

CINETIQUE

Exercices corrigés en vidéo.

Exercice 1. Cinétique de dégradation de produits de contraste

Sous l'effet du rayonnement ultraviolet, les produits de contraste sont dégradés. On s'intéresse à la cinétique de dégradation des trois produits de contraste : l'acide diatrizoïque, l'acide iotalamique et l'iopamidol, étudiée dans un article signé par *Allard S., Criquet J. et al.*

On s'intéresse dans un premier temps à la dégradation des acides diatrizoïque et iotalamique.

La figure 2 suivante représente la variation de concentration des acides diatrizoïque et iotalamique en solution aqueuse en fonction du temps.

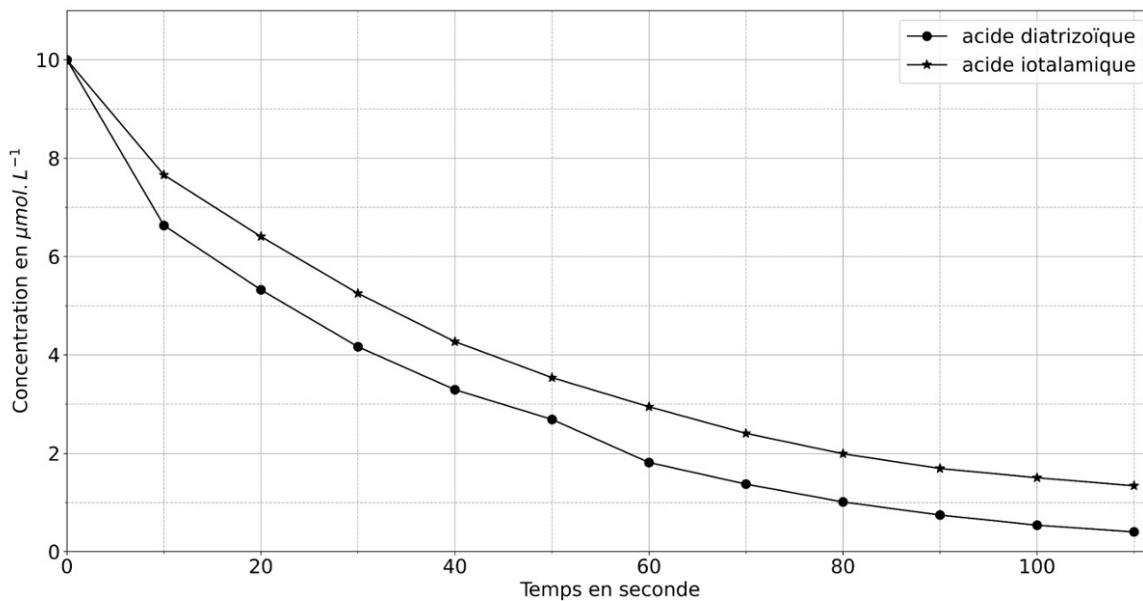


Figure 2. Cinétique de dégradation de deux produits de contraste

Source : *Allard S., Criquet J. et al. Water Research. 2016*

1. À l'aide de la figure 2, déterminer les valeurs des temps de demi-réaction pour les deux acides.

Identifier le produit de contraste qui se dégrade le plus rapidement.

2. On s'intéresse dans un second temps à la dégradation de l'iopamidol en solution aqueuse. On note $[lop](t)$ la concentration en iopamidol à la date t .

Donner la définition de la vitesse volumique V de disparition de l'iopamidol en fonction de sa concentration $[lop](t)$.

3. Si la cinétique de dégradation est d'ordre 1 alors la vitesse volumique de disparition de l'iopamidol peut s'écrire également : $V = k \times [lop](t)$ où k est une constante positive.

En déduire que, dans ce cas, l'évolution temporelle de la concentration peut être modélisée par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[lop]_{(t)}}{dt} + k \times [lop]_{(t)} = 0$$

4. À l'aide d'un programme Python (voir ci-dessous), les données de *Allard S., Criquet J. et al.* ont été modélisées en utilisant la solution de cette équation différentielle qui est de la forme :

$$[lop]_{(t)} = [lop]_0 \times e^{-(k.t)}$$

Dans cette expression, $[lop]_0$ est égale à $[lop](t = 0)$, concentration en iopamidol à la date $t = 0$.

Programme Python permettant de modéliser les données :

```
import numpy as np
from scipy.optimize import curve_fit

#Données
temps = np.array([0,10,20,30,40,50,60,70,80,90,100,110])
Iopamidol = np.array([10.0,7.74,6.22,5.24,4.36,3.67,2.98,2.43,1.99,1.66,1.39,1.11])

def func(x, a, b):
    return a * np.exp(-b*x)          #modèle de notre fonction

#modélisation des données expérimentale par notre fonction
popt, pcov = curve_fit(func, temps, Iopamidol, bounds=(0, [15, 0.1]))
```

Les valeurs obtenues à l'aide du programme Python sont : $a = 9,70$ et $b = 0,020$.

5. À partir des données et de la courbe de modélisation représentée figure 3 ci-dessous, justifier que le modèle de la cinétique d'ordre 1 est validé.

Relier les deux paramètres a et b du programme Python aux constantes $[Iop]_0$ et k .

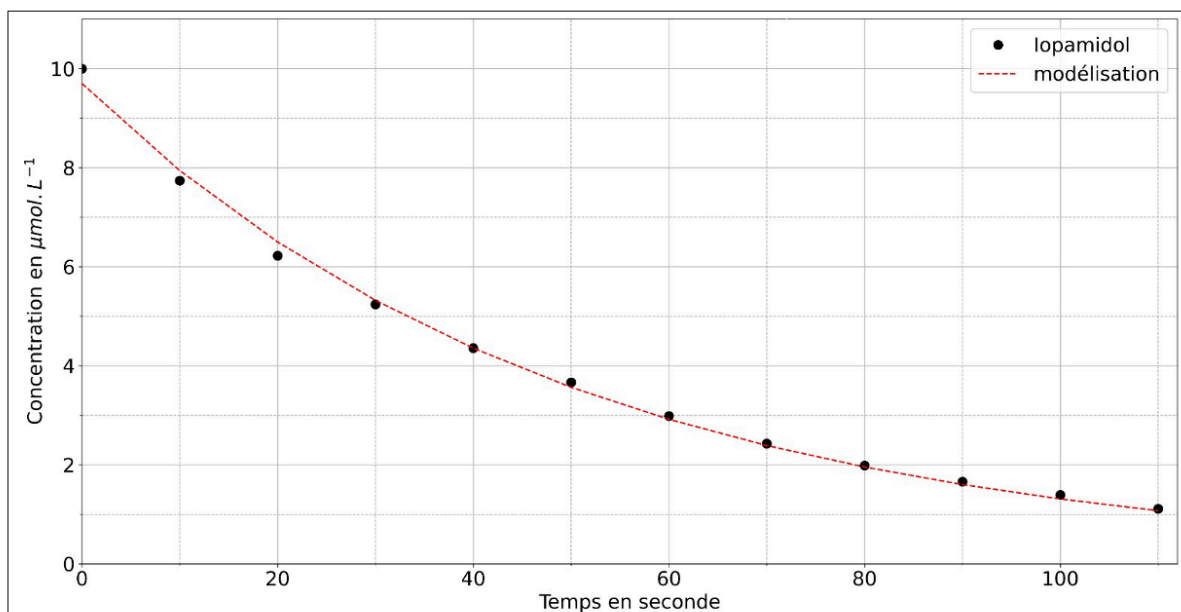


Figure 3 : Graphique représentant les données expérimentales et la modélisation pour une cinétique d'ordre 1

6. Un établissement de santé souhaite traiter ses eaux usées à l'aide de rayonnement ultraviolet identique à celui utilisé par les chercheurs pour limiter son rejet d'Iopamidol. La valeur de la concentration initiale de ses eaux usées en Iopamidol $[Iop]_0$ est de $10,0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Il souhaite ne pas dépasser une concentration en masse de $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'eau traitée.

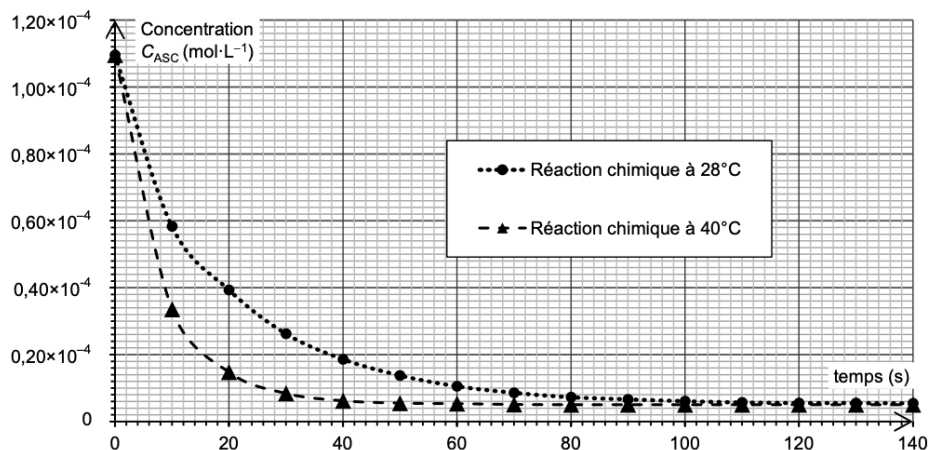
En précisant la méthode, déterminer la durée minimum t_m nécessaire du traitement.

Donnée : La valeur de la masse molaire de l'Iopamidol est égale à $777 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 2. Cinétique et facteur cinétique.

On réalise le suivi cinétique de cette réaction à deux températures différentes. Après traitement des résultats, on trace l'évolution temporelle de la concentration C_{Asc} de l'acide ascorbique pour les deux températures choisies.

1. Exprimer la vitesse volumique de disparition de l'acide ascorbique en fonction de C_{Asc} puis déterminer sa valeur à l'instant initial à la température de 28°C.
2. En utilisant les courbes de la figure 2, identifier en justifiant deux facteurs cinétiques de la réaction entre l'acide ascorbique et le bleu de méthylène.

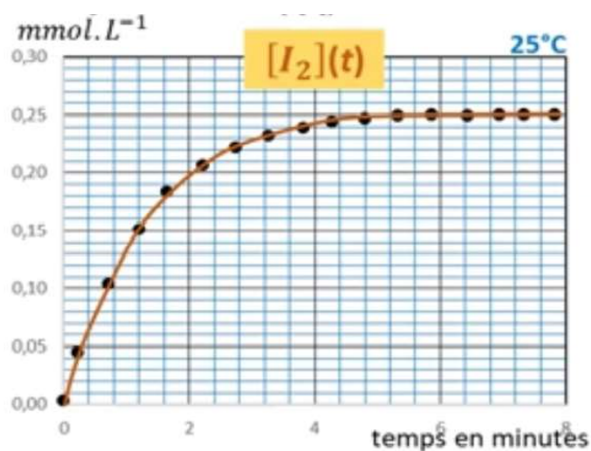


Exercice 3. Cinétique et facteur cinétique.

On donne ci-dessous l'évolution temporelle de la concentration de diiode au cours de la réaction à 25°C entre le peroxyde d'hydrogène et les ions iodure en milieu acide.

L'équation de la réaction est: $H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ \rightarrow I_2 + 4H_2O$

1. Déterminer la vitesse de formation de diiode à 2 minutes.
2. Comment varie la vitesse de formation du diiode au cours de la réaction ? Comment l'interpréter à l'échelle microscopique ?
3. Donner la définition du temps de demi-réaction par rapport au diiode et le déterminer.
4. Sachant que I^- et H_3O^+ sont en excès, dessiner en vert l'allure de la courbe de l'évolution temporelle de $[H_2O_2]$ à 25°C. Justifier.



Exercice 4. Suivi cinétique.

L'hydrolyse de 2-chloro-2-méthylpropane (noté $RC\ell$) a pour équation de réaction



Afin de suivre l'évolution temporelle de la transformation, on réalise le mode opératoire suivant:

- Dans une fiole jaugée de 25,0 mL, on introduit 1,00 mL de 2-chloro-2-méthylpropane (noté $RC\ell$), puis on complète avec de la propanone jusqu'au trait de jauge.
Soit S la solution obtenue.
- Dans un bécher contenant 200,0 mL d'eau distillée, on verse 5,00 mL de la solution S et on relève la conductivité au cours du temps

t (min)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
σ ($S.m^{-1}$)	0,00	0,094	0,164	0,218	0,258	0,312	0,343	0,360	0,371
$[RC\ell](t)$ ($mol.L^{-1}$)									

t (min)	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
σ ($S.m^{-1}$)	0,376	0,380	0,382	0,383	0,383	0,384	0,384	0,384	0,384
$[RC\ell](t)$ ($mol.L^{-1}$)									

Données:

- masse molaire $M(RC\ell) = 92,0$ g/mol.
- masse volumique: $\rho = 0,850$ g.mL⁻¹
- conductivités molaires ioniques à 25°C :
 $\lambda_{H_3O^+} = 7,63$ mS.m².mol⁻¹ et $\lambda_{C\ell^-} = 34,98$ mS.m².mol⁻¹

1. Justifier le suivi temporel par conductimétrie.
2. Montrer que la quantité de matière de $RC\ell$ introduite initialement dans le bécher réactionnel est $n_0 = 1,85$ mmol
3. Exprimer, à un instant t de la transformation, la conductivité $\sigma(t)$ en fonction de $[H_3O^+](t)$ et des conductivités molaires ioniques des ions présents
4. En s'aidant d'un tableau d'avancement, exprimer, à un instant t de la transformation, la concentration $[RC\ell](t)$ en fonction de $[H_3O^+](t)$, de n_0 et du volume du mélange réactionnel $V_T = 205,0$ mL.
5. Montrer que $[RC\ell](t) = 9,02 \times 10^{-3} - \frac{\sigma(t)}{42,61}$ où $\sigma(t)$ est en S.m⁻¹ et $[RC\ell](t)$ en mol.L⁻¹.
6. Vérifier, à l'aide d'une méthode de votre choix, que l'évolution de $[RC\ell](t)$ suit une loi de vitesse d'ordre 1.

Exercice 5. Suivi conductimétrique.

On étudie la cinétique de la réaction d'hydrolyse d'un composé chloré de formule $RC\ell$.

L'équation de réaction est: $RC\ell + 2H_2O \rightarrow ROH + H_3O^+ + C\ell^-$ où l'eau est en excès.

On réalise l'hydrolyse de $RC\ell$, de concentration initiale $[RC\ell]_0 = 0,076 \text{ mol/L}$ dans un mélange eau-alcool à la température de 25°C .

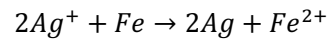
On effectue, à différents instants t , des prises de 5,0 mL du mélange réactionnel qu'on titre par de la soude à $1,25 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ afin de déterminer $[H_3O^+]$ grâce au volume versé V_E à l'équivalence.

t (heure)	4,0	12,0	29,5	48,5
V_E (mL)	3,7	10,0	18,9	24,3
$[H_3O^+]$ (mmol.L ⁻¹)	9	25	47	61
$[RC\ell](t)$ (mmol.L ⁻¹)				
$\ln\left(\frac{[RC\ell]_0}{[RC\ell](t)}\right)$				

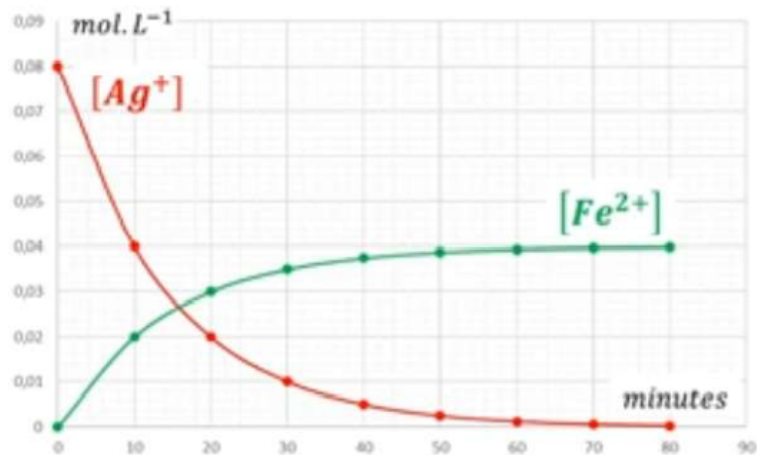
1. Ecrire l'équation du titrage réalisé pour chaque instant. Retrouver par un calcul la valeur de $[H_3O^+]_0$ à $t = 48,5 \text{ h}$.
2. Déterminer $[RC\ell]$ à chaque instant et remplir les deux dernières lignes du tableau.
3. Dans l'hypothèse où $[RC\ell](t)$ suit une loi de vitesse d'ordre 1 et de constante de vitesse k :
 - a) Établir l'équation différentielle du 1^{er} ordre vérifiée par $[RC\ell](t)$.
 - b) En déduire sa solution en fonction du temps t et de $[RC\ell]_0$
 - c) En déduire l'expression de $\ln\left(\frac{[RC\ell]_0}{[RC\ell](t)}\right)$ en fonction du temps.
4. Quelle serait l'allure de la courbe de $\ln\left(\frac{[RC\ell]_0}{[RC\ell](t)}\right)$ en fonction du temps dans l'hypothèse où suit une loi de vitesse d'ordre 1.
5. A l'aide de résultats expérimentaux, montrer graphiquement si l'évolution de $[RC\ell](t)$ suit une loi de vitesse d'ordre 1 et le cas échéant, en déduire la valeur de la constante de vitesse k .

Exercice 6. Cinétique de réduction de l'argent.

On donne l'évolution, en fonction du temps, des concentrations d'un mélange réactionnel en ions fer (II) et en ions argent (I) au cours de la réaction d'équation:

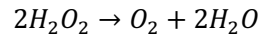


1. Identifier les réactifs limitants.
2. Donner les définitions du temps de demi-réaction par rapport à $[Fe^{2+}]$ et par rapport à $[Ag^+]$
3. Déterminer le temps de demi-réaction de deux manières différentes.



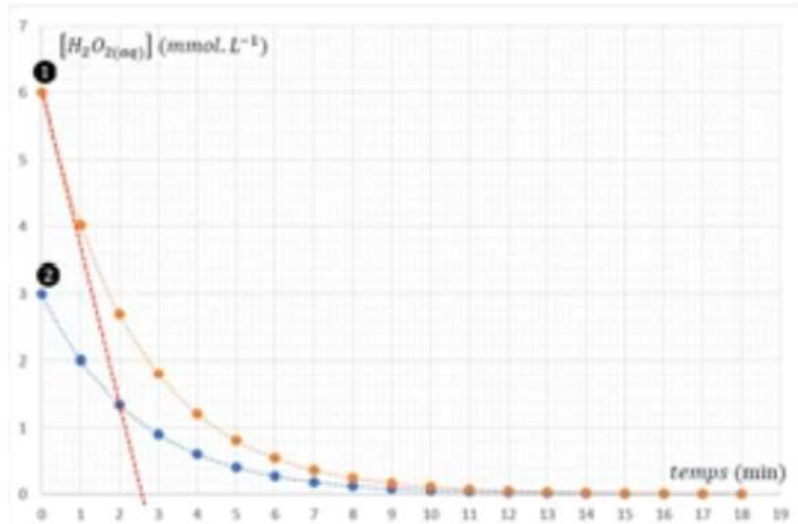
Exercice 7. Décomposition du peroxyde d'hydrogène.

En présence d'un catalyseur, le peroxyde d'hydrogène se décompose selon l'équation de réaction:



On réalise l'expérience pour deux concentrations initiales différentes de H_2O_2 .

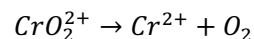
Le graphique ci-contre donne l'évolution temporelle de la concentration en peroxyde d'hydrogène $[H_2O_2]$ pour chacune des deux situations.



1. Déterminer la vitesse volumique initiale de disparition H_2O_2 pour chacune des transformations. Quel facteur cinétique est ici mis en évidence ?
2. En réalisant 2 autres mesures de vitesse de disparition de H_2O_2 à deux autres instants pour la transformation 1, montrer que l'évolution de $[H_2O_2]$ suit une loi de vitesse d'ordre 1.
3. Donner la définition du temps de demi-réaction en rapport avec $[H_2O_2]$ et le mesurer pour les deux transformations. Que remarque-t-on et qu'en déduit-on ?

Exercice 8. Décomposition de l'ion chromyle.

On réalise la décomposition de l'ion chromyle selon l'équation de réaction:



L'évolution de la concentration de l'ion chromyle $[CrO_2^{2+}]$ suit une loi de vitesse d'ordre 1 et de constante de vitesse $k = 2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

La concentration initiale en ion chromyle est $[CrO_2^{2+}]_0 = 0,20 \text{ mmol/L}$.

1. Etablir l'équation différentielle du 1er ordre vérifiée par $[CrO_2^{2+}](t)$.
2. En déduire sa solution $[CrO_2^{2+}](t)$ en fonction du temps t et de $[CrO_2^{2+}]_{t_f}$
3. Calculer $[CrO_2^{2+}]$ à $t_1 = 1,0 \text{ h}$ puis $t_2 = 2,0 \text{ h}$.
4. Calculer l'instant t où $[CrO_2^{2+}] = 0,020 \text{ mmol/L}$.
5. Calculer l'instant t où $[CrO_2^{2+}] = \frac{[CrO_2^{2+}]_0}{2}$. Comment appelle-t-on ce temps particulier ?