

PC* 2024 / 2025

Belleme

DS de Chimie 2 - 8 Novembre

- Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la **précision** et à la **concision** de la rédaction. Toute réponse doit être **justifiée**; une réponse non justifiée ne donnera pas lieu à attribution des points.
- Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre. *
- L'utilisation de la calculatrice est autorisée.

Le sujet est composé de trois parties principales et de 5 exercices totalement indépendants.

Les données nécessaires à la résolution de certaines questions sont indiquées à la fin de chaque partie.

Première partie : Structure de la matière

L'isotope 211 de l'astate est un émetteur alpha. Dans le cadre de recherches visant à l'utiliser en radio pharmacie, des études ont été menées pour connaître ses propriétés chimiques et ainsi mieux comprendre le moyen de le lier à des molécules vectrices.

L'astate : un élément radioactif

L'astate, élément identifié en 1940, est l'un des plus rares éléments naturels sur Terre. On estime à moins de 30 g la quantité totale d'astate naturel dans la croûte terrestre. L'isotope le plus intéressant pour son utilisation en radiothérapie est l'isotope ^{211}At .

Production d'astate 211

L'astate 211 est fabriqué dans un cyclotron par irradiation d'une cible en bismuth 209 à l'aide d'un faisceau de particules alpha d'énergie égale à 28 MeV.

Q1. Après avoir défini l'isotopie, donner la composition d'un atome de l'isotope 211 de l'astate.

Q2. Donner la composition d'une particule alpha. Proposer une équation traduisant la formation de l'astate 211. Commenter.

Désintégration d'astate 211

La désintégration de l'astate 211 se fait selon deux voies différentes. Chacune d'elles comporte une étape d'émission alpha et de capture électronique. Cette dernière consiste en la transformation d'un proton en un neutron par capture d'un électron du cortège électronique. Ce type de réarrangement conduit à l'émission de rayons X. Le schéma de la désintégration de l'astate 211 est donné sur la figure 1.

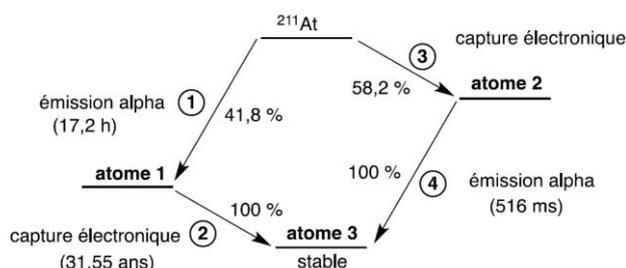


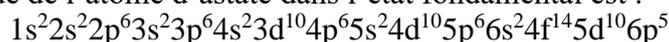
Figure 1 – Désintégration radioactive de l'astate 211. Les % indiquent les proportions de noyaux désintégrés par le chemin considéré. Les durées entre parenthèses indiquent les temps de demi-vie correspondant à la désintégration indiquée.

Q3. Déterminer les atomes 1 à 3.

Q4. Les désintégrations radioactives suivent des cinétiques d'ordre 1 : établir la relation entre la constante radioactive notée λ et le temps de demi-vie T . Le temps de demi-vie global de ^{211}At vaut 7,21 h. En déduire le temps de demi-vie manquant dans la figure 1.

L'astate : un élément chimique

La configuration électronique de l'atome d'astate dans l'état fondamental est :



Q5. Donner le nom des règles et principes qui ont permis d'établir la configuration électronique fournie. Préciser la colonne de la classification périodique dans laquelle se situe l'astate et le nom de l'élément situé juste au-dessus.

Q6. Un atome d'astate est-il diamagnétique ou paramagnétique dans son état fondamental ? Existe-t-il un état excité de l'astate dont la nature magnétique est différente de celle de l'état fondamental ?

Afin d'étudier les espèces de l'astate en solution aqueuse et de simuler les effets dus à la solvation, un calcul théorique du rayon atomique de l'astate en solution est nécessaire. Le modèle théorique utilisé est appelé UAHF (united atom Hartree-Fock). Pour les atomes d'halogène, il existe une corrélation affine entre les rayons calculés par le modèle UAHF et le rayon de Van der Waals. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau 1, auxquelles ont été ajoutés les rayons atomiques mesurés .

espèce	F	Cl	Br	I	At
rayon UAHF (pm)	150	198	208	235	
rayon de Van der Waals (pm)	146	182	185	204	209
rayon atomique mesuré (pm)	50	100	115	140	

Tableau 1 – Différents rayons atomiques, mesurés ou théoriques (UAHF)

Q7. Expliquer l'évolution du rayon atomique mesuré du fluor à l'iode. Proposer une explication au fait que pour chaque atome, le rayon de Van der Waals soit supérieur au rayon atomique mesuré.

Q8. En détaillant votre démarche, proposer une valeur pour le rayon atomique de l'astate qui s'accorderait avec le modèle UAHF.

En milieu acide inorganique et dans la gamme de potentiels de stabilité de l'eau, trois degrés d'oxydation de l'astate sont proposés selon le potentiel de la solution. On recherche les différentes espèces chimiques correspondantes.

Confirmation de la formule de l'espèce chimique de degré d'oxydation le plus faible α par électromobilité.

Il n'existe qu'une seule espèce chimique de degré d'oxydation α . Les indications ci-dessous ont été obtenues au cours d'un travail mené par Ning Guo et Julie Champion. Les modélisations ont été volontairement simplifiées afin de permettre des calculs dans le cadre de ce problème.

Calculs théoriques de la mobilité absolue par modélisation

La relation entre la mobilité absolue μ_0 d'un ion et son coefficient de diffusion D est donnée par la formule ci-après, où k représente la constante de Boltzmann, T la température absolue, e la charge élémentaire et ze la charge de l'ion :

$$\mu_0 = \frac{Dze}{kT}$$

Les résultats des calculs de dynamique moléculaire pour les coefficients de diffusion sont regroupés dans le tableau 2

espèce	Γ^-	At^-
coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$1,99 \cdot 10^{-5}$	$1,88 \cdot 10^{-5}$

Tableau 2 – Coefficients de diffusion D des ions Γ^- et At^- en solution aqueuse, résultats de calculs de dynamique moléculaire à 25 °C.

Détermination expérimentale de la mobilité : La mobilité d'une espèce ionique en solution peut se mesurer par application d'un champ électrique E : en relevant la position de l'ion, on peut calculer sa vitesse v_0 . La mobilité expérimentale est ensuite obtenue par la relation $\mu_{exp} = \frac{v_0}{E}$. Les positions des deux espèces sont suivies par mesure de radioactivité.

Résultats expérimentaux obtenus sous un champ électrique de $7,9 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans une solution de NaCl à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et à 25 °C.

Observation :

L'espèce chimique de degré d'oxydation α introduite se déplace vers l'électrode positive. Les positions relevées pour l'ion iodure et pour l'espèce chimique de degré d'oxydation α suivent chacune une loi affine de coefficient directeur moyen valant respectivement $-53,7 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $-53,4 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Extrapolation de la mobilité expérimentale à la mobilité absolue .

Le modèle Onsager-Fuoss est alors utilisé pour obtenir la mobilité absolue. Afin de simplifier les calculs dans ce problème, la mobilité absolue d'un ion en solution à dilution infinie est extrapolée à partir de la valeur de la mobilité expérimentale en la multipliant par 1,20.

Comparaison aux valeurs de la littérature

La figure 2 regroupe les valeurs des mobilités absolues issues de calculs théoriques ou extrapolées à partir de valeurs expérimentales pour différents ions.

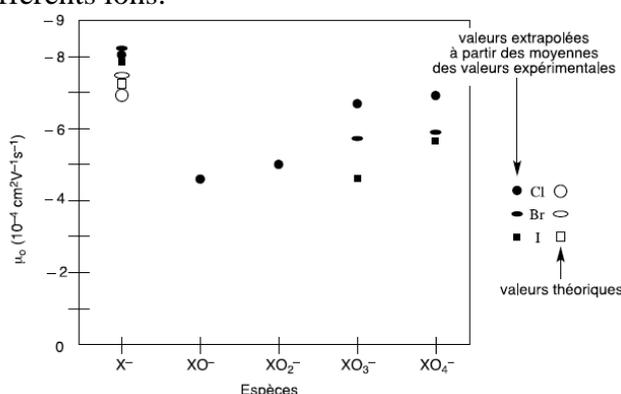


Figure 2 – Mobilités absolues à 25 °C issues de la littérature, pour différents anions monochargés. Pour la clarté du schéma, les barres d'incertitude n'ont pas été représentées.

Q9. Confronter le modèle théorique à l'expérience pour l'ion iodure.

Expliquer alors comment les auteurs de la publication ont pu confirmer la formule At^- pour l'espèce chimique de degré d'oxydation α .

Q10. Citer la grandeur physique directement liée à la mobilité absolue des ions et mesurée au laboratoire. Donner la loi de variation de cette grandeur physique en fonction des concentrations des espèces présentes. Expliciter les unités des grandeurs utilisées dans cette loi.

Données : Constante de Boltzmann $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
 Numéros atomiques

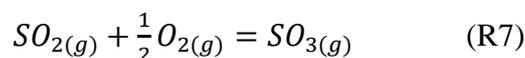
Charge élémentaire $e : 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

élément	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
n° atomique	81	82	83	84	85	86

Deuxième partie : Thermodynamique chimique

Exercice 1 : Synthèse du trioxyde de soufre

L'étape clé de la synthèse de l'acide sulfurique consiste en l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par le dioxygène (R7). Cette transformation est réalisée à une pression proche de la pression atmosphérique.



Un mélange gazeux initial contenant du dioxyde de soufre, du dioxygène et du diazote passe sur quatre lits successifs de catalyseur. On étudie ici le fonctionnement du premier lit. On définit le taux d'avancement de SO_3 :

$$\tau_{SO_3} = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2, initial}} \quad (Eq 3)$$

On cherche à déterminer le taux d'avancement à l'état final pour cette transformation effectuée sur le premier lit de catalyseur. La température à la sortie du premier lit est 876K et à cette température la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction (R7) est $K^\circ = 9,54$.

Pour cela, on utilise le code Python fourni dans l'Annexe 4.4.

Q11. Recopier et compléter les lignes 18 et 26 du code Python fourni en Annexe 4.4.

On obtient un taux d'avancement à l'état final de 70%.

Q12. Compléter le schéma suivant représentant le bilan de fonctionnement du 1er lit de la Figure 7.

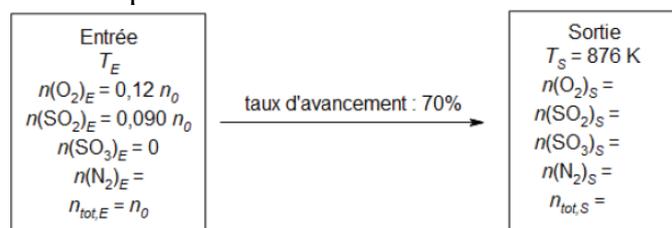


Figure 7 - Bilan de fonctionnement du premier lit.

À l'aide d'un bilan enthalpique clairement établi, déterminer la température d'entrée du gaz dans le premier lit, notée T_E , en supposant que la transformation est adiabatique.

Tout développement, même non abouti, sera valorisé.

Q13. Commenter les conditions opératoires de cette synthèse : choix de la température et de la pression, succession de lits catalytiques.

Données thermodynamiques à 876 K

Capacités thermiques molaires standard à pression constante (indépendantes de la température)

Composé	$O_{2(g)}$	$N_{2(g)}$	$SO_{2(g)}$	$SO_{3(g)}$
$C_{pm} \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	34,2	31,9	53,4	74,2

Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Exercice 2

Le dioxyde de zirconium ZrO_2 ou zircon, est considéré, au même titre que le charbon solide $C(s)$, comme un support stable de différents catalyseurs métalliques et permet une dispersion optimale des métaux déposés. La zircon est ainsi utilisée, en tant que co-catalyseur dans la réaction (1), transformant en phase gazeuse le dioxyde de carbone en méthanol. L'oxyde de zinc ZnO et le cuivre métallique Cu solides sont les catalyseurs de la réaction (1), modélisée par l'équation-bilan ci-dessous:



Q14. Écrire la configuration électronique du zirconium dans son état fondamental. En déduire les nombres d'oxydation extrêmes du zirconium.

Déterminer le numéro atomique de l'hafnium, de symbole Hf, situé dans la même colonne de la classification périodique que le zirconium et à la période suivante. Justifier.

Q15. Déterminer la variance d'un système physico-chimique siège de la réaction (1). Que devient cette valeur si le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3 (proportion stœchiométrique de la réaction(1))?

Q16. Calculer, à 300 K, les valeurs de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_{(1)}$ et de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ_{(1)}$ de la réaction (1). Commenter les signes de ces valeurs.

Q17. Calculer, à 300 K, la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_{(1)}$ de la réaction (1). Commenter.

Q18. Définir le rendement R en méthanol formé au cours de la réaction (1). Exprimer la constante d'équilibre $K^\circ_{(1)}$ de la réaction (1) en fonction de R , le dioxyde de carbone et le dihydrogène étant initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

On étudie l'influence de la pression P ainsi que celle de la température T sur le rendement en méthanol R , exprimé en %, à l'état d'équilibre. Les courbes représentatives de $R(T)$ sont représentées **figure 3** pour différentes pressions, le dioxyde de carbone et le dihydrogène étant initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

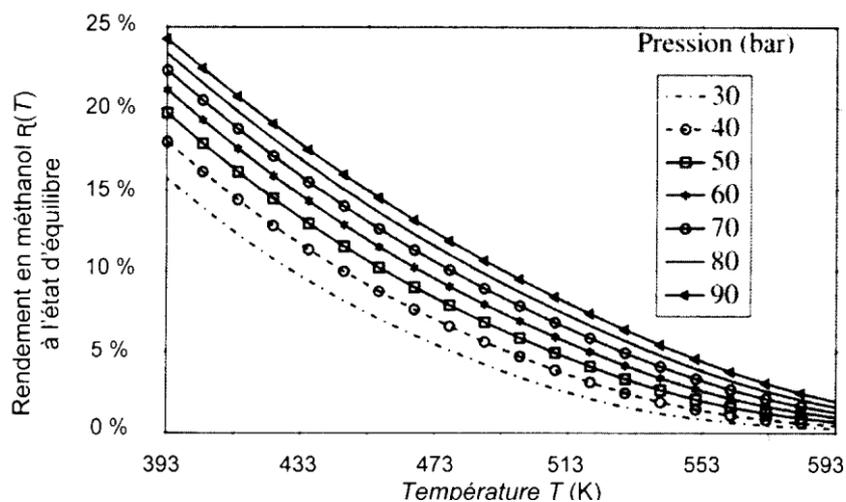


Figure 3 - Courbes représentatives du rendement en méthanol $R(T)$, à l'état d'équilibre, pour différentes pressions P

Q19. Analyser et interpréter l'influence d'une augmentation isotherme de la pression P sur le rendement en méthanol R à l'état d'équilibre. Justifier votre interprétation.

Q20. Analyser et interpréter l'influence d'une augmentation isobare de la température T sur le rendement en méthanol R , à l'état d'équilibre. Justifier votre interprétation.

La **figure 4** représente l'évolution du rendement en méthanol R , mesuré pour différentes températures au bout de 1 h de durée de la réaction (1). La pression est fixée à 30 bar. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

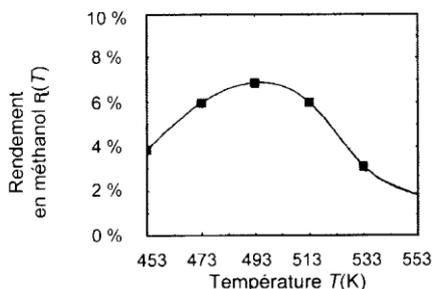


Figure 4- Rendement en méthanol $R(T)$, en fonction de la température T , mesuré au bout de 1 h de durée de la réaction (1)

Q21. Proposer, à partir de considérations thermodynamiques et cinétiques, une interprétation de l'évolution du rendement en méthanol $R(T)$, représentée **figure 4**.

Le rendement en méthanol R est également affecté par la réaction secondaire (2), d'équation-bilan suivante:



La sélectivité S_{P_i} , d'un des produits P_i , formé au cours de ces réactions, est égale au rapport de la quantité de matière de produit P_i , notée n_{P_i} , sur la quantité de matière totale en produits de réaction $\sum n_{P_i}$:

$$S_{P_i} = \frac{n_{P_i}}{\sum n_{P_i}}$$

La **figure 5** représente, à l'état d'équilibre, l'évolution en fonction de la température T des sélectivités en méthanol $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ et en monoxyde de carbone S_{CO} (exprimées en %) ainsi que celle du taux de conversion du dioxyde de carbone X_{CO_2} . La pression est fixée à 30 bar. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

On note $\xi_{(1)}$ et $\xi_{(2)}$, respectivement, les avancements chimiques molaires des réactions (1) et (2), n_0 la quantité de matière initialement introduite en dioxyde de carbone CO_2 .

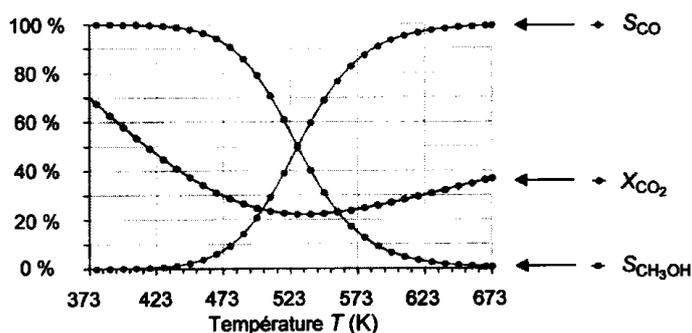


Figure 5 - Influence, à l'état d'équilibre, de la température T sur le taux conversion du dioxyde de carbone X_{CO_2} et les sélectivités S en méthanol $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ et en monoxyde de carbone S_{CO} pour les réactions impliquées dans l'hydrogénation de CO_2 .

Q22. Définir et exprimer le taux de conversion en dioxyde de carbone X_{CO_2} . À partir des informations de la **figure 5**, interpréter son évolution en fonction de la température T . Quelle information sur la réaction (2) est-il possible de déduire des courbes représentées **figure 5** ?

Données :

Numéro atomique du zirconium : $Z = 40$

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropie molaire standard S_m° à 300 K, supposées indépendantes de la température

	CO ₂ (g)	H ₂ (g)	CH ₃ OH(g)	H ₂ O(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-400		-200	-240
S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	220	130	240	190

Troisième partie : Cinétique chimique

Exercice 3 :

Lorsqu'on ajoute du sodium dans de l'ammoniac liquide, on obtient une solution dont la couleur devient bleu foncé. La mesure de la conductivité de cette solution montre qu'il existe des espèces ioniques en solution. Plus précisément, on observe la formation d'électrons solvatés dans l'ammoniac.

Q23. Écrire l'équation de la réaction de formation, en présence de sodium, de l'électron solvaté dans l'ammoniac. On symbolisera par e_{am}^- l'électron solvaté dans l'ammoniac.

Q24. Expérimentalement, on forme l'électron solvaté dans l'ammoniac liquide à une date $t = 0$, puis on étudie sa cinétique de disparition, en mesurant, en fonction du temps, l'évolution de l'absorbance de la solution placée dans une cellule de 1 cm d'épaisseur à une longueur d'onde de 800 nm.

Les évolutions de l'absorbance A , mesurée à 800 nm, ainsi que de l'opposé de la dérivée de l'absorbance par rapport au temps, sont données dans le tableau ci-dessous. On considère que cette absorbance est uniquement due à la présence de l'électron solvaté dans la solution.

Temps (μ s)	Absorbance A	$-dA/dt$ (10^5 s ⁻¹)
0	0,298	
0,2	0,189	3,104
0,4	0,141	1,845
0,6	0,113	1,256
0,8	0,093	0,906
1,0	0,078	0,679
1,2	0,065	0,507
1,4	0,056	0,402
1,6	0,049	0,328
1,8	0,043	0,269
2,0	0,038	0,225
2,5	0,028	0,146
3,0	0,022	0,106
3,5	0,017	0,076

Déterminer la valeur de la concentration molaire en électron solvaté à l'instant $t = 0$.

Q25. En étudiant les données relatives à l'intervalle de temps $[0 \mu\text{s} ; 1 \mu\text{s}]$ et en utilisant la méthode intégrale, montrer que la réaction de disparition de l'électron suit une loi de vitesse d'ordre 2 durant la première microseconde. En déduire la valeur de sa constante de vitesse.

Q26. On peut supposer que l'électron disparaît par réaction avec une autre espèce qui a une concentration molaire identique à celle de l'électron. La constante de vitesse particulière, k_{diff} , limitée par la diffusion de ces deux espèces, peut être calculée grâce à l'expression suivante :

$$k_{diff} = 4\pi rD.$$

où r représente la distance d'approche des deux espèces et D est la somme des coefficients de diffusion de ces espèces dans l'ammoniac. On prendra ici $r = 0,57$ nm et $D = 1,1 \times 10^{-4}$ cm² · s⁻¹.

Calculer la constante de vitesse molaire limitée par la diffusion en utilisant les unités L, mol et s. Comparer le résultat avec la valeur expérimentale obtenue dans la question précédente. Commenter.

On s'intéresse désormais à la totalité de la courbe de disparition de l'électron solvaté.

Q27. Montrer que l'hypothèse d'un ordre 2 n'est plus satisfaite pour l'ensemble des données relatives à l'intervalle de temps $[0 \mu\text{s} ; 3,5 \mu\text{s}]$.

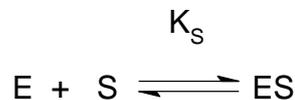
Q28. Montrer alors que la totalité de la courbe peut être interprétée par une compétition entre un mécanisme d'ordre 1 et un mécanisme d'ordre 2. Pour cela, on pourra exprimer $-dA/dt$ en fonction de A et de A^2 .

Q29. En utilisant la fonction $-\frac{dA}{dt} \times \frac{1}{A'}$, déterminer les deux constantes de vitesse associées aux mécanismes d'ordre 1 et d'ordre 2, sans utiliser la valeur de la constante de vitesse trouvée à la question **A2.3**.

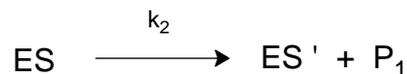
Exercice 4 : un grand classique

Le dépeçage du poisson comme le thon est une opération difficile qui peut être rendue plus aisée grâce à des enzymes : les peptidases. Placé dans un bain tiède d'un mélange de peptidases pendant quelques minutes, la peau peut être retirée presque intégralement avec de simples jets d'eau.

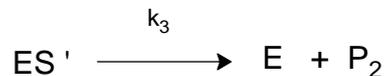
La papaïne (E) est une peptidase dont l'action sur un substrat (S) peut-être modélisée par le schéma suivant :
Formation d'un complexe enzyme-substrat ES : Equilibre rapidement établi, constante d'équilibre K_S



Etape de constante de vitesse k_2 :



Etape de constante de vitesse k_3 :



Q30. En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) à l'espèce ES' montrer que la vitesse v de formation de P_2 peut se mettre sous la forme $v = \frac{A[S]}{B + [S]}$ où A et B sont des constantes qui dépendent de k_2 , k_3 , K_S , $[E]_0$ et C° . Donner les expressions de A et de B .

Q31. Lorsque la concentration en substrat est très élevée ($[S] \gg B$), la vitesse de formation de P_2 tend vers une valeur limite v_m .

a- Exprimer v_m en fonction des données.

b- Dans ces conditions de saturation de substrat, exprimer le rapport $[E]_0/[ES']$.

Q32. L'étude expérimentale fournit une valeur de la vitesse pour différentes valeurs de concentration en substrat.

Proposer un tracé permettant d'exploiter les données et d'accéder aux valeurs de A et B.

On obtient $B = 2,62 \text{ mol.L}^{-1}$, $A/[E]_0 = 0,096 \text{ s}^{-1}$ et $[E]_0/[ES'] = 2,44$ dans les conditions de saturation de substrat. Calculer les valeurs des constantes k_2 , k_3 et K_S .

Exercice 5 : Cinétique de dégradation du DTPA

Le ligand DTPA (acide diéthylènetriaminepentaacétique, figure 7) est utilisé dans de nombreux domaines dont le traitement de l'eau, la papeterie et l'agrochimie.

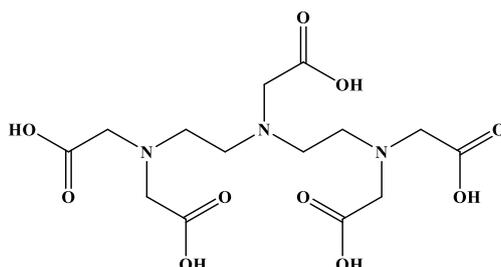


Figure 7 : structure du ligand DTPA

Cette molécule est un polyacide dont les pK_a successifs sont -0,1 ; 0,7 ; 1,6 ; 2,0 ; 2,6 ; 4,3 ; 8,6 et 10,5.

Pour comparaison, un ligand semblable plus couramment utilisé en travaux pratiques est l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique, figure 8).

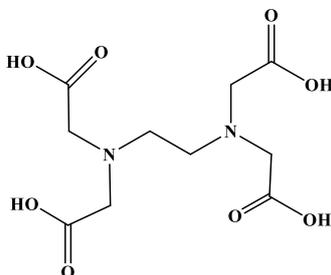


Figure 8 : structure du ligand EDTA

Cette molécule est également un polyacide dont les pK_a successifs sont 0,0 ; 1,5 ; 2,0 ; 2,7 ; 6,2 et 10,2.

Le DTPA est un ligand fortement chélatant qui peut avoir une influence sur les organismes. Les eaux usées qui le contiennent sont donc traitées pour éliminer le DTPA autant que possible. Dans cette étude, ce traitement est effectué à l'ozone. L'objectif de cette partie est de déterminer si l'ozone (O_3) est directement responsable de l'élimination, ou si l'un de ses produits de dégradation, le radical hydroxyle (HO^\bullet), en est responsable ; cette question est complexe du fait que la concentration en radicaux hydroxyle en solution est difficile à mesurer directement.

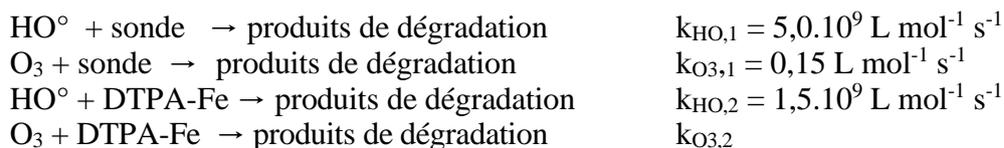
Dans les conditions étudiées, le DTPA est lié à un cation, couramment le calcium (II), le zinc (II) ou le fer (III). Les résultats dans la suite de ce problème concernent le fer, même si des résultats similaires sont obtenus avec les autres cations. On notera le complexe formé DTPA-Fe indépendamment de sa charge.

Q33. Attribuer, sur la base d'une comparaison avec l'EDTA, les pK_a successifs du DTPA soit aux couples acide carboxylique / carboxylate, soit aux couples ammonium / amine, commenter les valeurs mesurées et donner un élément de justification.

Une manière de mesurer indirectement la concentration en radicaux hydroxyle consiste à introduire une sonde, l'acide para-chlorobenzoïque, dont l'étude de la dégradation permet de remonter à la concentration en ions hydroxyle. La mesure de l'évolution de sa concentration au cours du temps est effectuée par chromatographie en phase liquide. Le suivi de la concentration en ozone est effectué par spectroscopie UV-visible.

Une expérience préliminaire, non étudiée ici, permet de déterminer la constante cinétique de dégradation du complexe DTPA-Fe par les radicaux hydroxyle.

On donne les constantes cinétiques du deuxième ordre (on suppose que la première étape de la dégradation est un acte élémentaire cinétiquement déterminant) associées aux réactions de dégradation présentées :



Q34. Montrer que, lors d'une réaction de dégradation, l'évolution de la concentration en sonde peut être décrite par l'équation :

$$\ln\left(\frac{[\text{sonde}]}{[\text{sonde}]_0}\right) \approx -k_{\text{HO},1} \int_0^t [\text{HO}^\circ] dt \quad (\text{équation 6})$$

Le terme intégral dans cette expression est appelé *exposition totale aux ions hydroxyle*. De la même manière, on peut définir l'exposition totale à l'ozone. On définit alors :

$$R(t) = \frac{\int_0^t [\text{HO}^\circ] dt}{\int_0^t [\text{O}_3] dt}$$

La grandeur $R(t)$, a priori dépendante du temps, permet de relier les deux expositions totales. Les questions suivantes permettent de montrer que cette grandeur est en réalité constante sur un grand domaine temporel. Cela permet, par mesure de l'exposition totale à l'ozone, d'obtenir l'exposition totale aux radicaux hydroxyle.

Q35. Expliquer comment l'exposition totale à l'ozone peut être déterminée par un traitement approprié des données expérimentales.

Le tracé de $\ln([\text{sonde}]/[\text{sonde}]_0)$ pour deux échantillons d'eau d'origines différentes en fonction de l'exposition totale à l'ozone est représenté figure 9.

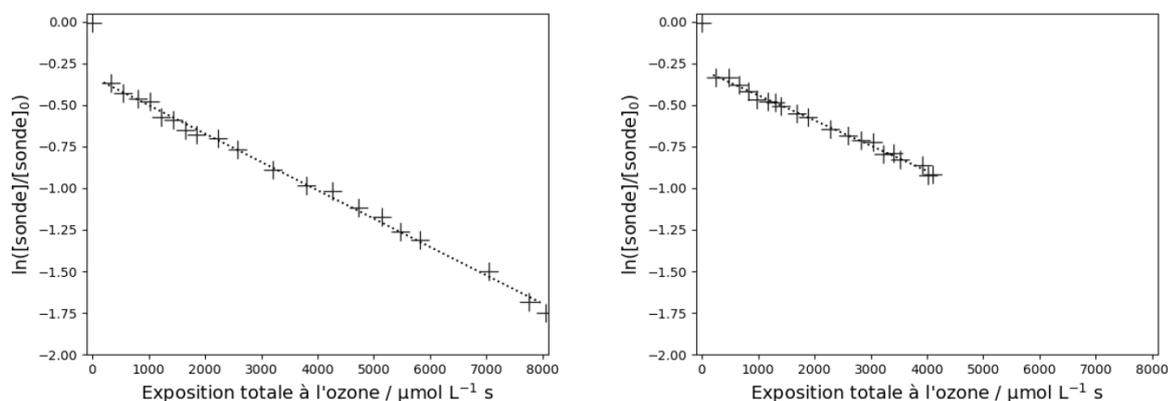


Figure 9 : évolution de $\ln([\text{sonde}]/[\text{sonde}]_0)$ en fonction de l'exposition totale à l'ozone pour un échantillon prélevé dans le lac de Zurich (gauche) et un échantillon prélevé dans la Seine au niveau de Paris (droite)

Q36. Déduire de ces courbes que, sur un grand domaine temporel, la concentration $[\text{HO}^\circ]$ est proportionnelle à celle en ozone.

Q37. Montrer, en exprimant la vitesse de dégradation d'un composé d'intérêt en présence d'une sonde, que le fait d'étudier simultanément ces deux dégradations permet de se ramener à l'étude d'une cinétique d'ordre 2.

Q38. Montrer que cette méthode permet alors de déterminer la constante de vitesse $k_{\text{O}_3,2}$ (dont la valeur est donnée ci-dessous).

Sur les deux échantillons d'eau étudiés, une valeur $k_{\text{O}_3,2} \approx 500 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a été mesurée.

Q39. Estimer la proportion de dégradation due à l'ozone et celle due au radical hydroxyle.

Q40. Donner une raison pour laquelle les constantes cinétiques déterminées pourraient varier selon l'origine des échantillons d'eau.

.....FIN.....

4.4 Code et instructions Python

```

1 # Importer la fonction logarithme et le tracé de courbe
2 import math
3 import matplotlib.pyplot as plt
4
5 # Position du problème
6 # On cherche l'état final pour une transformation modélisée par
7 # la réaction d'équation  $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$ 
8 n0= 1 # Quantité de matière de gaz à l'entrée n0 en mol
9 nSO2_0=0.09*n0 # mol
10 nO2_0=0.12*n0 # mol
11 nSO3_0=0 # mol
12 ntot_0=n0 # mol
13 P=1.2 # bar
14 K = 9.54
15
16 # Fonction quotient réactionnel
17 def Qr(x) :
18     return (????????) #
19
20 # Fonction taux d'avancement
21 def alpha(x) :
22     return((nSO3_0+x)/(nSO2_0))
23
24 #Intervalle de définition de l'avancement
25 xi = 0 #avancement initial
26 ximax= min(????????) #avancement maximal
27 Q = Qr(xi) # quotient réactionnel initial
28 dxi = 1e-3
29 x=[]
30 y=[]
31
32 # Comparaison de Ka et Qr
33 if Q < K :
34     while Q < K :
35         t=alpha(xi)
36         x.append(t)
37         y.append(Q)
38         xi=xi+dxi
39         Q=Qr(xi)
40
41 elif Q > K :
42     while Q > K :
43         t=alpha(xi)
44         x.append(t)
45         y.append(Q)
46         xi=xi-dxi
47         Q=Qr(xi)
48 else :
49     print("Le système est initialement à l'équilibre")
50
51 #Visualisation graphique
52 plt.plot(x,y,"r-",label="Qr")
53 plt.xlabel("taux d'avancement")
54 plt.ylabel("quotient réactionnel Qr")
55 plt.ylim(0,20)
56 plt.xlim(0,1)
57 plt.axhline(y=K, label="K")
58 plt.legend()
59 plt.show()

```