

Td cinétique révisions TSI1 corrigé

Exercice n°1 : Accident nucléaire (exercice difficile ***)

En rouge données supplémentaires nécessaires

Le strontium 90 (^{90}Sr) est l'isotope du strontium dont le noyau est constitué de 52 neutrons. Il se transforme en yttrium 90 ($Z=39$) par désintégration β^- (émission d'un électron) selon une réaction d'ordre 1 avec une demi-vie de 30 ans.

C'est un sous-produit de fission nucléaire que l'on trouve dans les retombées radioactives et qui présente de sérieux problèmes de santé du fait de son absorption par l'organisme où il se substitue au calcium des os, ce qui empêche son élimination.

La catastrophe nucléaire de Tchernobyl en 1986 a contaminé de très vastes zones au ^{90}Sr : environ 8 000 TBq de ^{90}Sr ont été rejetés dans l'atmosphère.

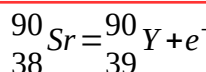
1 Bq correspond à une désintégration par seconde.

1. Écrire l'équation de désintégration associée.

- Rappel :**

Les noyaux ont Z protons (numéro atomique) et $A-Z$ neutrons
(A , nombre de masse, nombre de nucléons (neutrons + protons))

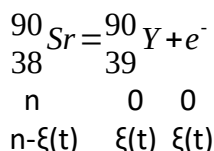
- Equation**



Le noyau de Strontium radioactif a 38 protons donc une charge de $+38e$

Le noyau d'Yttrium a 39 protons donc une charge de $+39e$

2. A combien peut-on estimer le nombre de désintégration par seconde (appelée activité) dû à cet accident en 2016 ?



Avec N_a , nombre d'Avogadro et N nombre d'électrons émis à t (=nombre de désintégrations à t)

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{N_a} \frac{dN}{dt}$$

- Expression de la vitesse volumique de réaction de $v(t)$**

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad V \text{ volume de l'atmosphère au-dessus de la zone infectée}$$

$$\text{Avec } [{}^{90}\text{Sr}] = \frac{1}{V} (n - \xi(t)) \quad v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{-d[{}^{90}\text{Sr}]}{dt}$$

$$\text{Cinétique d'ordre 1 : } v = k[{}^{90}\text{Sr}] \text{ soit } \frac{-d[{}^{90}\text{Sr}]}{dt} = k[{}^{90}\text{Sr}] \Leftrightarrow \frac{d[{}^{90}\text{Sr}]}{dt} + k[{}^{90}\text{Sr}] = 0$$

$$\text{Solution } [{}^{90}\text{Sr}] = [{}^{90}\text{Sr}]_0 \cdot \exp(-kt) \text{ soit } v = k[{}^{90}\text{Sr}]_0 \cdot \exp(-kt) \Leftrightarrow v = v_0 \cdot \exp(-kt)$$

- Expression du nombre de désintégrations par seconde à t

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad \text{et} \quad \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{N_a} \frac{dN}{dt}$$

$$\frac{dN}{dt} = (V * N_a) * v = (V * N_a) * v_0 \exp(-kt) = \frac{dN}{dt}(0) * \exp(-kt)$$

- Nombre de désintégrations en 2016 soit 30 ans après l'accident(1986)

Avec $t_{1/2} = 30$ ans , correspond à $\frac{dN}{dt}(30 \text{ ans}) = \frac{1}{2} \frac{dN}{dt}(0)$

A.N. $\frac{dN}{dt}(0) = 8000 \text{ TBq}$ donc $\frac{dN}{dt}(30 \text{ ans}) = 4000 \text{ TBq}$

3. Au bout de combien de temps l'activité sera-t-elle égale à celle du corps humain, c'est-à-dire 8000 Bq ?

- Expression de t_{8000}

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dt}(0) * \exp(-kt) \quad t_{8000} \text{ solution de} \quad 8000 = 8000 \cdot 10^{12} * \exp(-kt_{8000})$$

soit $10^{-12} * \exp(-kt_{8000}) \Leftrightarrow t_{8000} = \frac{1}{k} \ln(10^{12})$

- Détermination de k

$$\frac{\ln 2}{k} = t_{1/2} \quad \text{pour une cinétique d'ordre 1 donc} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

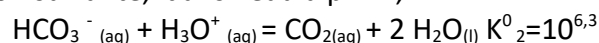
$$t_{8000} = \frac{1}{k} \ln(10^{12}) = k = t_{1/2} \frac{\ln 10^{12}}{\ln 2} \quad \text{AN } t_{8000} = 1,1 \cdot 10^3 \text{ ans} = 1000 \text{ ans} !!$$

Exercice n°2 : Régulation du pH bucco-dentaire

On considère que, pour un milieu salivaire normal, le pH doit être voisin de 7,2: il est donc important que le pH de la salive puisse être régulé de manière efficace.

La partie suivante est consacrée à l'étude de cette régulation. La dégradation des débris alimentaires, par les bactéries présentes dans la salive, produit des ions H_3O^+ ; de même, de nombreuses boissons gazeuses (sodas, jus de fruits...) sont relativement acides. Pour neutraliser très rapidement cette acidité, les glandes salivaires libèrent des ions HCO_3^- dans la salive (jusqu'à $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Il se produit alors la réaction suivante, dans l'eau à pH=7,2:



On suppose que la réaction directe est un processus élémentaire

$$v = k[\text{HCO}_3^- (\text{aq})][\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})] (\text{admis})$$

Sa constante cinétique est $k = 7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$

On suppose qu'à pH= 7,2 , on peut négliger la réaction inverse.

1- Ecrire la loi de vitesse de la réaction. Expliquer pourquoi elle est d'ordre 1 dans les conditions expérimentales considérées.

$$v = k[\text{HCO}_3^-]_{\text{(aq)}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{(aq)}} = \frac{-d\text{HCO}_3^-}{dt}$$

$$\text{Avec pH fixé à } 7,2, [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{(aq)}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7,2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$v = k_{\text{app}}[\text{HCO}_3^-]_{\text{(aq)}} = \frac{-d\text{HCO}_3^-}{dt} \text{ avec } k_{\text{app}} = k [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{(aq)}}$$

Le pH étant fixé, la vitesse de réaction est d'ordre 1 vu l'expression ci-dessus

2-Evaluer le temps de demi-réaction vis-à-vis de HCO_3^- dans une solution aqueuse dont le pH est fixé à 7,2.

Cinétique d'ordre 1 : $[\text{HCO}_3^-]_{\text{(aq)}}(t)$ solution de $\frac{d\text{HCO}_3^-}{dt} + k_{\text{app}}[\text{HCO}_3^-]_{\text{(aq)}} = 0$ soit

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{(aq)}}(t) = [\text{HCO}_3^-]_{\text{(aq)}}(0) \exp(-k_{\text{app}}t)$$

Temps de demi -réaction solution de : $[\text{HCO}_3^-]_{\text{(aq)}}(t_{1/2}) = [\text{HCO}_3^-]_{\text{(aq)}}(0) / 2$

$$1/2 = \exp(-k_{\text{app}}t_{1/2}) \text{ soit } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{app}}} \text{ A.N. } t_{1/2} = 16 \text{ s}$$

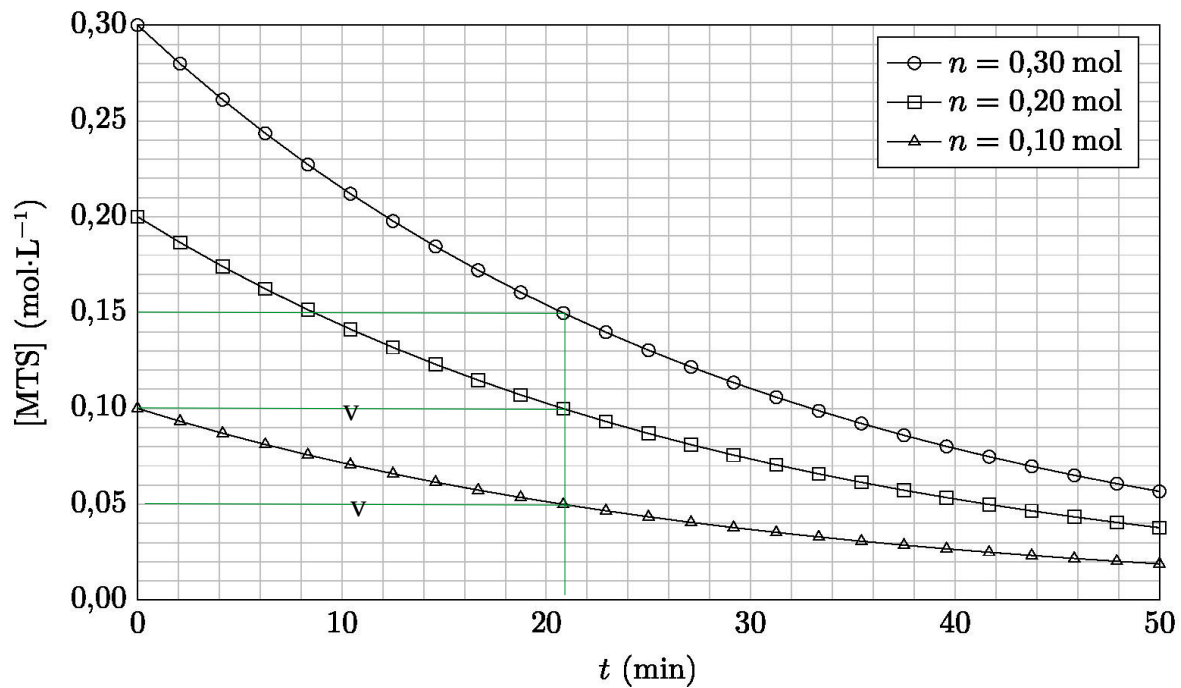
Quelle conclusion en tirez-vous quant à la régulation du pH salivaire ? Trop longue

En fait, la salive contient une enzyme, l'anhydrase carbonique VI, qui augmente considérablement les vitesses des réactions directe et inverse , on peut alors considérer que dans la salive, ces deux réactions sont quasi-instantanées et que l'équilibre thermodynamique est établi à tout moment pour la réaction .

Exercice n°3 : Réaction de formation de carbure de silicium SiC(matériau constitutif des miroirs optiques de haute performance)

L'équation-bilan globale de réaction s'écrit : $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC} + \dots$

On considère maintenant une enceinte vide, de volume constant, thermostatée à la température $T_1=1200\text{K}$,sous pression réduite, dans laquelle, à la date , $t=0$ introduit une quantité n moles de MTS. Pour cette température, la réaction de formation de carbure de silicium peut être considérée comme totale. La figure 2 représente l'évolution de la concentration de MTS dans l'enceinte, pour différentes quantités n introduites, au cours du temps.



1) Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour chacune de ces trois expériences. Que peut-on en déduire concernant l'ordre par rapport au MTS ? $t_{1/2} = 21 \text{ min}$

2) On notera k la constante de vitesse de la réaction. Quelle est l'équation différentielle vérifiée par la concentration en MTS ? $\frac{[MTS]}{dt} + k[MTS] = 0$

3) Exprimer la concentration en MTS dans l'enceinte au cours du temps, en fonction de la concentration initiale, $[MTS]_0$ du temps et de la constante de vitesse k . $[MTS] = [MTS]_0 \cdot \exp(-kt)$

4) Une augmentation de la température de 100 K pour atteindre $T_2 = 1300 \text{ K}$ entraîne une diminution du temps de demi-réaction d'un facteur 20. La constante de vitesse est fonction de la température T selon la loi dite d'Arrhénius $k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ A (de même dimension que k) et E_a énergie d'activation exprimée en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sont des constantes.

En déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction.

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

$$\frac{t_{1/2}(1300 \text{ K})}{t_{1/2}(1200 \text{ K})} = \frac{k(1200 \text{ K})}{k(1300 \text{ K})} = \exp \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{1200} - \frac{1}{1300} \right)$$

Soit

$$\frac{1}{20} = \exp \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{1200} - \frac{1}{1300} \right)$$

$$E_a = R \ln 20 \left(\frac{1}{1200} - \frac{1}{1300} \right)^{-1} \quad \text{A.N. } E_a = 388 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$