TD Préparation DS3
CINÉTIQUE

Problème n°1 : Cinétique d'oxydation des ions iodure (I^-) par les ions péroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$) (CCP MP 2006)

Dans un bécher thermostaté à une température de 28,8 °C, un expérimentateur mélange une solution de péroxodisulfate de sodium avec une solution d'iodure de potassium tout en déclenchant le chronomètre. Il se produit une réaction d'oxydation totale conduisant à la formation de I_3^- dont l'équation bilan est donnée ci-dessous :

$$3\ I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_3^- + 2\ SO_4^{2-}$$

Pour cette première expérience, la concentration initiale en iodure est $[I^-]_0 = 200\ mmol{\cdot}L^{-1}$ et la concentration initiale en péroxodisulfate C_0 est égale à 2,24 $mmol{\cdot}L^{-1}$. L'expérimentateur effectue des prélèvements afin de suivre la concentration $x = [I_3^-]_t$, exprimée en $mmol{\cdot}L^{-1}$, au cours du temps. Les résultats obtenus sont représentés par les figures 1, 2 et 3.

1. Modélisation de la vitesse de la réaction

1.1. En appelant α l'ordre par rapport à l'iodure, β l'ordre par rapport au péroxodisulfate et k la constante de vitesse, donner l'expression de la vitesse de la réaction.

1.2. Compte tenu des conditions initiales, donner une expression simplifiée de cette vitesse de réaction. On notera k_1 la constante de vitesse apparente de cette première expérience.

1.3. Déduire de l'équation précédente l'équation différentielle à laquelle satisfait la fonction x = f(t).

2. Identification des paramètres du modèle

2.1. En utilisant les figures 1, 2 et 3 identifier l'ordre partiel β (nombre entier pouvant être égal soit à 0 soit à 1 soit à 2) puis donner la valeur numérique de la constante de vitesse k_1 (constante apparente de l'expression simplifiée relative à l'essai n°1) en précisant son unité.

2.2. L'expérimentateur effectue deux autres manipulations (avec une concentration initiale en péroxodisulfate toujours égale à 2,24 $mmol{\cdot}L^{-1}$). Ses résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Essai n°	T (°C)	$[I^-]_0$ ($mmol{\cdot}L^{-1}$)	k_i (min^{-1})
2	28,8	400	0,249
3	37,1	200	0,180

2.2.1. Déterminer la valeur numérique de l'ordre partiel α.

2.2.2. En déduire la valeur numérique de la constante de vitesse k pour les essais n°2 et n°3.

2.2.3. Déterminer, à partir des résultats de la question précédente, la valeur numérique de l'énergie d'activation de la réaction.

Donnée : $R = 8{,}314\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$.

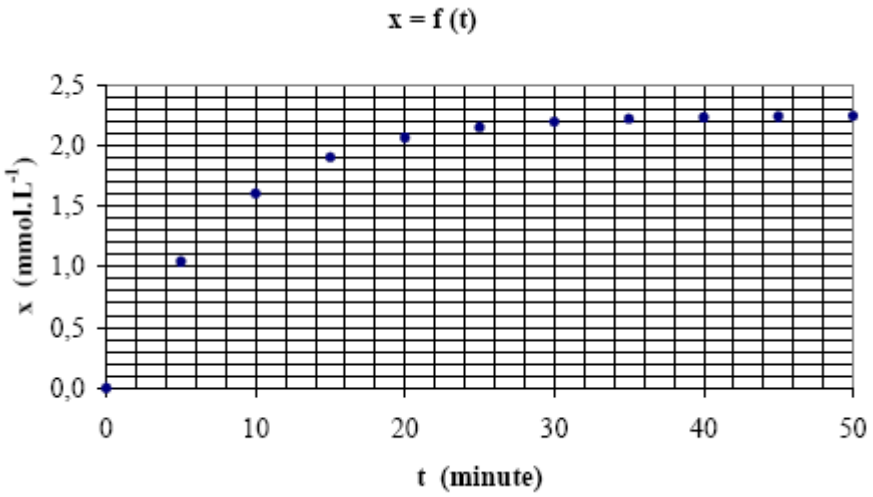


Figure 1

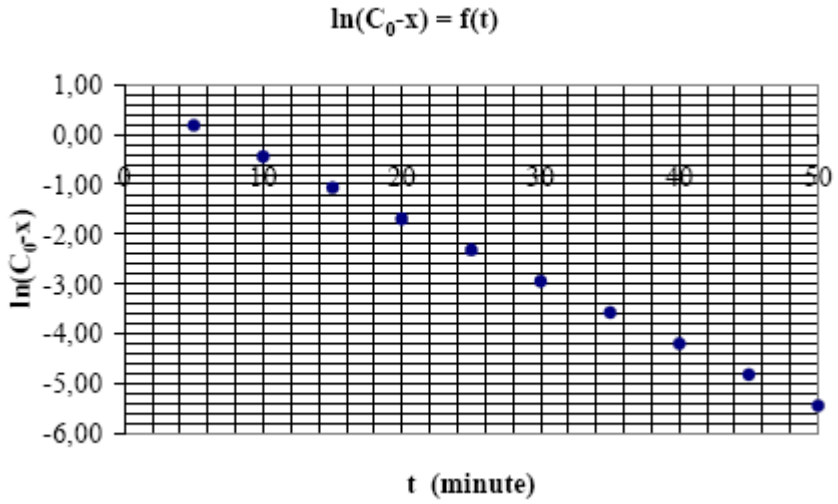


Figure 2

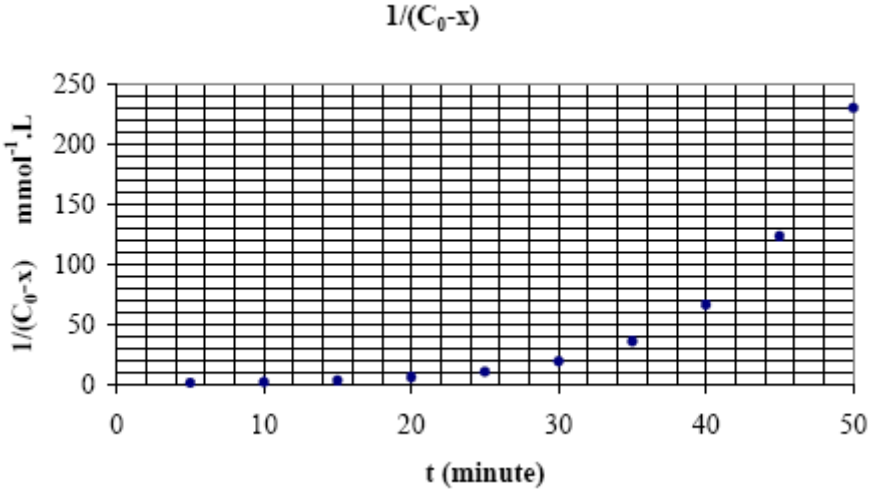


Figure 3

Problème n°2 : Étude cinétique de la réaction de formation de l'eau (CCP PC 2005)

La synthèse d'eau vapeur, à partir de dihydrogène et de dioxygène, a lieu sous irradiation lumineuse, d'intensité notée I_0. Le mécanisme suivant est proposé :

$H_2 \rightarrow 2\,H^\bullet$	$v_1 = k_1.I_0$
$H^\bullet + O_2 \rightarrow HO_2^\bullet$	constante de vitesse k_2
$HO_2^\bullet + H_2 \rightarrow 2\,HO^\bullet + H^\bullet$	constante de vitesse k_3
$HO^\bullet + H_2 \rightarrow H_2O + H^\bullet$	constante de vitesse k_4
$H^\bullet + \text{paroi} \rightarrow H_{\text{paroi}}$	$v_5 = k_5(T,S_{\text{paroi}}).[H^\bullet]$

S_{paroi} étant la surface de la paroi du réacteur ;
k_i (i = 1 à 5) représentant les constantes de vitesse des différentes étapes ;
v_1 et v_5 sont respectivement les vitesses des étapes 1 et 5.

1. Quels sont les intermédiaires de réaction ?

2. En appliquant l'AEQS aux intermédiaires réactionnels, montrer que la vitesse de formation de l'eau peut s'écrire sous la forme : $v = \frac{A.[O_2]}{B - C.[O_2]}$ où A, B et C sont des constantes dont on donnera l'expression en fonction des k_i et de I_0.

3. Que dire du cas où $k_5 = 2.k_2.[O_2]$?

Problème n°3 : Radiochronomètre uranium – plomb (Agro-Véto TB 2024)

Certains isotopes sont dits instables ou radioactifs : ils se désintègrent au cours du temps en d'autres éléments.
Il est possible de dater des roches et des fossiles en analysant leur composition en isotopes radioactifs.

Dans cette partie, on s'intéresse au zircon qui est un silicate de zirconium de formule $ZrSiO_4$. Le silicate de zirconium est un solide ionique constitué d'ions Zr^{4+} et d'ions silicate SiO_4^{4-}.
Lors de sa formation, le zircon peut intégrer certaines impuretés comme des atomes d'uranium U.
L'uranium naturel est constitué de deux isotopes, l'uranium 235 et l'uranium 238.
On fera l'hypothèse que le système est fermé, c'est-à-dire qu'après la formation du zircon il n'y a eu ni fuite, ni apport d'uranium.

Chaque isotope se désintègre par étapes successives et est à l'origine de familles radioactives dont le dernier isotope stable est un isotope du plomb, ainsi ^{235}U donne ^{207}Pb et ^{238}U donne ^{206}Pb.
Tout se passe comme s'il ne produisait qu'une seule réaction directe de désintégration pour chaque isotope :

$^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb$ avec une constante de vitesse k_{235},
$^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb$ avec une constante de vitesse k_{238}.

On modélise une désintégration radioactive par un acte élémentaire de type A → B avec une constante de vitesse k.

1. Donner l'expression de la vitesse de disparition de A.

2. Établir l'expression de la concentration de A en fonction du temps, en notant $[A]_0$ la concentration de A à l'état initial.

3. Exprimer le temps de demi-réaction ou temps de demi-vie $t_{1/2}$ en fonction de k.

Les temps de demi-vie respectivement de l'uranium 235 et de l'uranium 238 sont 704 Ma et 4,47 Ga.
On indique que Ma signifie méga-année (1 Ma = 10^6 a), Ga signifie giga-année (1 Ga = 10^9 a).

4. Calculer numériquement les deux constantes de vitesse notées k_{235} et k_{238} en prenant l'année comme unité de temps.

5. À partir de l'expression établie en **2**, exprimer t en fonction de [A] et expliquer pourquoi la mesure de [A] à un instant t ne permet pas de dater un échantillon.

6. Indiquer la relation entre [B], [A] et $[A]_0$ respectivement la concentration de B à un instant t, la concentration de A à un instant t et la concentration de A initiale. En déduire l'expression de [B]/[A] sous la forme $(\exp(a.t) - b)$, a et b étant deux constantes dont on donnera l'expression. Expliquer alors l'intérêt que présente la mesure du rapport [B]/[A] par rapport à la mesure de [A].

On donne deux roches avec les mesures des rapports isotopiques dans le tableau 1.

	zircon n°1	zircon n°2
$[^{206}Pb]/[^{238}U]$	0,965	0,797
$[^{207}Pb]/[^{235}U]$	71,9	58,8

Tableau 1 : Analyse de deux roches contenant du zircon

7. Indiquer pour laquelle de ces deux roches l'hypothèse d'un système fermé n'est pas valable. Calculer l'âge de l'autre roche.