0} - \xi$	$n_{y0} + 2\xi$	n_{z0}	$n_{x0} + n_{y0} + n_{z0} + \xi$
Fraction molaire	$x = \frac{n_{x0} - \xi}{n_{x0} + n_{y0} + n_{z0} + \xi}$	$y = \frac{n_{y0} + 2\xi}{n_{x0} + n_{y0} + n_{z0} + \xi}$	$z = \frac{n_{z0}}{n_{x0} + n_{y0} + n_{z0} + \xi}$	

Remarque : si le système évolue effectivement dans le sens de formation de CO , on aura $\xi > 0$ et s'il évolue dans le sens de formation de CO₂ , on aura $\xi < 0$

Or on a forcément $x + y + z = 1$.

Pour trouver l'équation de la droite dans le triangle (c'est-à-dire en fonction de x et de y) , il faut exprimer z en fonction de x et y :

A partir de l'expression de x par exemple , on peut déterminer ξ :

$$\xi = \frac{n_{x0} - x(n_{x0} + n_{y0} + n_{z0})}{1 + x}$$

On en déduit $y = 1 - x - z$ soit $y = 1 - x - \frac{n_{z0}}{n_{x0} + n_{y0} + n_{z0} + \frac{n_{x0} - x(n_{x0} + n_{y0} + n_{z0})}{1 + x}}$

$$y = 1 - \frac{n_{z0}}{2n_{x0} + n_{y0} + n_{z0}} - x \left(1 + \frac{n_{z0}}{2n_{x0} + n_{y0} + n_{z0}} \right) \text{ ou } y = \frac{2n_{x0} + n_{y0}}{2n_{x0} + n_{y0} + n_{z0}} - x \left(\frac{2n_{x0} + n_{y0} + 2n_{z0}}{2n_{x0} + n_{y0} + n_{z0}} \right)$$

Soit encore en introduisant les fractions molaires initiales :

$$y = \frac{2x_0 + y_0}{2x_0 + y_0 + z_0} - x \left(\frac{2x_0 + y_0 + 2z_0}{2x_0 + y_0 + z_0} \right)$$

Cette expression correspond bien à une fonction affine de y ; la droite correspondante passe par le point de

coordonnées $\left(0, \frac{2x_0 + y_0}{2x_0 + y_0 + z_0} \right)$

Pour le système de la question III 1, on a $n_{x0} = 0,05$, $n_{y0} = 0,01$ et $n_{z0} = 0$; l'équation de la droite s'écrit

$$y = 1 - x ; \text{ il s'agit de la droite AB}$$

Pour le système de la question III 2, on a $n_{x0} = 0,05$, $n_{y0} = 0,01$ et $n_{z0} = 0,2$; l'équation de la droite s'écrit

$$y = 0,355 - 1,645 x$$

IV6. La condition d'évolution du système s'écrit $\Delta_r G d\xi < 0$, si on veut que le système évolue dans le sens de formation de CO c'est-à-dire dans le sens de l'écriture, $d\xi > 0$, il faut donc que $\Delta_r G < 0$

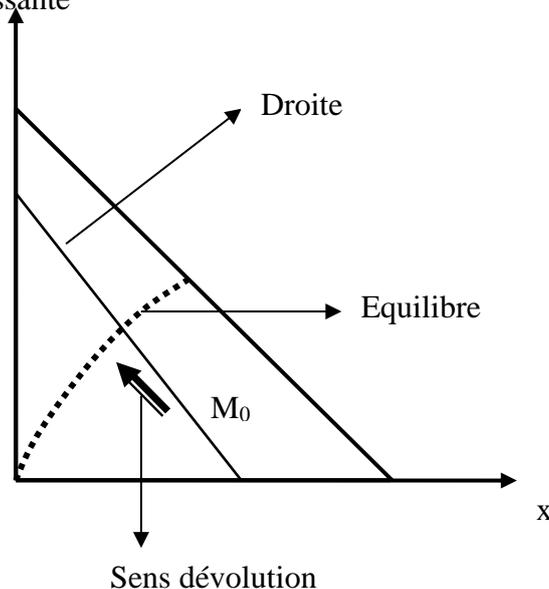
$$\text{Or } \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \text{ et } Q_r = \frac{y^2 P}{x P^\circ}$$

$$\Delta_r G < 0 \text{ équivaut donc à } Q_r < K^\circ \text{ soit } \frac{y^2}{x} < \frac{y_{\text{équilibre}}^2}{x_{\text{équilibre}}} \text{ (la pression est constante)}$$

Les valeurs de $y_{\text{équilibre}}$ et de $x_{\text{équilibre}}$ sont celles portées sur les courbes tracées à la question IV4.

En conclusion : pour que le système évolue dans le sens de formation de CO, il faut que le point M_0 soit situé en dessous de la courbe associée à l'équilibre.

On notera que l'évolution ne peut se faire que jusqu'à l'équilibre et qu'elle correspond bien à y croissant (c'est-à-dire quantité de CO y ssante



IV7. Si on travaille à température constante, la valeur de la constante d'équilibre reste constante. Une augmentation de pression se traduit alors par une diminution de KP° / P . On se déplace donc dans le sens de KP° / P décroissant c'est-à-dire dans le sens où la fraction molaire y décroît. Autrement dit l'évolution se fait dans le sens inverse de l'écriture de réaction.

Or $\Sigma \nu_{\text{gaz}} = 2 - 1 = 1 > 0$; on retrouve qu'une augmentation de pression (à T et composition constante) provoque un déplacement dans le sens d'une diminution de moles de gaz, c'est-à-dire dans le sens inverse de l'écriture.

Si on travaille à P constante, une élévation de température se traduit par une augmentation de KP° / P (K est une fonction croissante de T).

On va donc se déplacer dans le sens de KP° / P croissant, c'est-à-dire encore dans le sens des y croissants: la réaction est favorisée dans le sens de formation de CO .

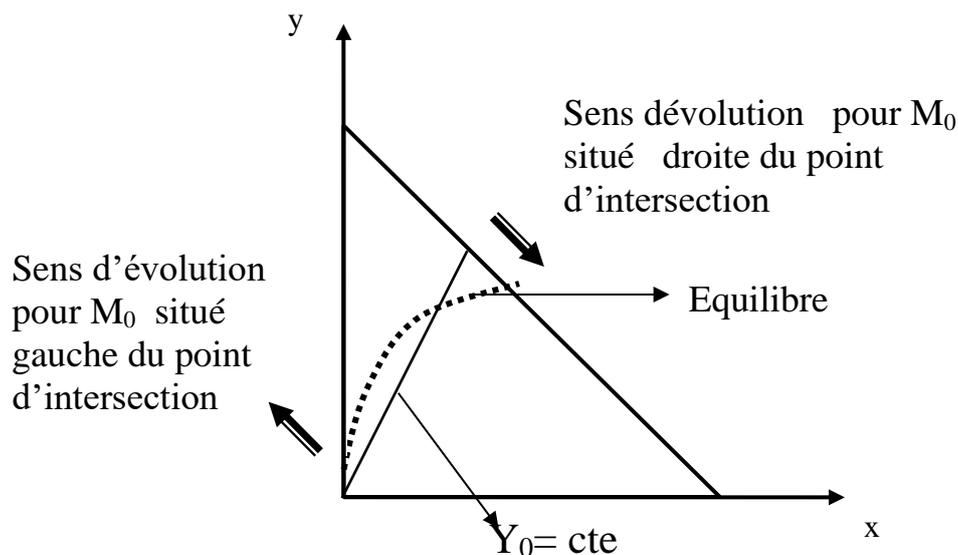
C'est aussi ce que prévoit la loi de Van't Hoff puis que la réaction est endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$)

IV8. On considère ici $y_0 / x_0 = \text{cte}$ soit $y_0 = \text{cte } x_0$

Faire varier z_0 revient à faire varier la longueur du segment MN et donc à se déplacer sur la droite d'équation $y_0 = \text{cte } x_0$.

Par ailleurs, l'évolution se fait toujours selon la droite d'évolution de façon à atteindre la courbe d'équilibre

Pour que la valeur de z_0 ait une influence sur le sens d'évolution, il faut que la droite $y_0 = \text{cte } x_0$ coupe la courbe d'équilibre.



Exercice 2 (extrait g2E , 2014)

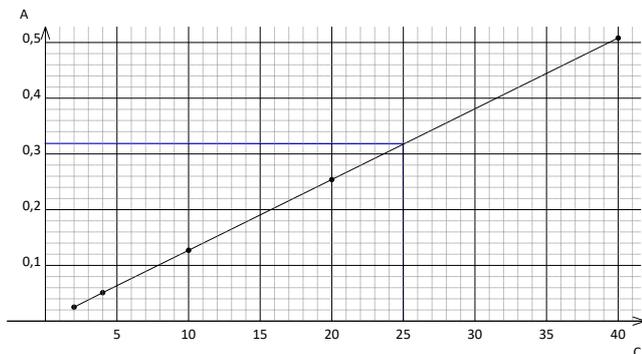
A. Dosage des phénols dans les essences de bois .

Il s'agit ici d'un dosage par étalonnage : on procède en deux étapes

1 – tracé de la droite d'étalonnage à partir de solutions de concentrations connues en acide gallique ; on choisit de mesurer une grandeur physique proportionnelle à cette concentration .

Ceci justifie que les mesures d'absorbance se fassent à 765 nm : l'absorbance s'exprime selon $A = \epsilon l [\text{acide gallique}] = \epsilon l C_m / M$

2- Mesure de la grandeur physique pour la solution à doser et report sur la courbe précédente . La concentration cherchée se lit directement en abscisse .



A partir du graphe , on lit en abscisse

$$C_{mF} = 25,0 \text{ mg L}^{-1}$$

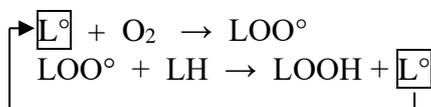
Soit $m_F = 25 \text{ mg}$

$m_{\text{bois de noyer}} = 250 \text{ mg}$ pour 8 g de sciure

Conclusion : 31 mg d'acide par g de bois

B. Mesure de l'activité antioxydante des substances extractibles .

B1a. Le mécanisme proposé est un mécanisme en chaîne ou mécanisme à séquence fermée . Les étapes de propagation doivent pouvoir se produire indépendamment des étapes d'initiation , la première étape doit consommer l'espèce porteur de chaîne et la dernière doit régénérer cette espèce . Il s'agit ici des étapes 4 et 5 :



Les étapes de rupture ou terminaison sont les étapes empêchant les étapes de propagation de se produire , ces étapes consomment le porteur de chaîne . Il s'agit ici de **l'étape 6**

B1b. L'équation bilan se déduit des étapes de propagation : $\boxed{LH + O_2 \rightarrow LOOH}$

B1c. La très grande réactivité des radicaux justifie l'utilisation de l'AEQS .

Expression des vitesses

	Vitesse de disparition de LH :	Vitesse d'apparition de LOOH
Définition	$v_d = -\frac{d[LH]}{dt}$	$v_a = +\frac{d[LOOH]}{dt}$
D'après le mécanisme	$v_d = v_3 + v_5$	$v_a = v_3$

Par ailleurs , l'application de l'AEQS aux différents radicaux conduit à

$$\frac{d[I^\circ]}{dt} = 2v_1 - v_2$$

$$\frac{d[IOO^\circ]}{dt} = v_2 - v_3$$

$$\frac{d[L^\circ]}{dt} = v_3 - v_4 + v_5 - 2v_6$$

$$\frac{d[LOO^\circ]}{dt} = v_4 - v_5$$

On en déduit

$$v_5 = v_4 ; \quad 2v_6 = v_3 = v_2 = 2v_1$$

$$v_6 = v_1 \Leftrightarrow k_6 [L^\circ]^2 = k_1 [A]$$

$$\text{et } v_4 = k_4 [L^\circ][O_2]$$

Conclusion :

$$\boxed{v_d = 2k_1[A] + k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [A]^{1/2} [O_2]} \quad \text{et} \quad \boxed{v_a = k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [A]^{1/2} [O_2]}$$

Les deux vitesses ne sont pas identiques car la réaction étudiée ne se limite pas à au bilan macroscopique ci-dessus : il y a des produits mineurs et la formation de ces derniers implique seulement LH : cf étape 3 , LH disparaît et produit mineur : IOOH

B1d. L'hypothèse de chaîne longue suppose que les étapes de propagation sont nettement plus rapides que les autres, soit ici k_4 et $k_5 \gg k_1, k_2, k_3$. (cf rappels de cinétique)

A partir de $k_4 \gg k_1$, on obtient $v_d \approx k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [A]^{1/2} [O_2]$ et on retrouve alors que $v_d = v_a$

Cette expression est conforme à celle de l'énoncé en posant

$$k = k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} \quad a = 1/2 \quad \text{et} \quad b = 1$$

B2. Rappel : un inhibiteur est un produit de la réaction qui a pour effet de diminuer sa vitesse : quand [inhibiteur] augmente, v diminue

L'étape 8 consomme les porteurs de chaîne ($R^\circ = L^\circ$ ou LOO°) ; de ce fait la longueur de chaîne diminue et à un instant donné, la quantité de LOOH formée sera moins importante, autrement dit la vitesse de formation de LOOH diminue.

B3. Par définition : $v_d = -\frac{d[LH]}{dt}$ et à partir de (R1) : $-\frac{d[LH]}{dt} = k [O_{2(dissous)}]$

Or l'équilibre (R2) étant constamment établi : $K^\circ = \frac{P(O_{2(g)})/P^\circ}{[O_{2(dissous)}]/C^\circ}$ soit $[O_{2(dissous)}] = C^\circ \frac{P(O_{2(g)})}{P^\circ K^\circ} = C^\circ \frac{P}{P^\circ K^\circ}$

D'où
$$v_d = k \frac{P}{P^\circ K} C^\circ$$

B3b.

	<p>Phase gazeuse $V = 400 \text{ mL}$</p> <p>Phase liquide $V_s = 4,0 \text{ mL}$</p>	<p>Bilan de matière relatif au dioxygène dans la phase liquide, en nombre de moles :</p> $\frac{dn(O_{2dissout})}{dt} = \left(\frac{dn(O_2)}{dt}\right)_{entrant} + \left(\frac{dn(O_2)}{dt}\right)_{réaction}$ <p>Or « flux <u>entrant</u> dans la phase liquide » = « flux <u>sortant</u> de la phase gazeuse » : $dn(O_2 \text{ liquide}) = -dn(O_2 \text{ gaz})$</p> <p>Et $\left(\frac{dn(O_2)}{dt}\right)_{réaction} = -V_s * \text{vitesse de (R1)}$</p> <p>$PV = n(O_{2gaz}) RT$</p>
--	---	---

D'où
$$\frac{dV_s [O_{2dissout}]}{dt} = -\left(\frac{dn(O_{2gaz})}{dt}\right) - V_s k [O_{2(dissous)}] = -\frac{V}{RT} \left(\frac{dP}{dt}\right) - V_s k [O_{2(dissous)}]$$

On introduit alors l'expression de $[O_{2(dissout)}]$ en fonction de P : $\frac{V_s C^\circ}{P^\circ K^\circ} \left(\frac{dP}{dt}\right) = -\frac{V}{RT} \left(\frac{dP}{dt}\right) - V_s k \frac{C^\circ P}{P^\circ K^\circ}$

On pose $k' = \frac{V_s C^\circ}{V_s C^\circ + \frac{VP^\circ}{RT} K^\circ} k$, on retrouve l'équation différentielle : $\left(\frac{dP}{dt}\right) = -k' P$

(k et k' de même dimension)

B3c. L'intégration de l'équation différentielle (équation du 1^{er} ordre à coefficients constants sans second membre) conduit à $P = P_{ini} \exp(-k't)$ soit $\ln\left(\frac{P}{P_{ini}}\right) = -k't$ et $\frac{P}{P_{ini}} = 1 - \frac{\Delta P}{P_{ini}} \dots\dots$

En conclusion , d'après le modèle proposé , on a $\ln\left(1 - \frac{\Delta P}{P_{ini}}\right) = -k't$: $\ln\left(1 - \frac{\Delta P}{P_{ini}}\right)$ est une fonction linéaire du temps .

Ceci est tout a fait conforme au graphe obtenu à partir des résultats expérimentaux : le modèle cinétique proposé est validé .

Par ailleurs - k' = coefficient directeur de la droite .

On détermine sur le graphe $k' = (-0,55+0,225) / (5-2)$

$$\boxed{k' \approx 0,11 \text{ h}^{-1} \quad \text{et} \quad k = 47,2 \text{ h}^{-1}}$$

B4. A partir du mécanisme réactionnel $v_d = k [A]^{1/2} [O_2]$

Par l'expérience on a montré que $v_d = \text{cte} * [O_2]$

Les deux expressions sont compatibles si $[A]^{1/2}$ garde une valeur constante dans le milieu .

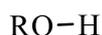
B5. La réaction entre LH et O_2 est d'autant plus avancée que l'abaissement de pression est grand .

Par conséquent , en présence des extraits bruts d'autres bois , la réaction ne se fait pas aussi bien .

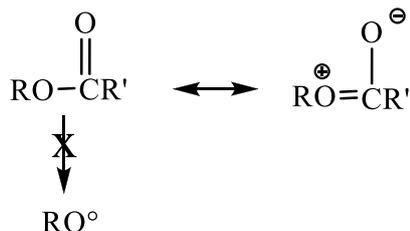
Ces extraits peuvent donc être décrits comme des inhibiteurs .

Par contre , on constate que l'effet inhibiteur disparaît lorsque les extraits sont estérifiés : à partir de la fonction ester , il est difficile de générer des radicaux de type RO° , ce qui supposerait une rupture homolytique de la liaison C – O , non compatible avec les effets électroniques du groupe ester .

extrait brut



extrait estérifié



Exercice facultatif : X, PC, 2022**Solubilité**

1. Le coefficient de partage P défini par $P = \frac{[E]_{\text{octanol}}}{[E]_{\text{eau}}}$ permet d'apprécier l'affinité d'une espèce vis-à-vis de l'octanol (phase organique) et de l'eau.

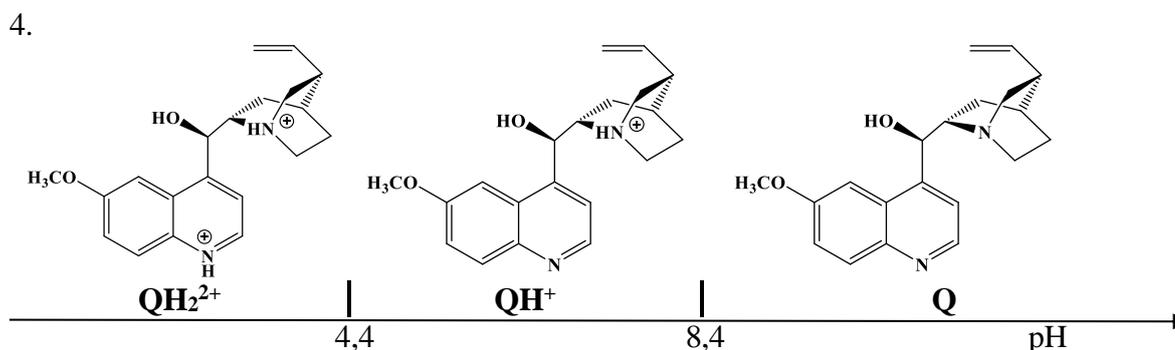
Une valeur élevée de P traduit une affinité plus forte pour les milieux organiques que pour les milieux aqueux, en d'autres termes une valeur élevée de P supérieure à 1 (et donc $\log P > 0$) caractérise une espèce hydrophobe ou lipophile. Inversement une valeur faible de P ou $\log P < 0$ ou une caractéristique d'une espèce hydrophile.

2. Pour la quinine, on observe $\log P = 3,44$, valeur positive : la quinine est hydrophobe. On observe une valeur de l'ordre de grandeur de celle du cyclohexane, composé dont l'hydrophobie est forte, ce qui est cohérent avec son squelette carboné.

Le fait d'observer la même valeur pour la quinine et la quinidine montre que la possibilité de liaison H avec l'eau n'a pas une forte contribution ; pour les deux molécules, le squelette carboné imposant contribue à un effet hydrophobe prépondérant.

II. Propriétés acido-basiques

3. En se basant sur les valeurs des pK_a fournies, la valeur $pK_a = 4,4$ est associée au substituant de type pyridine et la valeur $pK_a = 8,4$ (ou 8,8) est associée au substituant de type amine. Ainsi on peut déterminer les formules des acides conjugués :



5. Entre l'eau -molécule polaire- et les espèces ioniques peuvent se développer des interactions de type ion-dipôle, interactions d'intensité forte. Aussi $\log P$ d'un ion sera supérieur au $\log P$ d'une molécule neutre.

L'intensité de l'interaction ion-dipôle augmente avec la charge de l'ion : $\log P(\text{QH}_2^{2+}) < \log P(\text{QH}^+)$

En conclusion :

$$\boxed{\log Q > \log(\text{QH}^+) > \log(\text{QH}_2^{2+})}$$

III. Propriétés photophysiques

6. La définition donnée pour I_f se traduit par la relation $I_f = \left(-\frac{d[Q_2^{2+*}]}{dt}\right)_{\text{fluorescence}}$

Les différents processus étant assimilés à des actes élémentaires : $I_f = k_2 [QH_2^{2+*}]$

DE façon analogue : $I_{abs} = k_{abs} [QH_2^{2+}]$

7. L'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) ne peut s'appliquer qu'à un intermédiaire réactionnel qui est consommé dans au moins une étape plus facile que celle au cours de laquelle il est formé. Dans ces conditions l'Intermédiaire Réactionnel ne peut pas s'accumuler dans le milieu . Après une période désignée par période d'induction , la concentration de l'IR devient alors faible (négligeable par rapport à celle des autres espèces présentes dans le milieu réactionnel) et stationnaire , ce qui mathématiquement s'écrit $\frac{d[IR]}{dt} \approx 0$.

L'espèce excitée QH_2^{2+*} est formée au cours du seul processus d'absorption (k_{abs}) et disparaît au cours de 3 processus . La vitesse de formation dépend de la constante k_{abs} tandis que la vitesse de disparition dépend de $k_1 + k_2 + k_3$. Par ailleurs on peut considérer que $k_2 \approx k_{abs}$, alors $k_1 + k_2 + k_3 > k_{abs}$, ce qui revient à dire que QH_2^{2+*} disparaît plus facilement qu'il n'est formé : on peut lui appliquer l'AEQS .

Q8. En considérant simultanément les trois processus de désexcitation , l'AEQS se traduit par

$$0 \approx \frac{d[QH_2^{2+*}]}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)[QH_2^{2+*}] + k_{abs}[QH_2^{2+}]$$

Soit

$$\boxed{(k_1 + k_2 + k_3)[QH_2^{2+*}] = k_{abs}[QH_2^{2+}]}$$

Q9. En reprenant la réponse de la question Q6 puis celle de Q8 :

$$I_f = k_2 [QH_2^{2+*}] = \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3} k_{abs}[QH_2^{2+}] = \Phi_f I_{abs}$$

Par ailleurs , pour le processus d'absorption , l'absorbance s'exprime par définition selon

$A = \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right)$ avec I_t : intensité transmise après la traversée de la cuve contenant la solution de l'espèce QH_2 , $I_t = I_0 - I_{abs}$

D'où : $A = \log \left(\frac{I_0}{I_0 - I_{abs}} \right)$ ou $I_{abs} = I_0 (1 - 10^{-A})$

Finalement $\boxed{I_f = \Phi_f I_0 (1 - 10^{-A})}$

Q10 . La relation précédente s'applique aux deux espèces QH_2^{2+} et QH^+ :

$$\frac{I_f(QH_2^{2+})}{I_f(QH^+)} = \frac{\Phi_f(QH_2^{2+}) (1 - 10^{-A_2})}{\Phi_f(QH^+) (1 - 10^{-A_1})}$$

Or en se plaçant à $\lambda = 333 \text{ nm}$, on a d'après la figure 5 $A_2 = A_1$, d'où

$$\frac{I_f(QH_2^{2+})}{I_f(QH^+)} = \frac{\Phi_f(QH_2^{2+})}{\Phi_f(QH^+)}$$

b. excitation transitoire

11. L'équation différentielle vérifiée par QH_2^{2+*} s'écrit en tenant compte des trois processus de désexcitation simultanément :

$$-\frac{d[QH_2^{2+*}]}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)[QH_2^{2+*}] \quad \text{ou} \quad \frac{d[QH_2^{2+*}]}{dt} + (k_1 + k_2 + k_3)[QH_2^{2+*}] = 0$$

La résolution de cette équation différentielle du 1^{er} ordre sans second membre conduit à

$$[QH_2^{2+*}] = [QH_2^{2+*}]_0 \exp [-(k_1 + k_2 + k_3)t]$$

On introduit le temps caractéristique de déclin , noté τ (plutôt que t pour des raisons pratiques évidentes.. !)

$$\text{tel que } \tau = \frac{1}{k_1 + k_2 + k_3} .$$

On obtient :

$$I_f = k_2[QH_2^{2+}] = k_2[QH_2^{2+}]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Pour déterminer le temps caractéristique de déclin il suffit de représenter les variations de $\ln(I_f)$ en fonction de t : si le modèle précédent est correct on doit observer une droite dont le coefficient directeur s'identifie à $-1/\tau$ et l'ordonnée à l'origine à $\ln k_2 + \ln[QH_2^{2+}]_0$

Q12. Si les solutions sont très diluées , on peut introduire la relation de Beer-Lambert

$$A = \epsilon l c$$

De plus il est précisé que $A < 0,1$: les faibles valeurs de l'absorbance permettent le développement limité au 1^{er} ordre :

$$I_f = \Phi_f I_0 (1 - 10^A) = \Phi_f I_0 A \ln 10 = \underbrace{\Phi_f I_0 \ln 10 \epsilon l}_{cte} [QH_2^{2+}]$$

I_f est une fonction linéaire de $[QH_2^{2+}]$, ce qui est le cas idéal pour une courbe d'étalonnage .

Q13. En assimilant l'acide sulfurique à un diacide fort , le pH de la solution peut être estimé à $\text{pH} = -\log(2C) = -\log(2 \cdot 0,05) = 1$.

Ainsi dans les solutions réalisées , la quinine se trouvera sous la forme QH_2^{2+} , forme pour laquelle l'intensité de fluorescence est la plus élevée .

La précision du dosage sera d'autant plus élevée que l'intensité de fluorescence sera plus élevée , ceci explique que l'on considère la longueur d'onde correspondant au maximum d'émission $\lambda_{em} = 445 \text{ nm}$.

La longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 345 \text{ nm}$ retenue est associée à une faible intensité d'absorption et par conséquent la quantité

Q14. Pour la boisson « tonic » $1,5 \cdot 10^{-4} < [\text{Quinine}] < 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$: ces valeurs sont environ 100 fois plus élevées que celles permettant l'exploitation des résultats d'absorption et d'émission : la dilution est impérative. La dilution est nécessaire pour que d'une part la loi de Beer Lambert puisse s'appliquer et que d'autre part les valeurs de l'absorbance soient faibles , conditions pour que I_f soit une fonction linéaire de la concentration en quinine .

La boisson « tonic » est une solution aqueuse : le solvant à retenir pour réaliser la dilution sans qu'il y ait de problèmes de dissolution est l'eau , « facteur clé » .

Par ailleurs , pour que la quantité de quinine soit facilement reliée à celle des espèces qui fluorescent , on a intérêt à se placer à un pH situé dans un domaine où QH_2^{2+} est majoritaire , ainsi $[\text{Quinine}] = [QH_2^{2+}]$: le solvant doit être une **solution aqueuse acide** .

Q15. Le temps de déclin s'exprime selon : $\tau = \frac{1}{k_1 + k_2 + k_3}$ soit

$$\tau = \frac{\Phi_f}{k_2} = \frac{I_f}{I_0 (1 - 10^A)} \approx \frac{I_f}{I_0 (1 - 10^A)} \approx \frac{I_f}{I_0 (\ln 10) \epsilon l [QH_2^{2+}]} = \frac{cte}{[QH_2^{2+}]}$$

Le temps de déclin n'est pas une fonction linéaire de la concentration en quinine : on ne peut pas obtenir une droite d'étalonnage directement à partir de t .

(Remarque : il suffirait de tracer $1/t$ pour retrouver une fonction linéaire et alors on pourrait réaliser le dosage par étalonnage externe...)

Q16. L'équation de la droite d'étalonnage s'écrit $I_f = 1,37 \cdot 10^8 [QH_2^{2+}] + 18$ ua

Pour $I_f = 318$, $[QH_2^{2+}] = 300 / 1,37 \cdot 10^8$: $[QH_2^{2+}] = 2,19 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$

Cette valeur est conforme à celle attendue : $1,5 \cdot 10^{-4} < [\text{Quinine}] < 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$

V. Analyse quantitative de la riboflavine par inhibition de la fluorescence de la (-)-quinine .

Q17. La relation de définition de la constante d'équilibre (ou LAM) conduit à $K_f^\circ = \frac{[\text{QRF}]C^\circ^n}{[\text{QH}_2^{2+}][\text{RF}]^n}$

Q18. Une relation de proportionnalité a été établie entre l'intensité de fluorescence et la concentration en QH_2^{2+} , relation que l'on écrit $I_f = k [\text{QH}_2^{2+}]$

Avant la réaction $I_{f0} = k [\text{QH}_2^{2+}]_0$

Après réaction avec la riboflavine

$$I_{f\text{RF}} = k [\text{QH}_2^{2+}] \text{ soit } I_{f\text{RF}} = \frac{I_{f0}}{[\text{QH}_2^{2+}]_0} [\text{QH}_2^{2+}]$$

D'autre part , d'après la stoechiométrie de la réaction :

$$I_{f\text{RF}} = k [\text{QH}_2^{2+}] = k ([\text{QH}_2^{2+}]_0 - [\text{QRF}]) = I_{f0} - k [\text{QRF}] \text{ ou}$$

$$[\text{QRF}] = \frac{I_{f0} - I_{f\text{RF}}}{k} = \frac{I_{f0} - I_{f\text{RF}}}{I_{f0}} [\text{QH}_2^{2+}]_0$$

En reportant ces expressions dans celle de K_f° : $K_f^\circ = \frac{\frac{I_{f0} - I_{f\text{RF}}}{I_{f0}} [\text{QH}_2^{2+}]_0 C^\circ^n}{\frac{I_{f0} - I_{f\text{RF}}}{I_{f0}} [\text{QH}_2^{2+}]_0 [\text{RF}]^n} = \frac{I_{f0} - I_{f\text{RF}}}{I_{f\text{RF}}} \left(\frac{C^\circ}{[\text{RF}]} \right)^n$

Ainsi : $\log (K_f^\circ) = \log \left(\frac{I_{f0} - I_{f\text{RF}}}{I_{f\text{RF}}} \right) - n \log \left(\frac{[\text{RF}]}{C^\circ} \right)$

Ou

$$\log \left(\frac{I_{f0} - I_{f\text{RF}}}{I_{f\text{RF}}} \right) = \log (K_f^\circ) + n \log \left(\frac{[\text{RF}]}{C^\circ} \right) :$$

A T fixée , $\log (K_f^\circ)$ a une valeur fixée : $\log \left(\frac{I_{f0} - I_{f\text{RF}}}{I_{f\text{RF}}} \right)$ est une fonction affine de $\log \left(\frac{[\text{RF}]}{C^\circ} \right)$

$\log (K_f^\circ) = \text{ordonnée à l'origine}$ et $n = \text{coefficient directeur}$

Q19 . La figure 8 est bien compatible avec la relation précédente , on observe bien des droites.

Pour $T = 307 \text{ K}$, en prenant les points expérimentaux situés aux extrémités de coordonnées $(-4,8 ; -0,25)$

et $(-5,7 ; -1,15)$, on obtient $n = \frac{-0,25 + 1,15}{-4,8 + 5,7} = 1$

On en déduit : $-0,25 = \log K_f^\circ - 4,8$: $\log K_f^\circ = 4,55$

$-1,15 = \log K_f^\circ - 5,7$: $\log K_f^\circ = 3,95$

En prenant une valeur moyenne des deux précédentes : $\log K_f^\circ = 4,25$.

En conclusion **$n = 1$ et $K_f^\circ (307 \text{ K}) = 1,8 \cdot 10^4$**

Remarque : les droites représentées sur la figure 8 ne sont pas toutes parallèles , ce qui signifie que la valeur de n varie avec la température , elle diminue lorsque T augmente .

Q20. Comme toute constante d'équilibre K_f° vérifie : $\ln K_f^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$

Dans le **cadre de l'approximation d'Ellingham** $\ln K_f^\circ$ est une fonction affine de $1/T$.

Pour chacune des droites de la figure 8 , on détermine la valeur de l'ordonnée à l'origine $O_{origine}$, en traçant les variations de $\ln (O_{origine})$ en fonction de $1/T$, on pourra déterminer les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$

Q21. $\Delta_r S^\circ < 0$ en accord avec la diminution du nombre d'entités et donc du désordre .
 $\Delta_r H^\circ < 0$: réaction exothermique .

Par ailleurs , la formation de QRF suppose des interactions attractives entre la quinine et la *riboflavine* . On peut faire l'approximation $D_r H^\circ \approx E$ où E désigne l'énergie d'interaction entre la quinine et 1 mole de riboflavine .

L'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction est une centaine de kJmol^{-1} , ce qui laisse à penser que cette interaction est de type covalente .

Q22. Pour obtenir un ordre de grandeur de l'ordonnée à l'origine pour une droite il faut l'extrapoler jusqu'à $\log ([RF]/C^\circ) = 0$. On constate alors que la valeur de l'ordonnée à l'origine diminue lorsque T augmente , autrement dit la constante d'équilibre est une fonction décroissante de la température . ce qui est compatible avec le signe négatif de $\Delta_r H^\circ$.

Q23. La grandeur accessible expérimentalement est $[QH_2^{2+}]$ et on a établi

$$[RF] = \frac{I_{f0} - I_{fRF}}{I_{fRF}} * \frac{C^\circ}{K_f}$$

D'où le protocole envisageable .

·On réalise une solution acide de QH_2^{2+} diluée de façon à être dans les conditions décrites ci-dessus et on mesure son intensité de fluorescence I_{f0} .

·Dans une fiole jaugée , on dissout le comprimé dans une solution aqueuse d'acide sulfurique ($0,05 \text{ molL}^{-1}$)

·On prélève un volume connu de cette solution et on introduit une quantité connue de solution acide de QH_2 de concentration initiale connue $[QH_2^{2+}]_0$, on obtient ainsi une solution S.

On mesure la fluorescence de la solution initiale et de la solution S .