

Devoir Surveillé n° 2 le jeudi 23 novembre 2017

Durée du devoir : 2 heures

L'utilisation de la calculatrice n'est pas autorisée

- ☐ Les différents exercices (5 exercices; 9 pages de sujet) sont indépendants; ils peuvent être traités dans un ordre quelconque.
- ☐ Rendez des copies propres, lisibles, et dans lesquelles les numéros des questions seront bien reportés.
- ☐ Un résultat qui ne sera pas entouré ou souligné sera ignoré par le correcteur...
- ☐ <u>Il n'est pas nécessaire de tout traiter pour rendre une bonne copie</u>



Exercice 1 20 min

Le Ruthénium, origine : « Ruthenia » (Russie).

Toute la presse en parle : un nuage radioactif en provenance de Russie a bien été détecté en France, après avoir survolé toute l'Europe. L'agence russe de météorologie Rosguidromet a reconnu ce lundi 20 novembre 2017 qu'une concentration « extrêmement élevée » de **ruthénium-106** avait été détectée fin septembre dans plusieurs régions de Russie.

Selon Rosguidromet, la concentration la plus élevée a été enregistrée par la station d'Arguaïach, un village du sud de l'Oural situé à 30 kilomètres du complexe nucléaire Maïak, touché par un des pires accidents nucléaires de l'histoire en 1957 et servant aujourd'hui de site de retraitement de combustible nucléaire usé.

« Le radio-isotope Ru-106 a été détecté par les stations d'observation d'Arguaïach et de Novogorny entre le 25 septembre et le 1er octobre », précise l'agence russe dans un communiqué.

Le ruthénium, de symbole chimique Ru, fut vraisemblablement isolé une première fois en 1808 par un chimiste polonais, J. Sniadecki, à partir d'un minerai de platine mais ses travaux ne furent pas attestés et il renonça aux droits sur sa découverte.

En 1828, G. Osann pensa avoir décelé la présence de trois nouveaux métaux dont le ruthénium (nom proposé par Osann) dans les résidus insolubles d'un minerai de platine dissous dans l'eau régale.

C'est uniquement en 1844 que le ruthénium métallique est obtenu pour la première fois à l'état pur par K. Klaus (il parvint à isoler six grammes de métal).

Le ruthénium tire son nom du latin « Ruthenia », qui signifie « Russie », pays de naissance de Klaus.

Le ruthénium (symbole Ru) a pour numéro atomique Z = 44. Il existe de nombreux isotopes naturels du ruthénium, dont un de masse molaire 101,904 g.mol⁻¹ (31,6 %), et un autre de masse molaire 103,905 g.mol⁻¹ (18,7 %).

- 1) Il y a 130 ans aujourd'hui, le 23 novembre 1887, naissait Henri Moseley. C'est grâce à ses travaux que le numéro atomique Z est devenu le critère de classement des éléments chimiques dans la classification périodique. Quelle est la définition du numéro atomique Z?
- 2) Donner la composition des noyaux de ces deux isotopes cités du ruthénium. Qu'est-ce qui les différencie ?

La configuration électronique de l'atome de ruthénium dans son état fondamental est :

 $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^{10}\,\,4p^6\,5s^1\,3d^7$

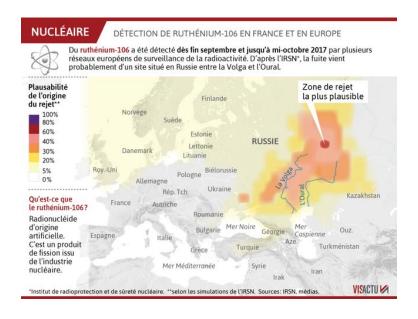
Cette configuration n'obéit pas à la règle de Klechkowski, il y a une anomalie.

- 3) Sachant que les sous-couches sont ici écrites dans l'ordre dans lequel elles sont remplies lorsque la règle de Klechkowski est suivie, quelle serait donc la configuration attendue pour l'atome de ruthénium dans son état fondamental?
- 4) La sous-couche 3d contient 7 électrons. Détailler le remplissage des orbitales atomiques (ou cas quantiques) de cette sous-couche, occupée par 7 électrons. Nommez la règle que vous utilisez (sans l'énoncer).
- 5) Indiquer la valeur de tous les quatruplets de nombres quantiques possibles pour l'électron 5s¹ .Vous nommerez les nombres quantiques.

L'isotope radioactif détecté ces jours-ci est l'isotope 106 Ru. Cet isotope est un émetteur β -d'électrons $_{1}^{0}e$. Ce n'est pas un isotope naturel de l'élément Ruthénium.

	7	8	9	10	
	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	
m	TC technetium	44 Ru ruthenium	45 Rh rhodium	46 Pd palladium	
	75 Re rhenium	76 Os osmium	77 Ir iridium	78 Pt platinum	

6) En vous aidant de ce petit extrait de la classification périodique, écrire l'équation de réaction modélisant la transformation nucléaire de l'isotope ¹⁰⁶Ru.



Exercice 2 30 min

Décomposition de l'ozone

L'air atmosphérique est un mélange de gaz dont les constituants essentiels sont le diazote et le dioxygène. À ces deux constituants s'ajoutent en quantités variables, mais faibles, d'autres gaz dont l'ozone O_3 . Cet ozone forme une fine couche protectrice permettant de filtrer des rayonnements nocifs arrivant sur Terre.

Le but de cette partie est d'étudier le mécanisme de la décomposition de l'ozone,.

1) Tout d'abord, donner la structure électronique fondamentale de l'atome d'oxygène ¹⁶80 dans son état fondamental. Détailler le remplissage de la dernière sous-couche.

L'ozone est thermodynamiquement instable par rapport au dioxygène. Il peut se décomposer, en l'absence de catalyseur, suivant la réaction très lente :

$$2 O_{3(g)} \xrightarrow{k} 3 O_{2(g)}$$

pour laquelle on peut proposer le mécanisme suivant :

$$O_3 \xrightarrow[k_{-1}]{k_1} O_2 + \ddot{O}$$

$$O_3 + \ddot{O} \xrightarrow{k_2} 2 O_2$$

 $\ddot{\mathrm{O}}$ désigne un atome d'oxygène portant 2 électrons non appariés. C'est un intermédiaire réactionnel instable.

2) Rappeler la définition d'un intermédiaire réactionnel.

La vitesse *v* de la réaction est définie par :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt}$$

- 3) Déterminer la loi de vitesse de la réaction précédente en fonction de [O₃], [O₂] et des constantes de vitesse. On appliquera pour cela le principe de Bodenstein, ou des états quasi- stationnaires.
- 4) La réaction admet-elle un ordre courant?
- 5) On dit que le dioxygène joue le rôle d'inhibiteur de cette réaction. Justifier cette affirmation.

Exercice 3 30 min

Oxydation du \(\beta\)-carotène

Le β -carotène est un terpène qui se trouve dans certains fruits et végétaux comme la carotte, mais aussi dans le poivron, les épinards, les abricots, etc... Le taux record est détenu par la spiruline, une algue verte riche en protéines, qui contient 10 à 15 fois plus de β -carotène que la carotte.

La molécule de β -carotène, de formule $C_{40}H_{56}$ est une chaine constituée de huit unités isopréniques , avec une série de onze doubles liaisons conjuguées. Elle peut absorber une lumière bleu-indigo et donc apparaître orange comme dans la carotte.

 β -carotène

Mécanisme d'oxydation du β-carotène

L'une des propriétés du β -carotène est son pouvoir anti-oxydant. Il est capable de consommer le dioxygène et de prévenir la formation de radicaux libres. L'accumulation des radicaux libres dans le corps est connue pour être une source du vieillissement et peut contribuer à la formation de cancer. Plusieurs études se sont intéressées à la cinétique d'oxydation du β -carotène par le dioxygène.

L'un des mécanismes proposé est le suivant, AH représente le β-carotène

$$AH + O_2 \xrightarrow{k_1} A^{\bullet} + {}^{\bullet}O_2H \tag{1}$$

$$A^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{k_2} AO_2^{\bullet}$$
 (2)

$$AH + AO_2^{\bullet} \xrightarrow{k_3} AOOH + A^{\bullet}$$
 (3)

$$2 \text{ AO}_2^{\bullet} \xrightarrow{k_4} \text{ produits stables}$$
 (4)

Le bilan de la réaction peut être modélisé par la réaction :

$$\mathsf{AH} \; + \; \mathsf{O}_2 \quad \xrightarrow{\quad k_3 \quad} \; \mathsf{AOOH}$$

On considère que la vitesse de la réaction v est la vitesse de formation de AOOH :

$$v = \frac{d[AOOH]}{dt}$$

- 1) En quoi consiste l'approximation des états quasi-stationnaires ? En l'appliquant aux intermédiaires radicalaires $A \bullet$ et $AO_2 \bullet$, déterminer l'expression de la vitesse de la réaction.
- 2) La vitesse déterminée admet-elle un ordre ? Si oui, lequel. Préciser, s'il y a lieu, l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs.
- 3) La constante de vitesse de la réaction peut s'exprimer en fonction des constantes des actes élémentaires. Donner l'expression de k, constante de vitesse de la réaction globale, en fonction de k_1 , k_2 , k_3 et k_4 (toutes les constantes sont .
- 4) En supposant que chaque constante de vitesse suit une loi d'Arrhénius, déterminer l'énergie d'activation molaire de la réaction globale à partir des données du tableau suivant :

	Facteur préexponentiel (mol ⁻¹ .L.s ⁻¹)	Énergie d'activation (kJ.mol ⁻¹)
k ₁	8.1013	200
k_2	5.10^4	70
k ₃	7.10^{5}	30
k_4	20	20

Exercice 4 20 min

Extraction de la caféine

Données:

Solvant	dichlorométhane à 25°C	eau à 25 °C	eau à 65 °C
Solubilité de la caféine (g.L ⁻¹)	142	22	455

Le dichlorométhane a pour densité d=1,30 et se trouve à l'état liquide dans les conditions de l'expérience. Le dichlorométhane n'est pas miscible à l'eau.

Le point de fusion de la caféine sous 1 bar est de 235 °C.

Extraction de la caféine

La caféine se trouve dans le café, dont elle est la principale responsable de l'effet excitant, mais il est également possible de l'extraire du thé, du guarana (plante originaire d'Amazonie, l'espèce la plus riche en caféine connue), du cacao ou encore de la noix de kola.

Le thé contient de la caféine, mais aussi d'autres substances comme des sucres, des pigments, des graisses... On se propose d'extraire la caféine de feuilles de thé.

L'extraction de la caféine se fait en trois étapes :

Étape l :

- dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on introduit 5,0 g de feuilles de thé broyées et de l'eau distillée. Le chauffage et l'agitation durent 2 heures.

Étape 2 :

- la phase aqueuse précédente est refroidie puis on réalise une double extraction avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont regroupées, puis l'ensemble est mélangé à du sulfate de magnésium anhydre et enfin filtré.

Étape 3 :

- après évaporation du solvant, on obtient 102 mg d'une poudre blanche.

A. Étude de l'étape 1

Elle n'est pas étudiée dans ce devoir

B. Étude de l'étape 2

- 1) Quel appareil de verrerie utilise-t-on lors d'une extraction?
- 2) Schématiser le dispositif en indiquant la position des phases aqueuse et organique. Quel test simple permet de s'assurer des positions relatives des phases?
- 3) Dans quelle phase se trouve la quasi-totalité de la caféine extraite ? Justifier votre réponse.
- 4) Pourquoi vaut-il mieux faire une double extraction en ajoutant à chaque fois un volume *V* de solvant plutôt que de faire une simple extraction avec un volume 2*V* de solvant ?
- 5) Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ? Quand remarque-t-on que l'on en a ajouté assez ?

C. Étude de l'étape 3

- 6) Avec quel appareil évapore-t-on le solvant?
- 7) Expliquer en dix lignes au maximum le principe de fonctionnement de cet appareil.
- 8) Pour caractériser un solide, il est possible de prendre son point de fusion. Avec quel appareil cela se réalise-t-il? On mesure une température de fusion de 225 °C. Que peut-on en conclure?

Exercice 5 20 min

Optimisation de la taille d'un réacteur

Un des objectifs du génie des procédés est la recherche des conditions optimales d'utilisation des réacteurs. Par exemple, on peut chercher à déterminer la taille que doit avoir un réacteur, ou bien le débit nécessaire, afin d'atteindre un certain taux de conversion.

Optimisation de la taille d'un réacteur

Une enzyme E catalyse la fermentation d'un substrat A pour produire un composé B. Cette transformation est modélisée par l'équation : $A \rightarrow B$.

On considère un Réacteur Parfaitement Agité Continu dont le flux volumique d'entrée est caractérisé par un débit $\mathbf{Q}=\mathbf{25}\ \mathbf{L.min^{-1}}$ et une concentration en réactif $\mathbf{C}_{A,e}=\mathbf{2,0}$ $\mathbf{mol.L^{-1}}$. On travaille en régime permanent. La cinétique de la fermentation $\mathbf{A}\to\mathbf{B}$ n'admet pas d'ordre et la vitesse volumique de disparition de A (notée $\mathbf{r}_{d,A}$; r pour rate) en $\mathbf{mol.L^{-1}.min^{-1}}$ s'exprime par la relation suivante :

$$r_{d,A} = \frac{0, 1. C_A}{1 + 0, 5. C_A}$$

CA étant la concentration de A à la sortie du réacteur.

Déterminer le volume du RPAC nécessaire pour que le taux de conversion du réactif A soit de 95%. Déterminer alors le temps de passage. *Comme la calculatrice n'est pas autorisée, vous ferez les approximations permettant donc de calculer approximativement le volume V.*

Fin du devoir