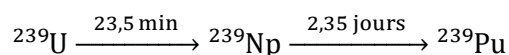


## Devoir en temps libre n°5

### Partie I. Décomposition de l'uranium

L'uranium peut se désintégrer par deux réactions nucléaires successives reportées ci-dessous.

Les temps indiqués correspondent aux temps de demi-réaction :



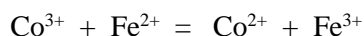
Partant d'une date  $t = 0$  s pour laquelle on n'a que de l'uranium dans un volume fixe donné, on étudie l'évolution des concentrations en uranium, neptunium et plutonium.

1. Compléter les équations des transformations nucléaires. Quelle est la nature de ces réactions nucléaires ?
2. Les réactions nucléaires ci-dessus suivent la loi de van't Hoff. Exprimer les lois de vitesse des deux réactions nucléaires.
3. En déduire une relation entre les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  des deux réactions et les temps de demi-réaction indiqués.
4. Donner l'évolution au cours du temps des concentrations de chacun des composés envisagés en fonction des constantes de vitesse et de la concentration initiale d'uranium, notée  $U_0$ .
5. Au bout de combien de temps la teneur en neptunium est-elle maximale ?

Données:  $Z_U = 92$  ;  $Z_{Np} = 93$  ;  $Z_{Pu} = 94$

### Partie II. Étude de la réduction des ions $\text{Co}^{3+}$

On étudie la vitesse de la réaction d'oxydoréduction, d'équation bilan :



Pour ceci, on mélange à 25°C, des volumes égaux de solution de  $\text{Co}^{3+}$  et de  $\text{Fe}^{2+}$  de concentration initiale  $[\text{Co}^{3+}]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . On suit, en fonction du temps, la variation de la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$ . Les résultats obtenus sont les suivants :

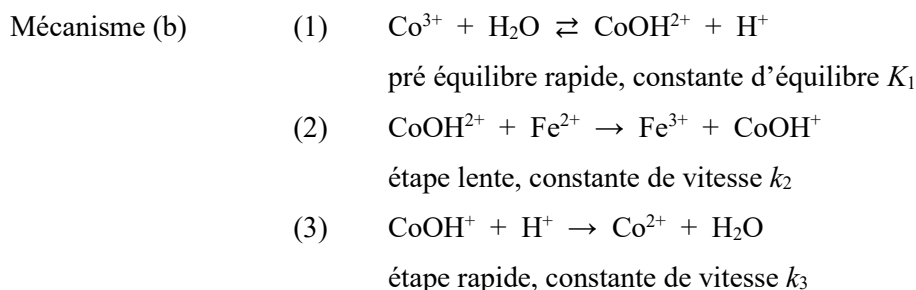
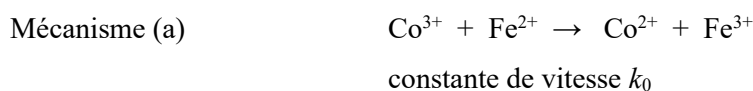
| $t$ (s) | $10^4 \cdot [\text{Fe}^{2+}]$ (mol.L <sup>-1</sup> ) |
|---------|--|
| 20      | 2,78   |
| 40      | 1,92   |
| 60      | 1,47   |
| 80      | 1,19   |
| 100     | 1,00   |
| 120     | 0,86   |

1. Montrer que ces résultats sont en accord avec une réaction d'ordre partiel égal à 1 par rapport aux ions  $\text{Fe}^{2+}$  et d'ordre partiel égal à 1 par rapport aux ions  $\text{Co}^{3+}$ . Déterminer la constante de vitesse  $k$ .
2. La même expérience est réalisée à différents pH et on s'aperçoit que la constante de vitesse  $k$  dépend en fait de l'acidité du milieu. Les résultats obtenus sont les suivants :

| $[\text{H}^+]$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) | $k$ ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) |
|--|---|
| 1,00                                   | 60  |
| 0,80                                   | 80  |
| 0,67                                   | 90  |
| 0,50                                   | 115                                       |
| 0,40                                   | 138                                       |
| 0,30                                   | 175                                       |
| 0,25                                   | 208                                       |

Montrer que  $k$  varie selon une loi du type  $k = \alpha + \frac{\beta}{[\text{H}^+]}$  Déterminer les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ .

3. Pour justifier la variation de  $k$ , on propose un modèle où deux mécanismes interviennent simultanément :



- 3.1. Exprimer la vitesse d'apparition des ions  $\text{Fe}^{3+}$  pour les deux mécanismes (a) et (b) et montrer que le modèle proposé reproduit bien les résultats expérimentaux.
- 3.2. Donner l'expression de  $k_0$  et  $k_2$  en fonction de  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $K_1$ . Déterminer leur valeur numérique, sachant que  $K_1 = 5,4.10^{-3}$ .

### Partie III. Décomposition du pentaoxyde de diazote

On se propose de déterminer la constante cinétique  $k$  d'une réaction d'ordre 1.

La réaction suivante :  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + 1/2 \text{O}_2$  est réalisée vers  $160^\circ\text{C}$  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. La réaction est étudiée dans un récipient de volume constant. À l'instant initial  $t = 0$ , on introduit  $\text{N}_2\text{O}_5$  pur dans l'enceinte, à la concentration  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ . On note  $P_0$  la pression initiale dans l'enceinte.

1. Exprimer la concentration  $[\text{N}_2\text{O}_5]$  en fonction de  $t$ ,  $k$  et  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ , puis la pression partielle  $P_{\text{N}_2\text{O}_5}$  en fonction de  $t$ ,  $k$  et  $P_0$ .

Pratiquement, il est extrêmement difficile de mesurer directement des pressions partielles, alors que la mesure de la pression totale est très facile.

Des mesures manométriques au cours du temps ont fourni le tableau de résultats suivants :

| $t/\text{s}$    | 0   | 600 | 1200 | 2400 | 3600 | 4800 | 6000 | 7200 |
|-----------------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| $P/\text{mmHg}$ | 348 | 478 | 581  | 707  | 784  | 815  | 842  | 855  |

2. Montrer que la pression totale  $P$  en fonction de  $t$ ,  $k$  et  $P_0$  devrait suivre la loi modèle :

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

3. Quelle fonction de la pression  $F(P)$  doit-on porter en fonction de  $t$  pour obtenir une représentation **affine** ? Vérifier que le tableau de valeurs expérimentales ci-dessus est compatible avec cette loi et en déduire la valeur de la constante cinétique  $k$ .

À  $160^\circ\text{C}$ , il faut 37 minutes et 30 secondes pour que  $\frac{2}{3}$  de  $\text{N}_2\text{O}_5$  ait réagi.

4. 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 ?
5. Pour cette réaction, l'énergie d'activation est de  $103 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . À quelle température faudra-t-il réaliser la réaction si on veut que 95% du réactif soit transformé au bout de 30 minutes ?

*Remarque* : le millimètre de mercure (mmHg) est une unité de pression héritée des anciens baromètres à colonnes de mercure. Par définition :  $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg}$