DS6 – correction

Problème 1 Traitement des eaux de piscine

1. La concentration en ozone étant constante, la loi de vitesse devient :

$\boldsymbol{v = k[O_3]^a[S]^b = k_{app}[S]^b}$ **avec** $\boldsymbol{k_{app} = k[O_3]^a}$

2. $v = -\frac{d[S]}{dt} = k_{app}[S] \Longrightarrow \int_{[S]_0}^{[S]} \frac{d[S]}{[S]} = -k_{app}\int_0^t dt \Longrightarrow ln\left(\frac{[S]}{[S]_0}\right) = -k_{app}t$

$\Longrightarrow \boldsymbol{[S] = [S]_0 \times exp(-k_{app}t)}$ **avec** $\boldsymbol{k_{app} = k[O_3]^a}$

3. Le tracé de $ln\left(\frac{[S]}{[S]_0}\right)$ en fonction du temps t donne des points s'alignant suivant une droite passant par l'origine comme le prévoit l'étude théorique en supposant un ordre partiel 1 par rapport au substrat. Les points expérimentaux sont répartis aléatoirement autour de la droite modèle comme le montre la valeur des résidus (par ailleurs le coefficient de corrélation est très proche de 1 : 0,9991). Ces résultats valide donc l'ordre 1.

La constante de vitesse apparente correspond à l'opposé de la pente de la droite modèle : $\boldsymbol{k_{app}} = 0{,}0728\ \boldsymbol{min^{-1}}$

4. A $t = t_{1/2}$, $[S](t = t_{1/2}) = \frac{[S]_0}{2} \Longrightarrow [S]_0 \times exp(-k_{app}t_{1/2}) = \frac{[S]_0}{2} \Longrightarrow -k_{app}t_{1/2} = -ln2 \Longrightarrow \boldsymbol{t_{1/2}} = \frac{\boldsymbol{ln2}}{\boldsymbol{k_{app}}}$

AN : $\boldsymbol{t_{1/2}} = 9{,}52\ \boldsymbol{min}$

5. $t_{3/4}$ correspond au temps pour lequel : $[S](t = t_{3/4}) = \frac{[S]_0}{4} = 0{,}25\ mmol \cdot L^{-1}$

Graphiquement on estime : $t_{3/4}(ozone) \sim 20\ min$; $t_{3/4}(UV) \sim 180 - 200\ min$; $t_{3/4}(Fenton) \sim 0 - 5\ min$

Le procédé le moins coûteux est celui avec l'ozone : il est 2,4 fois moins cher que le procédé Fenton. Mais il est par contre plus de 4 fois plus lent que le procédé Fenton. En tenant compte à la fois des deux critères, le procédé Fenton semble donc le plus efficace. Le moins efficace des trois procédés est la méthode UV.

6. AEQS applicable aux IR formés lentement et consommés rapidement : après une courte période d'induction, on a dans ce cas : $\frac{\mathrm{d[IR]}}{\mathrm{dt}} \approx 0$

$-\frac{\mathrm{d[HO\bullet]}}{\mathrm{dt}} = 0 = v_1 - v_3 - v_4 - v_5$

$\Longrightarrow k_1[Fe^{2+}][H_2O_2] - k_3[S][\mathrm{HO\bullet}] - k_4[H_2O_2][\mathrm{HO\bullet}] - k_5[Fe^{2+}][\mathrm{HO\bullet}] = 0$

$\Longrightarrow \boldsymbol{[HO\bullet]} = \frac{\boldsymbol{k_1[Fe^{2+}][H_2O_2]}}{\boldsymbol{k_3[S] + k_4[H_2O_2] + k_5[Fe^{2+}]}}$

7. $-\frac{d[S]}{dt} = v_2 + v_3 = k_2[\mathrm{S}][\mathrm{H_2O_2}] + k_3[S][\mathrm{HO}\bullet] \Longrightarrow -\boldsymbol{\frac{d[S]}{dt}} = \boldsymbol{k_2[\mathrm{S}][\mathrm{H_2O_2}]} + \frac{\boldsymbol{k_1k_3[Fe^{2+}][H_2O_2][S]}}{\boldsymbol{k_3[S]+k_4[H_2O_2]+k_5[Fe^{2+}]}}$

8. La représentation graphique de $\mathrm{A_0}$ en fonction de $[\mathrm{S}]_0$ donne une droite. D'après l'expression $\mathrm{A_0} = [\mathrm{S}]_0\left(\frac{k_3+\frac{k_4}{\mathrm{R}}}{k_1k_3[\mathrm{Fe^{2+}}]_0}\right) + \frac{k_5}{k_1k_3}$, on peut alors identifier le coefficient directeur de la droite : $a = \frac{k_3+\frac{k_4}{\mathrm{R}}}{k_1k_3[\mathrm{Fe^{2+}}]_0}$ et son ordonnée à l'origine : $b = \frac{k_5}{k_1k_3}$.

$b = \frac{k_5}{k_1k_3} \Longrightarrow \boldsymbol{k_1} = \boldsymbol{\frac{k_5}{\mathrm{b}k_3}}$

$a = \frac{k_3+\frac{k_4}{\mathrm{R}}}{k_1k_3[\mathrm{Fe^{2+}}]_0} = \frac{k_3+\frac{k_4}{\mathrm{R}}}{\frac{k_5}{\mathrm{b}k_3}k_3[\mathrm{Fe^{2+}}]_0} = \frac{k_3+\frac{k_4}{\mathrm{R}}}{\frac{k_5}{\mathrm{b}}[\mathrm{Fe^{2+}}]_0} \Longrightarrow \boldsymbol{k_3 = a\frac{k_5}{\mathrm{b}}[\mathrm{Fe^{2+}}]_0 - \frac{k_4}{\mathrm{R}}}$

AN : $\boldsymbol{k_3} = 1{,}07 \times 10^6\ \boldsymbol{m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$ $\boldsymbol{k_1} = 2{,}76 \times 10^{-3}\ \boldsymbol{m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$

9. $k_3 \gg k_2$: l'oxydation du substrat S est beaucoup plus rapide avec le radical $\mathrm{HO}\bullet$ qu'avec H_2O_2. Les ions Fe^{2+} qui ont servi à former ce radical à partir de H_2O_2 (étape 1) jouent donc bien le rôle de catalyseur.

10. Le radical $HO^\bullet$ est formé par l'étape 1 puis consommé par les étapes 3, 4 et 5. Or $k_1 \ll k_3, k_4, k_5$. On peut donc penser que l'approximation des états quasi-stationnaires appliquée au radical $HO^\bullet$ est valide.

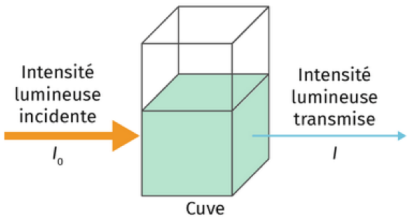
11. Ligne 33 : y = y + h*F(y,t)
Ligne 34 : t = t + h

12. La figure 4 montre qu'il y a une adéquation correcte entre le modèle proposé et les points expérimentaux. Cette adéquation semble meilleure aux temps courts. Malgré tout on peut supposer que la modélisation proposée de la dégradation du substrat par la réaction de Fenton n'est pas tout à fait correcte ou incomplète.

Problème 2 : molécules fluorescentes

13. L'énergie d'un photon est donnée par la relation de Planck Einstein : $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$.
Plus la longueur d'onde du photon absorbée est grande, plus l'énergie du photon est faible.
Ainsi **la forme neutre absorbe à $\boldsymbol{\lambda_1 = 400\ nm}$ et forme anionique absorbe à $\boldsymbol{\lambda_2 = 480\ nm}$.**

14. Un spectrophotomètre mesure l'intensité transmise I par une solution éclairée par une lumière monochromatique d'intensité I_0. Ainsi, $\boldsymbol{A = \log(I_0/I)}$.



15. Le lycopène, comme GFPc anionique, absorbe à 480 nm. Elle apparaît rouge donc absorbe la couleur complémentaire : **le bleu-vert.**
Les flavones, comme GFPc neutre, absorbe à 400 nm. Elles apparaissent jaunes donc absorbent la couleur complémentaire : **le violet**.

16. AEQS à l'intermédiaire réactionnel M^* : $\frac{d[M^*]}{dt} = I_{abs} - I_f - I_{nr} \approx 0$
La loi de Van't Hoff donne : $I_{abs} = k_f[M^*] + k_{nr}[M^*]$
Ainsi : $\boldsymbol{[M^*] = \frac{I_{abs}}{k_f + k_{nr}}}$

17. $\phi_f = \frac{I_f}{I_{abs}} = \frac{k_f\,[M^*]}{I_{abs}} = \boldsymbol{\frac{k_f}{k_f + k_{nr}}}$

18. Lors du phénomène de fluorescence, il y a transfert d'énergie au solvant sous forme non radiative (désexcitation non radiative) : $E_{photon\ abs} > E_{photon\ fluo}$ donc $\boldsymbol{\lambda_{fluo} > \lambda_{abs}}$.
C'est le déplacement de Stockes.

19. $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

AN :

$E_{neutre} = h\nu = \frac{hc}{\lambda_3} = \frac{6{,}62\times10^{-34}\times3{,}00\times10^{8}}{460\times10^{-9}} = 4{,}31\times10^{-19}J$ soit **260 kJ·mol^{-1}**

$E_{anionique} = h\nu = \frac{hc}{\lambda_4} = \frac{6{,}62\times10^{-34}\times3{,}00\times10^{8}}{510\times10^{-9}} = 3{,}90\times10^{-19}J$ soit **234 kJ·mol^{-1}**

20. On suppose que l'étape d'absorption est instantanée et crée un stock de A^{-*} dont on étudie le déclin. L'AEQS n'est pas applicable ici.

$$\frac{d[A^{-*}]}{dt} = -I_f - I_{nr} = -k_f[A^{-*}] - k_{nr}[A^{-*}]$$

$$\frac{d[A^{-*}]}{dt} + (k_f + k_{nr})[A^{-*}] = 0$$

$$\boldsymbol{\frac{d[A^{-*}]}{dt} + \frac{[A^{-*}]}{\tau} = 0}$$

avec $\boldsymbol{\tau = \frac{1}{k_f + k_{nr}}}$.

21. La résolution de l'équation différentielle donne : $[A^{-*}]=[A^{-*}]_0 e^{-t/\tau}$

Or $I_f = k_f[A^{-*}]$ donc $\boldsymbol{I_f = k_f[A^{-*}]_0 e^{-t/\tau} = I_{f,0}\, e^{-t/\tau}}$
On trace la tangente à l'origine à la courbe $I_f = f(t)$. **L'intersection avec l'axe des abscisses donne $\boldsymbol{\tau}$**.

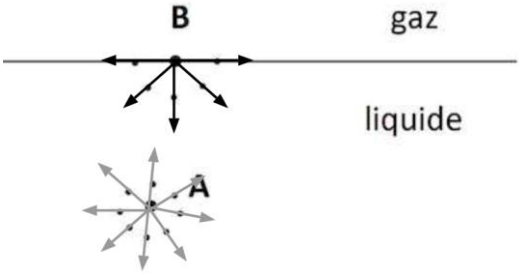
22. On a établi : $\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{nr}}$ et $\tau = \frac{1}{k_f + k_{nr}}$.
Il vient : $k_f = \frac{\phi_f}{\tau}$ et $k_{nr} = \frac{1}{\tau} - k_f = \frac{1-\phi_f}{\tau}$

AN : $k_f = \frac{0{,}83}{3{,}2\times10^{-9}} = 2{,}8 \times 10^8\ s^{-1}$ et $k_{nr} = \frac{1-0{,}83}{3{,}2\times10^{-9}} = 5{,}7 \times 10^7\ s^{-1}$
Le déclin de **fluorescence est plus rapide**.

Problème 3 : tension superficielle

23. Interactions de **Van der Waals** : elles sont **attractives**.

24. La tension superficielle est liée au **défaut d'interaction de Van der Waals à la surface**. Ainsi, le liquide a tendance à minimiser la surface de son interface avec le gaz.



25. $dE_p = \gamma dS$. Par analyse dimensionnelle, $\boldsymbol{\gamma}$ **s'exprime en J·m^{-2}** ou **N·m^{-1}**, en **SI** : **kg·s^{-2}**

26. Le liquide étant incompressible, le volume se conserve : $2 \times \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi R'^3$
Donc $R' = 2^{1/3}R$
$S' = 4\pi R'^2 = 2^{2/3} \times 4\pi R^2$ et $S = 2 \times 4\pi R^2$: il vient $\boldsymbol{S' < S}$.
Or $dE_p = \gamma dS$, le système minimise son énergie lorsqu'il minimise la surface de son interface.
La coalescence est donc favorisée.

27. $\Delta P = P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{R}$
AN : $\Delta P = \frac{2\times 73\times 10^{-3}}{50\times 10^{-6}} = \boldsymbol{2900\ Pa}$

28. Bulle intérieure : $P_i - P_{eau} = \frac{2\gamma_s}{R_i}$
Bulle extérieure : $P_{eau} - P_e = \frac{2\gamma_s}{R_e}$
En prenant $R_i = R_e = R$, il vient : $\boldsymbol{P_i - P_e = \frac{4\gamma_s}{R}}$

AN = $P_i - P_e = \frac{4\times 25\times 10^{-3}}{100\times 10^{-6}} = \boldsymbol{1\,000\ Pa}$