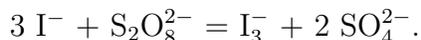


Le sujet comporte 21 questions pour un total de 48 points. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

I) Oxydation des ions iodures par les ions peroxydisulfates [CCP MP 2006]

Dans un bécher thermostaté à une température de 28,8 °C, un expérimentateur mélange une solution de peroxydisulfate ($S_2O_8^{2-}$) de sodium avec une solution d'iodure (I^-) de potassium tout en déclenchant le chronomètre. Il se produit une réaction d'oxydation totale conduisant à la formation de I_3^- dont l'équation bilan est donnée ci-dessous :



Pour cette première expérience, la concentration initiale en iodure est $[I^-] = 200$ mmol/L et la concentration initiale en peroxydisulfate est égale à $[S_2O_8^{2-}] = C_0 = 2,24$ mmol/L. L'expérimentateur effectue des prélèvements afin de suivre la concentration $x = [I_3^-]$, exprimée en mmol/L, au cours du temps. Les résultats obtenus sont représentés par les figures 1, 2 et 3.

1. En appelant α l'ordre par rapport à l'iodure, β l'ordre par rapport au peroxydisulfate et k la constante de vitesse, donner l'expression de la vitesse v de la réaction. (2)

2. Compte tenu des conditions initiales, donner une expression simplifiée de cette vitesse de réaction. On notera k_{app} la constante de vitesse apparente de cette première expérience. (2)

3. Ecrire le tableau d'avancement (en concentrations) de la réaction. (2)

4. Exprimer la vitesse v de réaction en fonction de la concentration en ions I_3^- . (1)

5. Déduire des questions précédentes l'équation différentielle à laquelle satisfait la fonction $x = f(t)$. (2)

6. En utilisant les figures 1, 2 et 3 identifier l'ordre partiel β puis donner la valeur numérique de la constante de vitesse k_{app} (constante apparente de l'expression simplifiée relative à l'essai 1) en précisant son unité. (3)

L'expérimentateur effectue 2 autres manipulations (avec une concentration initiale en peroxydisulfate toujours égale à 2,24 mmol/L). Ses résultats sont regroupés dans le tableau

Essai	T (° C)	$[I^-]_0$ (mmol/L)	k_{app} (min^{-1})
2	28,8	400	0,249
3	37,1	200	0,180

7. Déterminer la valeur numérique de l'ordre partiel α . (3)

8. En déduire la valeur numérique de la constante de vitesse k pour les essais 2 et 3. (2)

9. Déterminer, à partir des résultats de la question précédente, la valeur numérique de l'énergie d'activation de la réaction. On donne : $R = 8,314$ J/K/mol. (3)

Figure 1

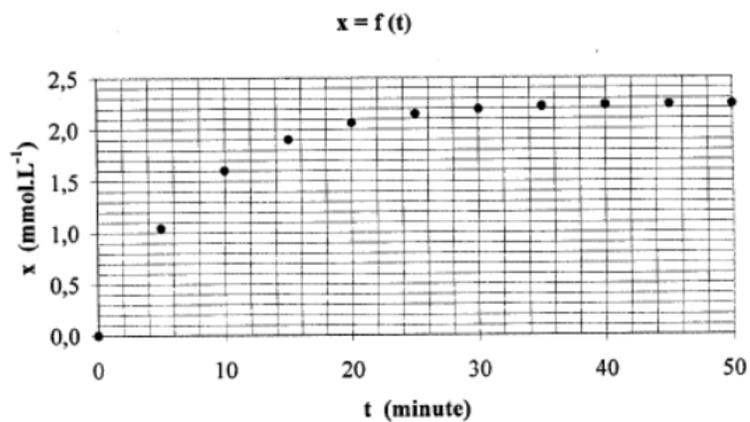


Figure 2

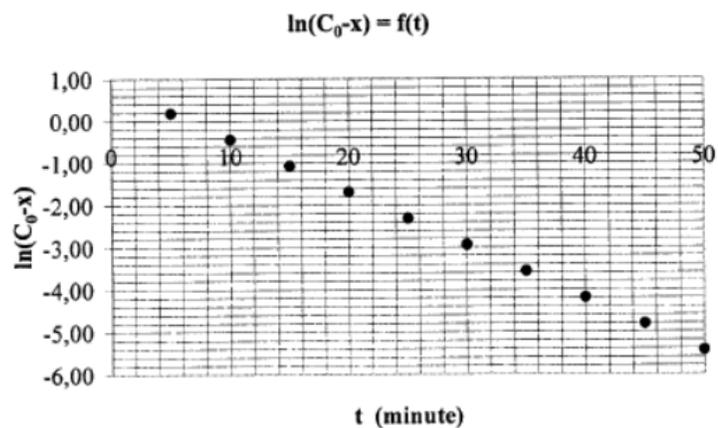
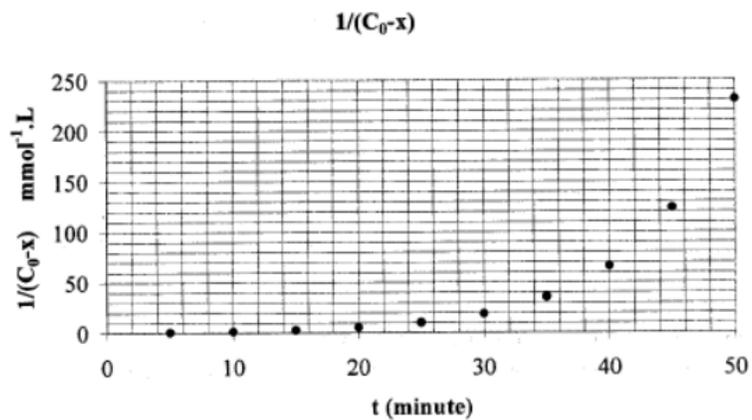
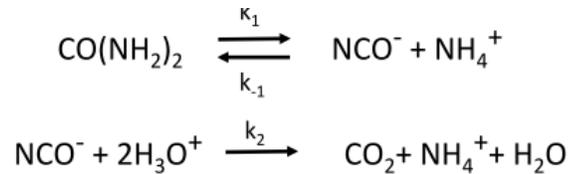


Figure 3



II) Décomposition de l'urée [Mines PC 2016]

L'urée se décompose dans l'eau chaude selon le mécanisme global :



Nous admettrons que dans les conditions étudiées toutes les espèces restent dissoutes en solution aqueuse et qu'il n'y a pas d'échange avec l'atmosphère.

10. Si cette dernière hypothèse n'était pas vérifiée, quel(s) gaz pourrai(en)t être produit(s) lors de la décomposition de l'urée ? (1)

11. Donner la formule de Lewis du cyanate NCO^- (2)

On admet que l'approximation d'état quasi-stationnaire (AEQS) peut s'appliquer au cyanate.

12. Exprimer alors la vitesse de formation de CO_2 en fonction des concentrations en urée (qu'on notera u pour alléger l'écriture), en ammonium (notée n) et en H^+ (notée h). (5)

Dans un réacteur fermé, on chauffe 950 mL d'une solution de chlorure d'ammonium (de 0,5 à 1 mol/L) à une température d'étude de la décomposition de l'urée (entre 85°C et 100°C). On met en route une burette automatique qui permet de maintenir la concentration en ions H_3O^+ à une valeur consigne (entre $10^{-3,6}$ et $10^{-5,2}$) par ajout d'une solution concentrée de HCl. On introduit alors 50mL d'une solution d'urée (concentration voisine de 0,2 mol/L) préchauffée à une température où sa vitesse de décomposition est très faible, et on suit au cours du temps l'évolution du volume d'acide ajouté par la burette.

13. Montrer que ce protocole permet de considérer que u , n et h sont constantes dans l'expérience. (2)

14. Exprimer alors la concentration en CO_2 dissous (notée c) en fonction de u , n et h et du temps t . (2)

Données :

Numéros atomiques : C ($Z = 6$), N ($Z = 7$), O ($Z = 8$), O ($Z = 15$).

III) Le problème de Jean de Florette [Olympiades Internationales de Chimie 2007]

Dans le roman de Marcel Pagnol, Jean de Florette cherche à élever des lapins. Pour savoir au bout de combien de temps son affaire sera prospère, il cherche à prévoir le nombre de lapins qu'il pourra avoir au bout de N années, en supposant qu'il parte de X lapins.

Jean a des problèmes financiers de court terme, plus court que la durée de vie moyenne de ses lapins (4-5 ans en nature, mais une dizaine d'années en captivité). On néglige par conséquent la mort naturelle des lapins.

Dans le premier scénario, on suppose que les lapins sont au grand air : la quantité d'herbe est en première approximation constante. Schématiquement, la reproduction des lapins peut être assimilée à une réaction élémentaire où une unité de nourriture (notée H pour herbe) et une unité de lapin (notée L) réagissent pour donner deux unités de lapins, avec une constante de temps k_1 .

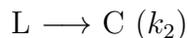
15. Ecrire l'équation-bilan associée. Donner l'équation différentielle, puis la loi d'évolution de la population de lapins en fonction du temps, en supposant qu'on ait L_0 lapins au temps $t = 0$. On notera k_{app} la constante de vitesse apparente. (4)

Cas de l'Australie : Jean de Florette s'appuie dans ses projections sur l'exemple australien. Le jour de Noël 1859, un éleveur introduit 13 lapins "sauvages" à Barwon Park, à 100 km au Sud-Est de Melbourne. 50 ans plus tard, la population de lapins en Australie est estimée à 30 millions d'individus.

16. En déduire la constante de vitesse apparente des lapins dans ce cas, en supposant le modèle précédent vérifié. (2)

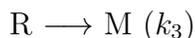
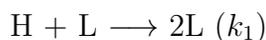
17. Jean de Florette a besoin de 2500 lapins pour rentabiliser son affaire. En partant de 20 lapins, combien de temps va-t-il devoir attendre ? (1)

Pour le cas des lapins en plein air, les prédateurs (renards et chasseurs) limitent la population. On peut assimiler ceci à une réaction élémentaire qui transforme un lapin en un cadavre (noté C) avec une constante k_2 .



18. Que devient l'évolution de la population de lapins ? À quelle condition la population de lapin reste croissante ? (2)

Le cas de la prédation est en réalité plus complexe, le système à considérer est :

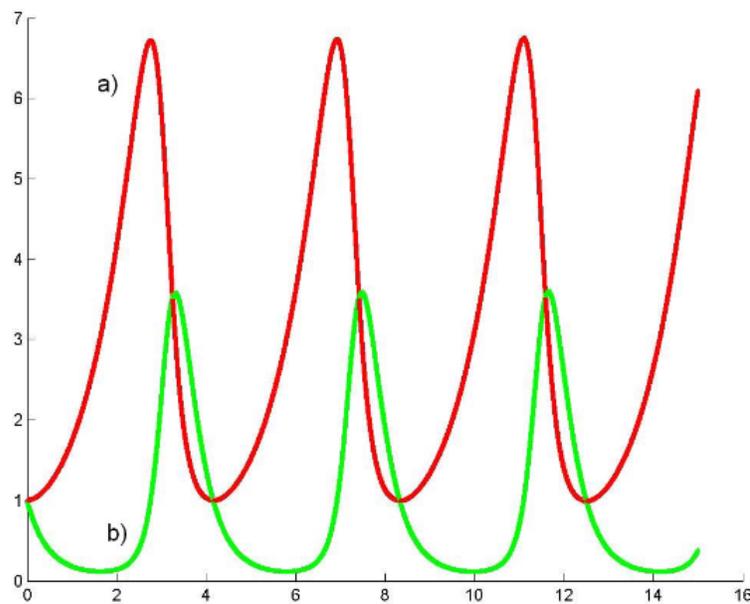


La première étape est tout simplement la croissance des lapins, la seconde est la croissance des prédateurs, ici les renards (notés R), et la dernière est la mort des renards (transformés en morts, notés M). Ce cycle est dit cycle de Lotka-Volterra.

19. Écrire le système d'équations différentielles à résoudre si l'évolution des populations de lapin et de renard suit ce modèle. (2)

20. En supposant la quantité d'herbe constante, donner les populations stationnaires (constantes) de lapins et de renards, en fonction de k_1 , k_2 , k_3 et la quantité d'herbe notée H_0 . (3)

En supposant la quantité d'herbe constante, on obtient les courbes suivantes :



Évolution de la population des renards et des lapins au cours du temps.

21. Attribuer les courbes en le justifiant. Commenter les oscillations et le déphasage des deux courbes. (2)