

Devoir Surveillé de Physique - Chimie n°3

- Mercredi 23 novembre 2016 -

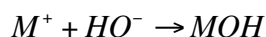
Durée : 2h30

*Les calculatrices sont autorisées.
Soignez la rédaction et la présentation.*

Exercice 1 : Suivi cinétique de la décoloration du vert malachite :

Le vert malachite (ion organique que l'on notera M^+ dans la suite pour simplifier) est un colorant qui a été utilisé pour traiter les infections fongiques et bactériennes des poissons. Il est aujourd'hui interdit en Europe dans l'industrie agroalimentaire à cause de sa toxicité.

En milieu basique, les ions hydroxyde HO^- peuvent se fixer sur le cation M^+ , entraînant la décoloration de la solution suivant la réaction supposée totale :



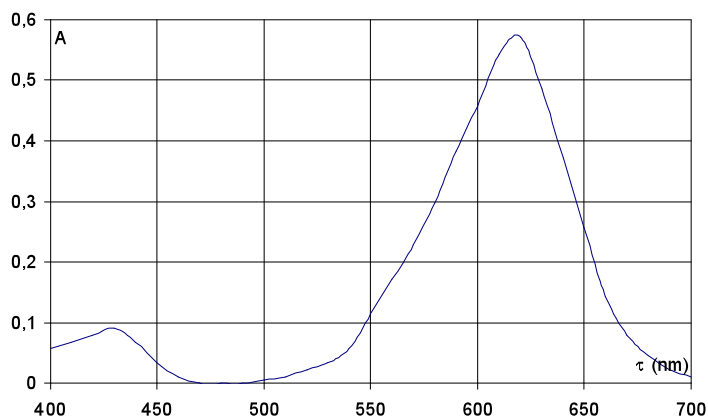
Dans ce problème, on se propose tout d'abord de vérifier la loi de Beer-Lambert et de mesurer le coefficient d'absorption molaire du vert malachite, puis d'étudier la cinétique de la réaction entre les ions hydroxyde et le vert malachite. Dans les parties A et B, pour toutes les questions, on travaille à une température de 25°C.

A - Détermination du coefficient d'absorption molaire du vert malachite

1) a) Expliquez brièvement le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre (vous pouvez faire un schéma) et définir (par des formules mathématiques) ce qu'on appelle la *transmittance* et l'*absorbance* d'une solution.

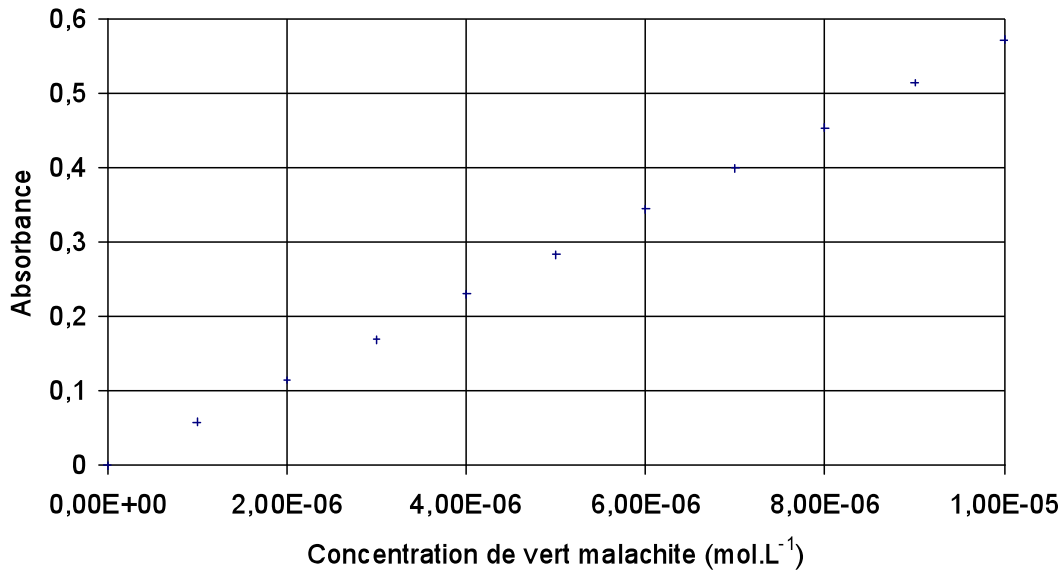
b) Énoncer la loi de Beer-Lambert, en nommant les paramètres qui y apparaissent et en donnant leurs unités.

2) La courbe ci-dessous représente le spectre d'absorption du vert de malachite dans le domaine du visible (A est l'absorbance). À quelle longueur d'onde λ choisiriez-vous de travailler si vous deviez faire une étude cinétique de la réaction entre le vert de malachite et les ions HO^- (vous justifierez brièvement). À partir de maintenant, on se placera toujours à cette longueur d'onde λ .



À partir d'une solution mère de vert de malachite de concentration $C_M = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, on prépare plusieurs solutions filles de concentrations différentes pour lesquelles on mesure l'absorbance à la longueur d'onde λ dans des cuves de largeur $\ell = 1,00 \text{ cm}$. On obtient le graphe de la page suivante.

Vérification de la loi de Beer-Lambert à (620 nm)



3) a) Donner un protocole expérimental permettant de préparer une solution fille de concentration $C_F = 2,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ à partir de la solution mère de concentration $C_M = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (vous nommerez précisément la verrerie utilisée).

b) À l'aide du graphe expérimental ci-dessus, indiquez si la loi de Beer-Lambert est vérifiée et, le cas échéant, déterminer la valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ du vert malachite à la longueur d'onde λ à laquelle on travaille (on n'oubliera pas de préciser son unité).

B - Détermination de la loi de vitesse de la réaction $M^+ + HO^- \rightarrow MOH$:

On prépare un mélange réactionnel en introduisant dans un bécher :

- un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de vert malachite de concentration $C_1 = 7,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- un volume $V_2 = 5,00 \text{ mL}$ d'une solution de soude (hydroxyde de sodium : $Na^+ + HO^-$) de concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- un volume $V_3 = 75,0 \text{ mL}$ d'eau distillée

On déclenche le chronomètre dès que l'on a fait le mélange.

On mesure ensuite l'évolution temporelle de l'absorbance de la solution à la longueur d'onde λ . On considèrera dans la suite que seul le vert malachite absorbe de façon notable en solution.

On suppose que la réaction étudiée admet un ordre α par rapport à l'ion hydroxyde HO^- et un ordre β par rapport au vert de malachite M^+ , où α et β sont supposés entiers. On note k la constante de vitesse de la réaction.

4) Calculer les concentrations initiales dans le mélange réactionnel en vert malachite et en ions hydroxyde, notées respectivement c_1 et c_2 . Que pensez-vous de ces valeurs ? Comment s'appelle ce type d'expérience en cinétique chimique ?

5) Déterminer (sans chercher à la résoudre) l'équation différentielle satisfaite par la concentration $[M^+]$ en vert malachite au cours du temps. Vous ferez intervenir une constante de vitesse « apparente » que vous noterez k_{app} et que vous exprimerez en fonction de k et la concentration initiale c_2 en ions hydroxyde.

6) a) Résoudre cette équation différentielle (c'est à dire, déterminer $[M^+]_{(t)}$) dans l'hypothèse où $\beta = 0$.

b) Même question dans l'hypothèse où $\beta = 1$.

La mesure de l'absorbance du mélange au cours du temps a permis de connaître la concentration $[M^+]$ en vert de malachite a plusieurs instants :

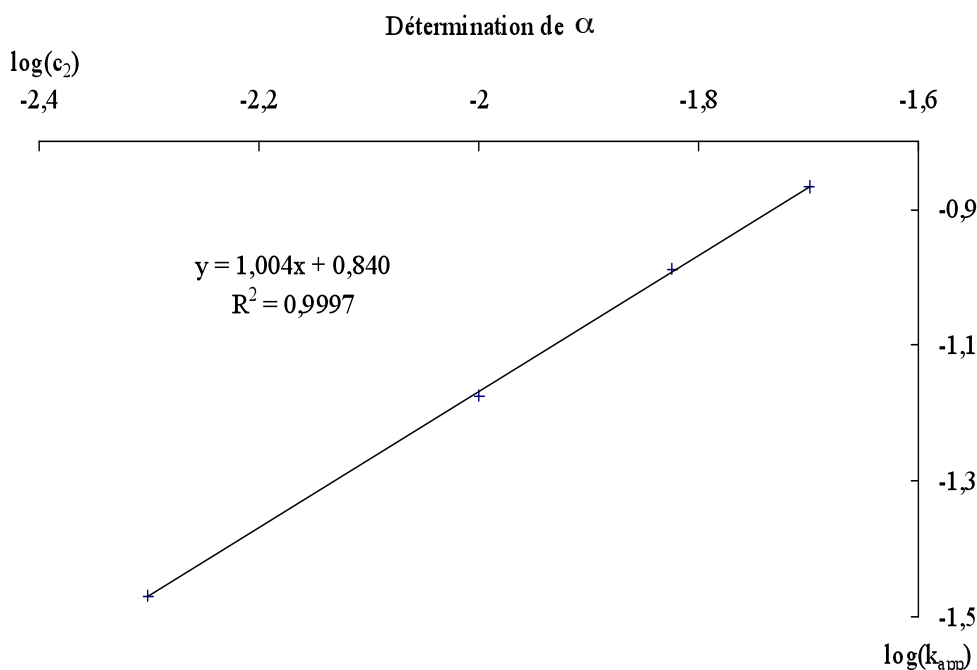
t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
A	0,858	0,801	0,749	0,698	0,652	0,612	0,571	0,532	0,498
$[M^+]$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	c_1	14,0	13,1	12,2	11,4	10,7	9,98	9,30	8,70

7) a) A l'aide du tableau de valeurs et de la feuille de papier millimétré fournie, tracer deux courbes permettant de tester les hypothèses $\beta = 0$ et $\beta = 1$.

b) Au vu de vos courbes, une des ces deux hypothèses paraît-elle correcte ?

c) Si oui, déterminer la valeur numérique constante de vitesse apparente k_{app} (en précisant son unité).

L'expérience précédente a été reproduite plusieurs fois en faisant varier la concentration initiale c_2 en ions hydroxyde HO^- . Les résultats obtenus ont permis d'établir la courbe ci-dessous, qui représente $\log(k_{app})$ en fonction de $\log(c_2)$ (où \log est le logarithme décimal et c_2 est exprimée en mol.L^{-1}).



8) Montrer que la courbe ci-contre permet de trouver les valeurs de α et de k (constante de vitesse de la réaction étudiée), et indiquez les valeurs obtenues, en précisant les unités. Quel est l'ordre global de la réaction ?

9) Si on réalise la réaction $M^+ + \text{HO}^- \rightarrow \text{MOH}$ avec initialement une concentration $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en vert malachite M^+ et une concentration initiale identique en ions hydroxyde HO^- , combien de temps faudra-t-il attendre pour que 95% des ions M^+ aient réagi (on notera ce temps t_{95}) ?

C - Détermination de l'énergie d'activation de la réaction :

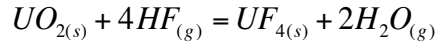
10) Jusqu'à présent, l'étude a eu lieu à la température $T = 25^\circ\text{C}$. D'autres expériences, à la température $T' = 45^\circ\text{C}$, ont montré qu'à cette température la constante de vitesse de la réaction vaut $k' = 10,7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. En déduire la valeur de l'énergie d'activation E_A de la réaction (en précisant son unité).

Exercice 2 : Autour de l'uranium :

A – Préparation du tétrafluorure d'uranium :

La préparation de tétrafluorure d'uranium UF_4 à partir de dioxyde d'uranium UO_2 est une étape importante en vue de l'enrichissement de l'uranium (par centrifugation) pour préparer le combustible destiné aux centrales nucléaires.

La réaction effectuée est la suivante :

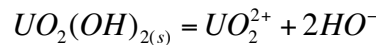


On maintient la température égale à 700 K et la pression totale à 1 bar. La constante d'équilibre à 700 K vaut $K = 6,80 \cdot 10^4$. Chaque solide constitue une phase solide pure.

1) Si le milieu réactionnel contient initialement 1,00 mol de UO_2 , 1,00 mol de HF, 2,00 mol de UF_4 et 2,00 mol de H_2O , quelle sera la composition finale du système ?

B – Dissolution d'un sel d'uranium :

L'hydroxyde d'uranyle $UO_2(OH)_{2(s)}$ est un solide capable de se dissoudre dans l'eau selon la réaction :



de constante d'équilibre à 25°C : $K = 10^{-24}$.

2) On place un excès de $UO_2(OH)_{2(s)}$ dans un litre d'eau pure. Quelle sera la concentration en UO_2^{2+} dans la solution à l'équilibre ?

Exercice 3 : Traitement des tumeurs thyroïdiennes par l'iode radioactif :

Certaines tumeurs de la glande thyroïdienne (une glande située dans le cou et qui sert à synthétiser diverses hormones) sont soignées en administrant au patient un comprimé contenant une dose importante d'un isotope radioactif de l'iode : ^{131}I . Le temps de demi-vie de ce radionucléide est de 8 jours.

Ce traitement fonctionne car la thyroïde a tendance à fixer l'iode. Les radionucléides vont donc se concentrer majoritairement au niveau de la tumeur thyroïdienne et détruire ses cellules en les irradiant (par des rayons γ et β), sans trop affecter les autres organes, où la concentration d'iode sera beaucoup plus faible.

L'iode finit par être évacuée dans l'urine (via les reins). On estime que la quasi-totalité de l'iode est ainsi évacuée en trois jours environ.

La procédure se déroule ainsi : le patient est placé dans une chambre individuelle et on lui donne une gélule d'iode radioactif (conservée dans une boîte en plomb avant d'être donnée au patient) dont l'activité radioactive est de 5000 MBq (on rappelle que l'activité radioactive d'un échantillon correspond au nombre de noyaux qui se désintègrent par seconde). Le patient reste ensuite trois jours en isolement, temps pendant lequel toutes ses urines sont collectées dans un bidon. Le bidon est ensuite placé dans une chambre de stockage plombée le temps que l'activité radioactive de l'urine ait suffisamment diminuer pour pouvoir la rejeter à l'égout.

La loi autorise l'hôpital à rejeter les urines lorsque leur activité radioactive est inférieure à 100 Bq/Litre.

1) Qu'appelle-t-on rayons γ et rayons β ?

2) Si on prépare une gélule d'iode radioactif dont l'activité initiale est de 7000 MBq, combien de temps doit-on attendre avant de pouvoir la donner au patient ?

3) Un hôpital veut ouvrir un service de traitement des tumeurs de la thyroïde par l'iode radioactif qui pourrait traiter 4 patients à la fois. Evaluer les dimensions de la chambre de stockage plombée dont il devra s'équiper pour stocker les urines.