

## Liste des questions ouvertes



		PCSI	MP/PTSI	BCPST
<b>Erreur de flacon ☆</b> .....	55	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>
Est-il possible d'exploiter quantitativement cette manipulation ?				
<b>Le linceul de SPARTACUS ☆</b> .....	58	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>
Expliquer le mobile d'HEIDEGGER (sans calculatrice).				
<b>Lait maternel ☆☆</b> .....	60	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>
Combien de temps pourra-t-elle le conserver au congélateur ?				
<b>Aspirine périmée ☆☆</b> .....	63	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>
Comment procéder pour retrouver l'effet d'un comprimé neuf ?				
<b>Criminologie ☆☆</b> .....	65	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>
Expliciter numériquement les paramètres de la loi d'ARRHENIUS associée à cette transformation.				
<b>Catalase ☆☆</b> .....	67	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>
Estimer la perte de masse de la solution après 5 minutes si la solution de peroxyde est à 35 % ou à 1 mmol/L ?				
<b>Choix industriel ☆☆</b> .....	70	<i>Sup</i>	<b>X</b>	<b>X</b>
Faut-il privilégier un ROPA ou un REP ?				
<b>Datation au carbone 14 ☆</b> .....	74	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>
Quel est l'âge de l'échantillon ?				

		PCSI	MP/PTSI	BCPST
<b>Le suaire de Turin ☆</b> .....	76	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>
Que peut-on conclure de cette datation ?				
<b>Volume sanguin ☆</b> .....	78	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>
Calculer le volume sanguin.				
<b>Datation par racémisation ☆☆☆</b> .....	79	<i>Sup</i>	<b>X</b>	<i>Sup</i>
Quel est l'âge de l'os trouvé dans la région Nduu ?				
<b>Alcoolémie ☆</b> .....	82	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>
Combien de temps doit-il attendre avant de pouvoir conduire ?				
<b>Gravure de DVD-R ☆☆☆</b> .....	83	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>	<i>Sup</i>
Estimer la durée de la gravure d'un DVD.				

# Erreur de flacon

En TP de chimie, Hansel et Gretel doivent réaliser le dosage d'une solution de soude dont la concentration est proche de  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Gretel en prélève 10 mL dans un bécher et Hansel remplit la burette avec la solution d'acide acétique (*a priori* proposée par le protocole). Ils notent le *pH* initial, puis versent 1 mL de burette. Lorsqu'ils veulent lire le *pH*, ils constatent que la valeur du *pH* ne se stabilise pas et diminue de 0,1 unité par minute. Après plusieurs minutes de stupéfaction, Hansel comprend qu'il s'est en fait trompé de flacon, il a pris le flacon contenant de l'acétate d'éthyle à la place de celui contenant l'acide acétique. Au lieu de réaliser le dosage, ils sont en fait en train d'observer la cinétique de la saponification de l'ester (acétate d'éthyle  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ).

**ACÉTATE D'ÉTHYLE pur**  
 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  88,11 g/mol  
 CAS-Nr: 141-78-6  
 densité : 0,9245  
 $T_{\text{éb}}$  : 77,1 °C     $T_{\text{fus}}$  : -83,6 °C  
 Mentions de risque : H225 – H336 – P210  
 Conseils de prudence P261 – P305 – P351 – P338

*Réf. Produit 139*

---

**Est-il possible d'exploiter quantitativement cette manipulation ?**

---

**Données :**

- Acide acétique = acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\mathcal{M} = 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Acétate d'éthyle = éthanoate d'éthyle  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\mathcal{M} = 88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Soude :  $\text{NaOH}$ ,  $\mathcal{M} = 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Réaction d'estérification :  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

### À savoir avant de commencer...

Rappeler la définition des expressions suivantes : vitesse globale, constante de vitesse, ordre global et ordre partiel.

Une réaction du type  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$  admet un ordre si l'expérience montre que la vitesse globale de la réaction (à température constante) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt} = k[A]^a[B]^b[C]^c[D]^d$$

$k$  est appelée *constante de vitesse* de la réaction.

$a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont les ordres partiels par rapport aux composés  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  ; ces derniers n'ont *a priori* aucun lien avec les coefficients stœchiométriques.

Les ordres partiels par rapport aux produits sont souvent nuls.

L'ordre global  $n$  est donné par la somme des ordres partiels :  $n = a + b + c + d$ .

### À savoir avant de commencer...

Quel est le principe (et l'intérêt) de la méthode de dégénérescence de l'ordre ?

La méthode intégrale ne s'applique que pour 1 réactif (ce qui est loin d'être le cas pour toutes les réactions). Dans le cas d'une réaction du type  $\alpha A + \beta B \rightarrow \text{produits}$  qui admet un ordre, la vitesse s'écrit :  $v = k[A]^a[B]^b$ . Si la concentration en  $A$  reste constante au cours du temps, la vitesse s'écrit  $v = k_{app}[B]^b$  (en posant  $k_{app} = k[A]^a$ ). L'ordre de  $A$  n'intervient plus dans la loi de vitesse, on dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif  $A$ . Les méthodes d'intégration précédentes peuvent s'utiliser car seule la concentration de  $B$  varie.

La concentration d'un réactif peut être considérée comme constante si ce dernier est en excès par rapport aux autres.

En effet, pour une réaction totale du type  $A + B \rightarrow \text{produits}$  où  $[A]_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[B]_0 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , en fin de réaction  $[A]_\infty = [A]_0 = 0,99 \approx 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (soit une variation de 1 %) et  $[B]_\infty = 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (soit une variation de 100 %). Ou autre exemple, dans le cas d'un milieu tamponné, la concentration des ions  $H^+$  et  $OH^-$  reste constante, on peut donc leur appliquer la dégénérescence de l'ordre.

**Rq** Le  $pH$  est défini dans l'eau par  $pH = -\log a(H_3O^+) \approx -\log h$  en exprimant la concentration  $[H_3O^+] = h$  en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  puisque pour des solutions suffisamment diluées, l'activité est liée à la concentration par  $a(H_3O^+) = h/c^\ominus$  avec  $c^\ominus = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

De la même façon avec  $[HO^-] = o$ ,  $pOH = -\log o$ .

$pH$  et  $pOH$  sont liés par le produit ionique de l'eau :  $pH + pOH = pK_E$ .

## Indications

- Montrer qu'il est possible d'appliquer la dégénérescence de l'ordre à l'ester.
- Montrer que l'observation expérimentale de décroissance temporelle du  $pH$  conduit à la loi cinétique.

## Réponse

On étudie une réaction dont le bilan peut s'écrire :



La loi de vitesse est alors de la forme

$$v = \frac{d[HO^-]}{dt} = k[\text{ester}]^\alpha [HO^-]^\beta = k_{app}[HO^-]^\beta$$

On vérifie en effet que l'ester est bien en large excès.

- La quantité de soude est  $n_s = CV = 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3} = 10^{-4}$  mol.
- La quantité d'ester est  $n_e = \frac{m}{\mathcal{M}}$  avec une masse molaire  $\mathcal{M} = 88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et une masse  $m = \rho V = 0,9245 \times 1 \approx 0,92 \text{ g}$  ; on trouve alors  $n_e \approx 10^{-2}$  mol donc  $n_e \gg n_s$ .

D'après la cinétique observée le  $pH$  diminue de 0,1 unité par minute donc le  $pOH$  augmente d'autant ( $pH = 14 - pOH$ ), il vient alors

$$pOH = a + bt \Rightarrow -\log [HO^-] = -\frac{\ln [HO^-]}{\ln 10} = a + bt$$

avec une constante  $b = 0,1 \text{ min}^{-1}$ .

En dérivant cette relation, il apparaît  $-\frac{1}{\ln 10} \frac{1}{[HO^-]} \frac{d[HO^-]}{dt} = b$  soit :

$$\boxed{-\frac{d[HO^-]}{dt} = \underbrace{b \ln 10}_{k_{app}} \cdot [HO^-]}$$

On reconnaît une cinétique d'ordre 1 (par identification  $\beta = 1$ ) de constante de vitesse apparente

$$\boxed{k_{app} = b \ln 10 = 0,23 \text{ min}^{-1}}$$

# Le linceul de Spartacus

SPARTACUS était le chef des esclaves révoltés contre Rome en 73 av. J.-C. à Capoue en Italie. Il mourut en 71 av. J.-C.

Un matin de novembre 1897, Leeds Lanner fût retrouvé assassiné à son domicile. Ce célèbre antiquaire avait récemment vendu le linceul de SPARTACUS à TOR HEIDEGGER. L'enquête minutieuse de SHERLOCK HOLMES conclut que HEIDEGGER était le meurtrier. Le point clé de cette enquête résida dans le fait qu'un test chimique démontra la présence de protéines sanguines (principalement de l'hémoglobine) sur le linceul de SPARTACUS.

## Expliquer le mobile d'HEIDEGGER (sans calculatrice).

### Données :

- Concentration d'hémoglobine dans le sang :  $130 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  soit environ  $2^7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- La cinétique de dégradation complète de l'hémoglobine à l'air est d'ordre 1 et son temps de demi-réaction est d'environ 1 an.
- Masse molaire de l'hémoglobine :  $66 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  soit environ  $2^{16} \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Constante d'AVOGADRO : environ  $2^{79} \text{ mol}^{-1}$ .

### À savoir avant de commencer...

Intégrer la loi de vitesse pour une réaction d'ordre 1 de la forme  $Hb \rightarrow \text{produits}$  ( $Hb$  est une abréviation d'hémoglobine). Comment s'exprime le temps de demi-réaction ?

Si l'ordre de la réaction est 1.

$$v = -\frac{d[Hb]}{dt} = k[Hb]^1 \text{ donc : } \frac{d[Hb]}{[Hb]} = -k \cdot dt.$$

En intégrant cette relation entre  $[Hb]_0$  à  $t = 0$  et  $[Hb]$  à  $t$  :

$$\int_{[Hb]_0}^{[Hb]} \frac{d[Hb]}{[Hb]} = -k \cdot \int_0^t dt \text{ c'est-à-dire } \ln [Hb] - \ln [Hb]_0 = -k \cdot t.$$

On retient pour une réaction d'ordre 1 :

$$\ln [Hb] = \ln [Hb]_0 - k \cdot t \Leftrightarrow [Hb] = [Hb]_0 e^{-kt}$$

À  $t = t_{1/2}$ ,  $\ln [Hb] = \ln \left( \frac{[Hb]_0}{2} \right) = \ln [Hb]_0 - k \cdot t_{1/2}$  on trouve alors :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale : cette remarque est très pertinente pour confirmer que l'ordre de la réaction est 1.

### Indications

- Estimer le nombre de molécules d'hémoglobine initialement présentes sur le linceul.
- Déterminer l'évolution temporelle du nombre de molécules (avec l'exponentielle de base 2). En déduire le nombre de molécules restantes au moment du test de HOLMES.

## Réponse

Pour simplifier on suppose que 1 L de sang a coulé sur le linceul (on vérifiera *a posteriori* que même avec 5 L, la conclusion demeure inchangée) ; alors un volume de 1 litre de sang représente  $m = 2^7$  g de protéines soit  $n = m/\mathcal{M} = 2^{-9}$  mol de protéines initialement présentes ou encore  $N_0 = n\mathcal{N}_A = 2^{70}$  molécules !

L'ordre de la réaction de dégradation  $Hb \rightarrow \text{produits}$  est 1 donc  $v = -\frac{d[Hb]}{dt} = k[Hb]^1$  soit après intégration  $[Hb] = [Hb]_0 e^{-kt}$  or le temps  $\tau$  de demi-réaction vaut  $\tau = \ln 2/k$  d'où :

$$[Hb] = [Hb]_0 e^{-\ln 2 \cdot t/\tau} = [Hb]_0 2^{-t/\tau} \quad \text{ou} \quad \boxed{N = N_0 2^{-t/\tau}}$$

avec  $N$  le nombre de molécules à l'instant  $t$ .

Après  $1897 - (-71) = 1968$  années, il reste donc  $N = N_0 2^{-1968} = 2^{-1898} \ll 1$ . Il n'y a donc plus aucune chance de trouver une molécule !

HEIDEGGER a donc été trompé par l'antiquaire, en effet si le linceul avait été d'époque, il n'y aurait plus de protéines sanguines dessus. Et il s'est fait justice. . .

# Lait maternel

Une jeune maman souhaite conserver son lait maternel au congélateur (en dessous de  $-18^{\circ}\text{C}$ ).

## Combien de temps pourra-t-elle le conserver au congélateur ?

### Données :

La notice suivante donne les durées de conservation pour un lait maternel fraîchement exprimé dans un récipient propre et fermé.

Lait maternel	Température ambiante ( $25^{\circ}\text{C}$ )	Réfrigérateur ( $4^{\circ}\text{C}$ )	Freezer ( $-15^{\circ}\text{C}$ )
Fraîchement exprimé	5 heures	2 jours	3 semaines

### À savoir avant de commencer...

Quelle loi permet de préciser l'influence de la température sur la cinétique d'une réaction ? Proposer une méthode de détermination graphique permettant de calculer les grandeurs introduites dans cette loi.

L'effet de la température sur la vitesse de la réaction est donné par la loi d'ARRHENIUS :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

où  $E_A$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est l'énergie d'activation de la réaction, c'est-à-dire la barrière d'énergie que doivent franchir les réactifs pour réaliser la réaction.  $T$  est la température absolue et  $R$  la constante des gaz parfaits.

Dans le cas (général) où  $E_A$  est indépendant de la température cette relation s'intègre pour donner :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad \text{ou} \quad \boxed{k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}}$$