Exercice 1 : Banque PT 2018

Le percarbonate de sodium de formule Na_2CO_3, 1,5 H_2O est un agent blanchissant oxygéné. Il se décompose dans l'eau pour donner de l'eau oxygénée et du carbonate de sodium. Le carbonate de sodium augmente le pH, ce qui améliore l'efficacité des agents détergents. L'eau oxygénée est un agent blanchissant efficace grâce à ses propriétés oxydantes. Contrairement à l'eau de Javel, le percarbonate de sodium n'est pas nocif pour l'environnement et il possède également des propriétés désinfectantes et désodorisantes.
L'eau oxygénée utilisée dans le percarbonate de sodium intervient dans deux couples oxydant-réducteur : $H_2O_{2(aq)}$ / $H_2O_{(l)}$ et $O_{2(g)}$ / $H_2O_{2(aq)}$. Dans certaines conditions, le peroxyde d'hydrogène est capable de réagir sur lui-même (réaction de dismutation) selon l'équation-bilan :

$$H_2O_{2(aq)} = H_2O_{(liq)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \qquad (1)$$

Nous allons dans la suite de cette partie, étudier cette réaction du point de vue cinétique.

A température ordinaire, la réaction (1) est une réaction lente. Elle peut cependant être accélérée en utilisant par exemple des ions ferriques, un fil de platine ou de la catalase, enzyme se trouvant dans le sang.

La transformation étudiée dans ce qui suit est catalysée par les ions ferriques. On mélange 10,0 mL de la solution commerciale d'eau oxygénée avec 85 mL d'eau. A l'instant t = 0 s, on introduit dans le système 5 mL d'une solution de chlorure de fer III.
Au bout d'un temps déterminé, on prélève 10,0 mL du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher d'eau glacée. On titre alors le contenu du bécher par une solution de permanganate de potassium afin de déterminer la concentration en eau oxygénée se trouvant dans le milieu réactionnel. La température est maintenue constante.
On obtient les résultats suivants :

t (min)	**0**	**5**	**10**	**20**	**30**	**35**
$[H_2O_2]$ mol.L^{-1}	$7{,}30\times10^{-2}$	$5{,}3\times10^{-2}$	$4{,}20\times10^{-2}$	$2{,}4\times10^{-2}$	$1{,}2\times10^{-2}$	$0{,}90\times10^{-2}$
$\ln([H_2O_2])$	-2,6	-2,9	-3,2	-3,7	-4,4	-4,7
$1/[H_2O_2]$ mol^{-1}.L	13,7	18,9	23,8	41,6	83,3	111,1

Q34. On suppose que la réaction admet un ordre et que la concentration de peroxyde d'hydrogène est la seule qui intervienne dans la loi de vitesse. Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration en eau oxygénée.

Q35. Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.

Q36. Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.

Q37. Expliciter la méthode utilisée pour établir l'ordre de la réaction. La mettre en œuvre et en déduire une valeur approchée de la constante de vitesse. Vous pourrez utiliser le papier millimétré fourni en annexe 3.

Q38. Donner la définition du temps de demi-réaction. Quelle est son expression en fonction de k ? Faire l'application numérique.

Q39. Expliciter une méthode permettant de déterminer graphiquement ce temps de demi-réaction.

Q40. Si la réaction avait été réalisée à une température plus élevée, comment auraient évolué la constante de vitesse et le temps de demi-réaction ?

▪E3A MP 2018

Cinétique de décomposition du pentaoxyde d'azote

La durée de formation du diazote dans l'airbag est d'environ 40 ms. Cette partie se propose d'étudier la cinétique d'une autre transformation chimique en phase gazeuse, la décomposition du pentaoxyde d'azote. Cette transformation est d'ordre 1 et suit l'équation de réaction : $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$

Cette réaction est réalisée vers 160 °C en phase gazeuse où on considère qu'elle est la seule à se produire. On admet de plus que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits et on note k la constante de vitesse. La réaction est étudiée dans un récipient de volume constant V .

À l'instant initial t = 0, on introduit N_2O_5 pur dans l'enceinte, à la « concentration » $[N_2O_5]_0 = \frac{n(N_2O_5)_0}{V}$. On note P_0 la pression initiale dans l'enceinte.

I1. Établir l'équation différentielle vérifiée par la « concentration » $[N_2O_5] = n(N_2O_5) / V$

I2. Exprimer alors la « concentration » $[N_2O_5]$ en fonction de t, k et $[N_2O_5]_0 = n(N_2O_5)_0 / V$.

I3. Exprimer alors la pression partielle $P_{N_2O_5}$ en fonction de t, k et P_0.

I4. Pratiquement, il est extrêmement difficile de mesurer directement des pressions partielles, alors que la mesure de la pression totale est très facile. Montrer que la pression totale P en fonction de t, k et P_0 suit la loi :

$$P = \frac{P_0}{2}\left(5 - 3\exp(-kt)\right)$$

I5. Des mesures manométriques au cours du temps de la pression totale, ont fourni le tableau de résultats suivants

t (s)	0	600	1200	2400	3600	4800
P ($\times 10^5$ Pa)	0,46	0,64	0,77	0,94	1,05	1,09

Quelle expression doit-on tracer en fonction du temps afin d'obtenir une droite? Valider l'ordre de réaction par régression linéaire.

I6. En déduire la valeur de la constante de vitesse k.

I7. Pour cette réaction, l'énergie d'activation est de 103 kJ.mol^{-1}. À quelle température faudra-t-il réaliser la réaction si on veut que 95 % du réactif soit transformé au bout de 30 minutes?

I8. À 200 °C, il faut 3 minutes et 20 secondes pour que $2/3$ de N_2O_5 ait réagi. Calculer la valeur de la constante de vitesse à cette température. Calculer le temps de demi-réaction à cette température. Que deviendrait-il si on réalisait la même manipulation en doublant la pression initiale?

▪Centrale MP 2018

Pour des moteurs à propulsion, il est nécessaire d'utiliser de l'hydrazine de haute pureté (teneur massique supérieure à 99,5%). Une des méthodes utilisées est le procédé Raschig qui se décompose en deux étapes de synthèse suivies d'étapes de concentration et de purification pour obtenir l'hydrazine anhydre.

La première étape consiste en la formation à froid de monochloramine ($NH_2Cl_{(aq)}$) à partir d'ammoniac et d'hypochlorite de sodium:

$$\mathbf{ClO^-_{(aq)} + NH_{3\,(aq)} = NH_2Cl_{(aq)} + HO^-_{(aq)}}$$

La seconde étape de la synthèse est la formation de l'hydrazine par réaction entre la monochloramine et l'ammoniac, sous forte pression et en présence d'un large excès d'ammoniac :

$$\mathbf{NH_2Cl_{(aq)} + NH_{3\,(aq)} + HO^-_{(aq)} = N_2H_{4\,(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H_2O}$$

Q 54. Justifier d'un point de vue thermodynamique l'intérêt d'utiliser un excès d'ammoniac pour cette étape.

Plusieurs études cinétiques ont été menées en laboratoire sur ces réactions dans le but d'optimiser les conditions de synthèse. Nous proposons ici d'étudier un modèle simplifié pour la seconde réaction. Les recherches ont établi que, sous certaines conditions, sa loi de vitesse peut s'écrire sous la forme

$$\mathbf{v = k[NH_2Cl]^{\alpha}[NH_3].}$$

L'énergie d'activation est estimée à 74,0 kJmol^{-1}. Un suivi cinétique par spectroscopie à 27,3 °C et pH = 11,85 a permis de déterminer la concentration en monochloramine au cours du temps à partir d'une solution de concentration initiale 2,00 x 10^{-3} molL^{-1} en monochloramine et 1,00 molL^{-1} en ammoniac. Les données sont regroupées dans le tableau 2.

t (min)	0	10	20	30	50	70	90
$[NH_2Cl]$ (mol·L^{-1})	$2{,}00 \times 10^{-3}$	$1{,}86 \times 10^{-3}$	$1{,}73 \times 10^{-3}$	$1{,}61 \times 10^{-3}$	$1{,}40 \times 10^{-3}$	$1{,}21 \times 10^{-3}$	$1{,}05 \times 10^{-3}$

Tableau 2

Q55.Montrer que ces valeurs permettent de valider l'hypothèse d'un ordre $\alpha = 1$ par rapport à la monochloramine.
Q56.Déterminer la valeur de la constante de vitesse k.
Q57.Comment peut-on déterminer expérimentalement une énergie d'activation ?
Q58.Proposer une estimation du temps de demi-réaction dans les conditions réelles de synthèse:
$[NH_2Cl]_0 = 1$ molL^{-1} $[NH_3]_0 = 30$ molL^{-1} $T = 130$ °C
Q59.La cinétique réelle est plus complexe et la constante de vitesse est dépendante du pH selon l'équation $k = k_1 + k_2.10^{pH}$. Justifier que cette expression de la constante de vitesse peut se traduire par l'existence de deux chemins réactionnels dont l'un correspond à une catalyse par les ions HO−.

Exercice 4 :

I.A.1) L'activité d'une quantité donnée de nucléïde est le nombre de désintégrations spontanées que présente cette quantité par seconde. Pour des raisons historiques cette activité se mesure en Curie (Ci). Un Ci correspond à $3{,}700 \times 10^{10}$ désintégrations par seconde.
Le Radium 226 se désintègre selon l'acte élémentaire

$$^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^{4}_{2}\text{He} + \text{énergie}$$

La constante de vitesse de cette réaction est $k = 1{,}355 \times 10^{-11}$ s^{-1}
La masse molaire du radium 226 est 226,025 gmol^{-1}
Le nombre d'Avogadro est $N = 6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Le symbole ${}^{A}_{Z}X$ représente un noyau de symbole X à Z protons et A nucléons.

Soit P(t) la population d'un échantillon de Radium 226 à la date t et P_0 la population à $t = 0$. Cette population évolue suivant la loi : $P = P_0\, e^{-kt}$

a) Établir l'expression de la loi d'évolution précédente.
b) Évaluer l'activité d'un gramme de radium 226 en Curie. Quelle est la période T_{Ra} (ou demie-vie) du radium 226 ? Rappel : la période est la durée au bout de laquelle la population initiale a été divisée par deux.
c) Selon vous quelle raison historique est à l'origine de l'unité Curie ?

I.A.2) Le carbone 14 (^{14}C) se décompose en azote 14 selon : $^{14}_{6}\text{C} \rightarrow {}^{14}\text{N} + \text{électron} + \text{énergie}$
avec une période T_C de 5 730 ans. Sa masse molaire est 14,0 gmol^{-1}.
a) Quelle est l'activité en Curie d'un gramme de carbone 14 ?
b) Présenter en quelques lignes une "utilisation" du carbone 14 dans un domaine scientifique distinct de la chimie.
A.3) L'iode 125 ($^{125}_{53}\text{I}$) est obtenu à partir du Xénon 125 selon l'acte élémentaire suivant :
$^{125}_{54}\text{Xe} \rightarrow {}^{125}_{53}\text{I} + \text{positron} + \text{énergie}$; avec une période $T_1 = 18$h.
L'iode 125 se décompose en tellure 125 ($^{125}_{52}\text{Te}$) par capture d'un électron par le noyau (capture électronique).
L'acte élémentaire est le suivant
$^{125}_{53}\text{I} + \text{électron} \rightarrow {}^{125}_{52}\text{Te} + \text{énergie}$; avec une période $T_2 = 60$ jours
a).Etablir les équations différentielles vérifiées les populations de Xe , I et Te
b) On dispose, à la date $t = 0$, d'un échantillon contenant uniquement une N_0 quantité de $^{125}_{54}\text{Xe}$. À l'aide d'approximations "grossières", établir à partir de quelle date t et pour quelle durée d l'échantillon renfermera au moins 90% d'iode 125 .

Exercice 5 : On s'intéresse au mécanisme de la réaction d'échange du fer entre deux ligands : l'entérobactine (Ent ou LH_6) et la transferrine (Tr)
Etant donné les conditions de pH dans lesquelles on se place, on la considère comme totale.Le but de cette étude est de savoir si durant l'échange d'ions Fe^{3+} entre les deux ligands différents il y a formation d'un intermédiaire Tr-Fe-Ent.

$$\mathbf{FeTr^{3+} + LH_6 \rightarrow FeL^{3-} + Tr + 6H^+}$$

Pour mesurer la vitesse d'échange entre la transferrine et l'entérobactine, on réalise l'expérience suivante : on mélange à t=0 une solution de transferrine saturée en fer avec un large excès d'entérobactine et on enregistre à différents le spectre UV-Visible entre 400 et 700 nm. On note A_t l'absorbance à 520 nm au temps t. Au bout d'un certain temps le spectre enregistré ne varie plus et l'absorbance à 520 nm est alors notée A . Le tableau donne les valeurs de A_t pour une concentration initiale en entérobactine $L_0 = 10^{-4}$ molL^{-1}.

instants (min)	0	100	200	400	700	1400	
A_t	0,290	0,395	0,485	0,605	0,715	0,805	0,830
$\frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0}$	1,000	0,806	0,639	0,417	0,213	0,046	

1. Rappeler la loi de Beer-Lambert.
2. On supposera pour simplifier qu'à 520 nm la tranferrine Tr et l'entérobactine libre n'absorbent pas et que seuls les complexes de Fe^{3+} (c'est à dire $FeTr^{3+}$ et FeL^{3-}) absorbent avec des coefficients d'extinction molaires respectifs ε_{FeTr} et ε_{FeL}.

Quelle relation lie $\frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0}$, la concentration en $FeTr^{3+}$ et la concentration initiale $[FeTr^{3+}]_0$?

3. Quel est l'ordre apparent de la réaction d'échange? Calculer sa constante apparente k_{obs}. Dans les conditions de l'expérience décrite, quel est le temps de demi-vie de la transferrine $FeTr^{3+}$?

Exercice 6 : *La décomposition de l'arsine en arsenic et dihydrogène s'écrit :*

$$AsH_{3(g)} = As_{(s)} + \frac{3}{2}H_{2(g)}$$

Cette réaction est du premier ordre par rapport à l'arsine. On note k sa constante de vitesse. On étudie un réacteur fermé de volume constant contenant initialement uniquement de l'arsine à la pression P_0. La température du réacteur est maintenue constante au cours de la réaction. On supposera que les gaz ont un comportement de gaz parfaits.

Comment déterminer la valeur de la constante *k* à partir de mesures expérimentales de la pression totale *P* en fonction du temps *t* ?

Exercice 7 : On étudie la cinétique de la réaction d'oxydo-réduction entre Fe^{3+} et Sn^{2+} .L'équation bilan de cette réaction s'écrit : $\mathbf{2\,Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2\,Fe^{2+} + Sn^{4+}}$
On mesure le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour différents états initiaux

$[Fe^{3+}]_0$ molL^{-1}	$[Sn^{2+}]_0$ molL^{-1}	$t_{1/2}$ (s)
1,0	$1{,}0.10^{-2}$	2,0
1,0	$2{,}0.10^{-2}$	2,0
$1{,}0.10^{-2}$	1,0	300
$2{,}0.10^{-2}$	1,0	150
$2{,}0.10^{-2}$	$1{,}0.10^{-2}$	?

Déterminer les ordres partiels par rapport à Fe^{3+} et Sn^{2+} , ainsi que la constante de vitesse de la réaction .
Donner la valeur numérique manquante au tableau .