

Première partie : Structure de la matière

Q1. Deux isotopes sont deux atomes (ou nucléides) associés à un même élément chimique ne se différenciant que leur nombre de masse .

Tous les isotopes de l'astate ont pour numéro atomique $Z = 85$.

Pour l'isotope 211 , le noyau contient **85 protons et $211 - 85 = 126$ neutrons**

Et afin que la neutralité soit respectée pour l'atome , le nombre d'électrons s'identifie à celui des protons .

En conclusion :

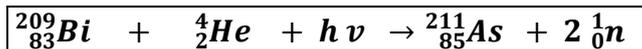
Composition de l'atome : **85 protons et $211 - 85 = 126$ neutrons et 85 électrons**

Q2. La particule alpha s'identifie ${}^4_2\text{He}$.

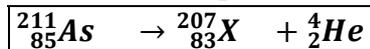
☞ *Au cours d'une transformation nucléaire il y a conservation du nombre de masse (le nombre de nucléons est constant) et la charge totale reste constante .*

Pour que la conservation du nombre de masse soit respectée , la formation de l'astate doit s'accompagner de la formation de 2 neutrons .

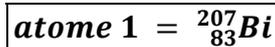
Ainsi l'équation bilan s'écrit :



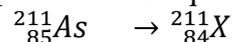
Q3. La désintégration selon le processus d'émission alpha est modélisée par l'équation bilan :



L'atome 1 a pour symbole ${}^{207}_{83}\text{X}$, un atome étant caractérisé par son numéro atomique , cet atome est un atome de Bismuth pour lequel $Z = 83$

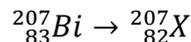


La désintégration selon le processus de capture électronique est modélisée par :

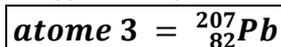


L'élément caractérisé par $Z = 84$ est le polonium , ainsi **atome 2 = ${}^{211}_{84}\text{Po}$**

Enfin , la capture électronique à partir de l'atome 1 est modélisée par



$Z = 82$ correspond à l'élément plomb



Q4. Si N désigne la population d'un isotope (ou nombre d'atomes) , la condition « cinétique d'ordre 1 » se traduit par $-\frac{dN}{dt} = \lambda N$ soit après intégration $N = N_0 \exp(-\lambda t)$

Le temps de demi vie T est défini par $N(T) = N_0 / 2$ soit **$T = \frac{\ln 2}{\lambda}$**

La désintégration de l'astate se produisant selon les voies 1 et 3 et en tenant compte des proportions indiquées l'équation différentielle vérifiée par la population N s'écrit

$$-\frac{dN}{dt} = -0,418 \left(\frac{dN}{dt}\right)_1 - 0,582 \left(\frac{dN}{dt}\right)_3$$

$$-\frac{dN}{dt} = 0,418 \lambda_1 N + 0,582 \lambda_3 N$$

Par intégration $\ln N = \ln N_0 - (0,418\lambda_1 + 0,582\lambda_3) t$

Le temps de demi vie global vérifie alors : $\ln(N_0/2) = \ln N_0 - (0,418\lambda_1 + 0,582\lambda_3) T$

$$\text{Soit } (0,418\lambda_1 + 0,582\lambda_3) T = \ln 2 \quad \text{ou} \quad 0,418 \frac{\ln 2}{T_1} + 0,582 \frac{\ln 2}{T_3} = \frac{\ln 2}{T}$$

Le temps de demi vie de la voie 3 est donné par $\boxed{\frac{1}{T_3} = \frac{1}{0,582} \left(\frac{1}{T} - \frac{0,418}{T_1}\right)}$ **T = 5,1 h**

Q5. Pour établir la configuration électronique telle qu'elle est écrite, on applique :

- Le **principe d'exclusion de Pauli** : dans une espèce, deux électrons ne peuvent pas être caractérisés par les 4 mêmes nombres quantiques
- La **règle de Kleschkowski** : la configuration électronique dans l'état fondamental est obtenue en remplissant les sous couches selon les valeurs de $(n+1)$ croissantes et si plusieurs sous couches sont caractérisées par la même valeur de $(n+1)$, on les remplit selon les valeurs de n croissantes.

La règle de Hund n'est pas nécessaire, elle intervient lors de la répartition des électrons sur les OA d'une sous couche : la configuration de plus basse énergie est obtenue pour un maximum d'électrons à spins parallèles.

La position dans la classification périodique se déduit de la structure de la dernière sous couche remplie et du nombre quantique maximal

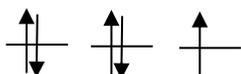
$n_{\max} = 6$
6^{ème} période

$6p^5$ ← 5^{ème} colonne du bloc p soit **17^{ème} colonne**

L'astate se situe dans la colonne des **halogènes**.

L'élément halogène situé au dessus de lui, situé dans la 5^{ème} période, est l'**iode**; il a pour numéro atomique $85 - 32 = 53$.

Q6. Pour répondre à cette question il est nécessaire de connaître la répartition des électrons sur la dernière sous couche. C'est à ce niveau qu'il faut introduire la règle de Hund; on obtient



Il existe un électron non apparié : **l'astate est paramagnétique**.

Un état excité de l'astate pourrait être obtenu en faisant migrer un électron dans l'orbitale 7s mais on conserverait un électron célibataire ...

Le nombre d'électrons sur la dernière sous couche étant **impair**, il n'est pas possible de trouver un état excité pour lequel tous les électrons seront appariés : on ne peut pas modifier les propriétés magnétiques.

Q7. Le rayon d'un atome évolue essentiellement avec **la valeur du nombre quantique principal des orbitales de valence**.

Lorsqu'on évolue du fluor à l'iode, c'est-à-dire lorsqu'on évolue de haut en bas de la colonne des halogènes, le nombre quantique principal des OA de valence augmente et donc le rayon atomique augmente.

Le rayon de Van der Waals tient compte de la **polarisabilité** de l'atome, c'est-à-dire de la déformation du nuage électronique, d'où une valeur plus élevée que celle du rayon atomique.

De plus on observe que l'écart entre rayon atomique et rayon de Van der Waals augmente avec la polarisabilité.

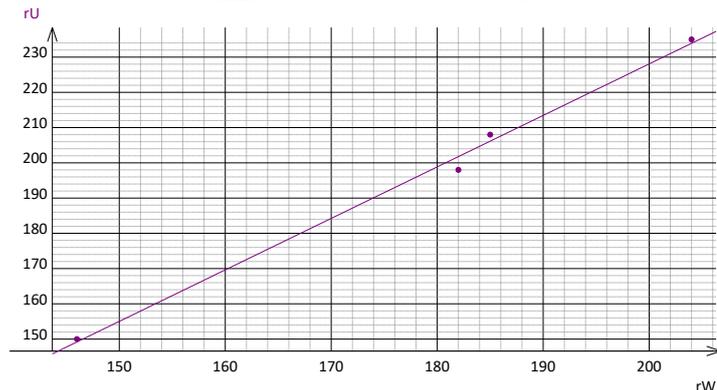
Conformément aux indications, on observe une relation affine entre r_{VW} et r_{UAHF} , soit par exemple :

$$r_{UAHF} = a r_{VW} + b$$

On détermine les valeurs de a et b à partir des valeurs indiquées pour les 4 halogènes et par calcul on peut ensuite calculer le rayon UAHF pour l'astate.

Ensuite on trace les variations de r_{UAHF} en fonction du rayon atomique et par extrapolation on obtient le rayon atomique de l'astate.

Variations de r_{UAHF} en fonction de r_{VW} :



Modèle :

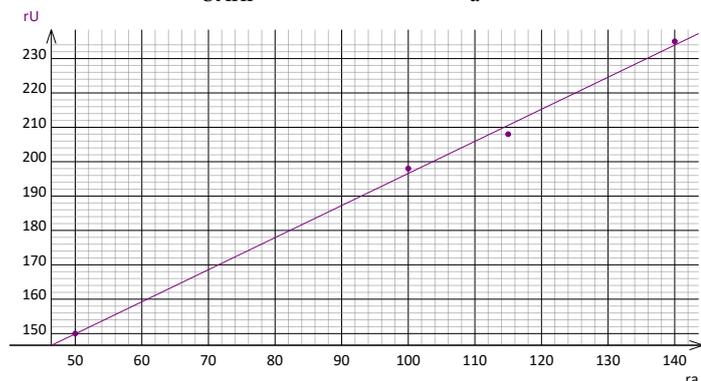
$$r_{UAHF} = 1.5 r_{VW} - 64$$

Pour l'astate

$$r_{UAHF} = 1.5 * 209 - 64$$

$$r_{UAHF} (As) = 249 \text{ pm}$$

Variations de r_{UAHF} en fonction de r_a :



Modèle :

$$r_{UAHF} = 0,993 r_a + 103$$

Pour l'astate

$$249 = 0,993 r_a + 103$$

$$\boxed{r_a (As) = 147 \text{ pm}}$$

Q9. L'espèce de degré d'oxydation α se déplace vers l'électrode positive : on en déduit qu'il s'agit d'un anion.

La position peut s'exprimer en fonction de la vitesse selon $x = x_0 + v t$: **en d'autres termes le coefficient directeur indiquée n'est autre que la vitesse v_0 .**

La valeur négative est à relier à un anion (bien observé pour l'ion iodure)

Ainsi on peut déterminer la valeur expérimentale des mobilité

$$\mu_{\text{exp}} (I) = -53,7 \cdot 10^{-4} / 7,9 = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$\text{Et par extrapolation } \mu_0 = 1,2 \mu_{\text{exp}} = -8,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$

A partir de l'expression théorique :

$$\mu_0 = \frac{Dze}{kT} = \frac{1,99 \cdot 10^{-5} (-1) 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} * 298} = -7,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$

On peut évaluer l'écart relatif entre les deux valeurs à 5% : les deux valeurs ne sont pas vraiment compatibles, on le retrouve sur le graphe de la figure 2.

Malgré cette conclusion, l'identification de l'espèce de l'astate ne peut se faire qu'avec les informations fournies.

A partir des valeurs expérimentales, on calcule $\mu_{\text{exp}}(\text{As}) = -53,4 \cdot 10^{-4} / 7,9 = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$

Et par extrapolation $\mu_0 = 1,2 \mu_{\text{exp}} = -8,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$

L'espèce la plus compatible avec cette valeur est X^- (les espèces XO^- , etc..) correspondent à des valeurs nettement plus faibles de mobilité.

Q10. La grandeur utilisée en chimie analytique est la conductivité des solutions ioniques qui vérifie la relation de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum \lambda_i^0 C_i$$

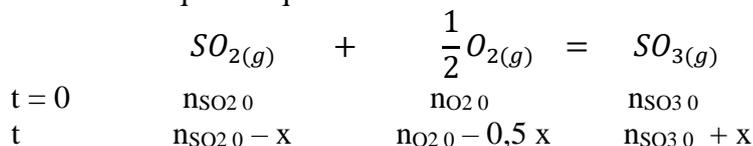
Unités usuelles : σ est exprimée en Sm^{-1} (ou S cm^{-1}) λ_i^0 est exprimée en $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ C_i molL^{-1}

Deuxième partie : Thermodynamique chimique

Exercice 1 : Synthèse du trioxyde de soufre

Q11.Ligne 18 : Il s'agit ici d'exprimer le quotient réactionnel en fonction de l'avancement de la réaction, on note x cet avancement.

Un bilan de matière à un instant quelconque conduit à :



Le nombre total de mole de gaz à un instant t s'exprime par ailleurs selon : $n_{\text{tot } 0} - 0,5x$

On en déduit l'expression du quotient réactionnel

$$Q_r = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2}} \sqrt{\frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}}} = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{SO}_2}} \sqrt{\frac{n_{\text{tot}} P^\circ}{n_{\text{O}_2} P}}$$

$$Q_r = \frac{n_{\text{SO}_3 0} + x}{n_{\text{SO}_2 0} - x} \sqrt{\frac{(n_{\text{tot } 0} - 0,5 x) P^\circ}{(n_{\text{O}_2 0} - 0,5 x) P}}$$

☞ s'efforcer de réduire le nombre de parenthèses pour un meilleur lisibilité

Par exemple $\frac{A}{B \times C}$ est équivalent à $A / B / C \dots$

*Remarque : pour la racine carrée, on peut utiliser `**0.5` ou `sqrt` mais alors il faut écrire `math.sqrt` (cf ligne 2). On aurait pu aussi à la ligne 2 écrire `from math import *`, alors `sqrt` seul aurait suffi)*

Ligne 26 : la valeur maximale de l'avancement de réaction est donnée par la quantité de matière du réactif limitant.

Sans oublier de considérer les coefficients stoechiométriques :

$$x_{\text{max}} = \min(n_{\text{SO}_2 0}, 2 \times n_{\text{O}_2 0})$$

Dans le cadre de l'exercice

On a $n_{\text{SO}_2 0} = 0,09 n_0$ et $n_{\text{O}_2 0} = 0,12 n_0$: SO_2 est le réactif limitant et donc

$$x_{\text{max}} = n_{\text{SO}_2 0} = 0,09 n_0$$

Q12.

1) Bilan de matière :

Le taux d'avancement à l'état final étant de 70% , on en déduit $n_{\text{SO}_3 0} + x_S = 0,70 n_{\text{SO}_2 0}$

En introduisant $n_{\text{SO}_3 0} = 0$, on détermine $x_S = 0,70 n_{\text{SO}_2 0} = 0,70 * 0,09 n_0 = 0,063 n_0$

Et par conséquent :

$$n(\text{O}_2)_S = (0,12 - 0,5 * 0,063) n_0 = 0,0885 n_0$$

$$n(\text{N}_2)_S = 0,79 n_0$$

$$n(\text{SO}_2)_S = (0,09 - 0,063) n_0 = 0,027 n_0$$

$$n(\text{SO}_3)_S = 0,063 n_0$$

$$n_{\text{tot } S} = (0,0885 + 0,027 + 0,063 + 0,79) n_0 = 0,968$$

$$n_{\text{tot } S} = n_{\text{tot } E} - 0,5 x_S$$

2) Détermination de T_E

Cf cours et programme

Capacité exigible : Prévoir le sens et calculer la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physico chimique monobare et monotherme, et le milieu extérieur.

Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique, monobare et adiabatique.

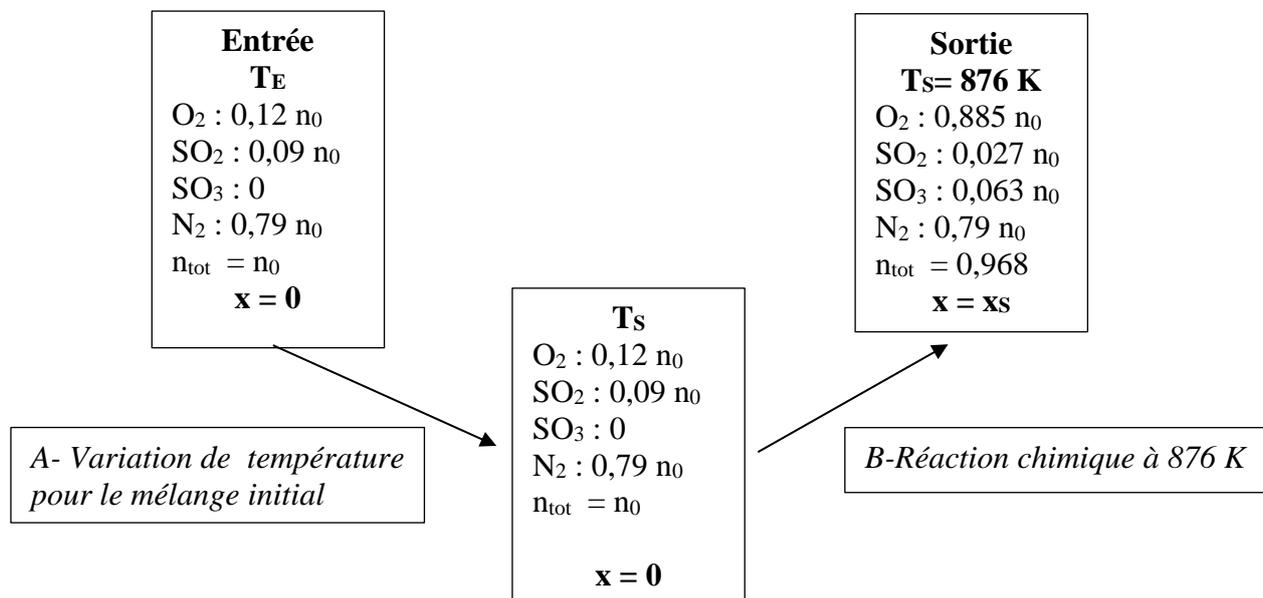
■ On considère comme système chimique le mélange gazeux qui passe sur les lits de catalyseur. On envisage pour ce système la transformation décrite dans la figure 7 et on suppose qu'elle est réalisée à pression constante (pression atmosphérique).

■ Par application du premier principe de la thermodynamique , on a $\Delta H = Q$.

■ La transformation étant supposée adiabatique : $Q = 0$ soit $\Delta H = 0$.

■ Par ailleurs , H est une fonction d'état , sa variation est indépendante du chemin suivi : on envisage un chemin sur lequel la variation d'enthalpie peut être évaluée : s'adapter aux données fournies.....

La valeur de l'avancement de la réaction étant fournie pour $T = 876 \text{ K} = T_S$, on envisage la décomposition suivante :



La décomposition proposée conduit à

$$\Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B \quad \text{avec} \quad \Delta H_A = [0,12 C_p(\text{O}_2) + 0,09 C_p(\text{SO}_2) + 0,79 C_p(\text{N}_2)] n_0 (T_S - T_E)$$

$$\Delta H_B = x_S \Delta_r H^\circ$$

$$\Delta H = 0 \text{ équivaut à } \boxed{ [0,12 C_p(\text{O}_2) + 0,09 C_p(\text{SO}_2) + 0,79 C_p(\text{N}_2)] (T_S - T_E) = - 0,063 \Delta_r H^\circ }$$

$$\text{A.N : } 0,12 C_p(\text{O}_2) + 0,09 C_p(\text{SO}_2) + 0,79 C_p(\text{N}_2) = 34,111 \text{ JK}^{-1} \quad \boxed{ T_E = 702 \text{ K} }$$

Q13. En se basant sur l'expression établie pour le quotient réactionnel , une augmentation de pression se traduit par une diminution du quotient réactionnel , ce qui est favorable à un déplacement dans le sens direct .En d'autres termes , la réaction est favorisée par des pressions élevées .

Le choix de travailler à pression atmosphérique relève de considérations économiques .

$\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est exothermique, d'après la loi de Van't Hoff , la réaction est d'autant plus favorisée que la température est basse .

Le choix d'une température élevée relève de considérations cinétiques .

Exercice 2 : (CCINP , PC , 2024)

Q14. Pour le zirconium on obtient $\boxed{ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2 } \text{ ou } \boxed{ [_{36}\text{Kr}] 5s^2 4d^2 }$

Le zirconium se trouve dans le bloc d , c'est un métal ; par conséquent on ne peut envisager que des do positifs et la valeur maximale s'identifie au nombre d'électrons de valence :

$$\boxed{ 0 < n_o (\text{Zr}) < + \text{IV} }$$

Rapport de l'épreuve :

Q2. Il y a parfois des erreurs sur les orbitales atomiques à remplir après la 5s. La détermination du nombre d'électrons de valence pouvant poser problème, le nombre d'oxydation maximal trouvé est alors +II (et non +IV). Pour le nombre d'oxydation minimal, trop de candidats n'utilisent pas la mention que le zirconium est un élément métallique et que son nombre d'oxydation minimal est donc nul car un métal ne se réduit pas !

Q3. La plupart des candidats ne maîtrisent pas l'organisation de la classification périodique en lien avec la configuration électronique. La plupart oublie donc qu'à la 6e période, se rencontrent les lanthanides, éléments de transition du bloc f entre le lanthane 57La et l'hafnium 72Hf pour lesquels les 7 orbitales 4f sont remplies à 14 électrons. Ainsi le numéro atomique de l'hafnium est de $40+18+14 = 72$ avec remplissage des orbitales atomiques 4f entre autres et non 58 comme on le rencontre dans de trop nombreuses copies

La structure de la couche de valence de Hf s'écrit $6s^2 5d^2$, on en déduit sa structure électronique :

$$[_{36}\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^2 \quad \text{et alors} \quad \boxed{ Z = 72 }$$

On peut aussi déterminer le numéro atomique selon $Z (\text{Hf}) = Z (\text{Zr}) + 18 + 14 = 40+32=72$

Q15. Pour le système chimique siège de la réaction de synthèse du méthanol , on a

Paramètres intensifs : T , P , 4 fractions molaires , soit N = 6

Relations entre paramètres intensifs à l'équilibre : $K^\circ (T) = Q_{r \text{ eq}} \quad \sum x_i = 1$ soit R = 2

$$\boxed{ \text{Variance} = 6 - 2 = 4 }$$

L'introduction des réactifs dans les proportions stoechiométriques conduit à une nouvelle relation :

$$x(\text{H}_2) = 3 x (\text{CO}_2)$$

Et si les réactifs sont seuls à être introduits on a aussi $x (\text{H}_2\text{O}) = x (\text{CH}_3\text{OH})$

Ainsi , on dispose de deux relations supplémentaires et alors :

$$\boxed{\text{Nombre de degrés de liberté} = 6 - 4 = 2}$$

Rapport de l'épreuve :

À noter que certains candidats utilisent toujours des notions **hors programme** telles que les lois de modération de Le Chatelier ou le calcul de variance par application de la règle de Gibbs. Ils sont alors **sanctionnés**.

Q15. Le calcul de variance nécessite de recenser les paramètres intensifs, facteurs d'équilibres, et les relations entre ces paramètres. Le système étant particularisé, seuls les réactifs étant introduits, en proportions stoechiométriques, on attend que les candidats précisent les deux relations supplémentaires qui existent entre les paramètres de composition. Le plus souvent, les candidats se contentent de préciser qu'il y a une (et non deux) relation supplémentaire, sans que cette relation soit précisée. La relation de stoechiométrie est parfois fautive ($3xH_2 = xCO_2$ ou $xH_2 = xCO_2$). La relation liant $xMeOH$ à xH_2O est très souvent absente.

Q16. Par application de la règle de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H_i^\circ$ $\Delta_r H^\circ = -40 \text{ kJmol}^{-1}$

L'entropie standard de réaction vérifie par définition $\Delta_r S^\circ = \sum \bar{\nu}_i S_i^\circ$ $\Delta_r H^\circ = -180 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est exothermique

$\Delta_r S^\circ < 0$: en accord avec la diminution du nombre d'entités gazeuses (et don du désordre)

Q17. Par définition , l'enthalpie libre standard de réaction vérifie : $\Delta_r G^\circ (T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$ soit

$$\boxed{\Delta_r G^\circ_{(1)} = 14 \text{ kJmol}^{-1}}$$

On a par ailleurs $\Delta_r G^\circ_{(1)} = -RT \ln K^\circ_{(1)}$: $\Delta_r G^\circ_{(1)} > 0$ implique alors $K^\circ_{(1)} < 1$: la réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée .

Q18. Par définition , le rendement en méthanol s'exprime selon

$$R = \frac{\text{quantité de méthanol formé}}{\text{quantité de méthanol formé si la réaction était totale}}$$

D'autre part , on peut dresser le bilan de matière en fonction de l'avancement de réaction ξ à l'équilibre :

	$CO_{2(g)}$	+	$3 H_{2(g)}$	=	$CH_3OH_{(g)}$	+	$H_2O_{(g)}$	n_{tot}
initial.	n_0		$3 n_0$					$2n_0$
équilibre	$n_0 - \xi$		$3n_0 - 3\xi$		ξ		ξ	$4n_0 - 2\xi$
	$n_0 (1 - R)$		$3n_0(1 - R)$		$n_0 R$		$n_0 R$	$n_0 (4 - 2R)$

Le rendement s'exprime alors selon : $R = \frac{\xi}{n_0}$ d'où le bilan de matière ci-dessus exprimée en fonction du rendement

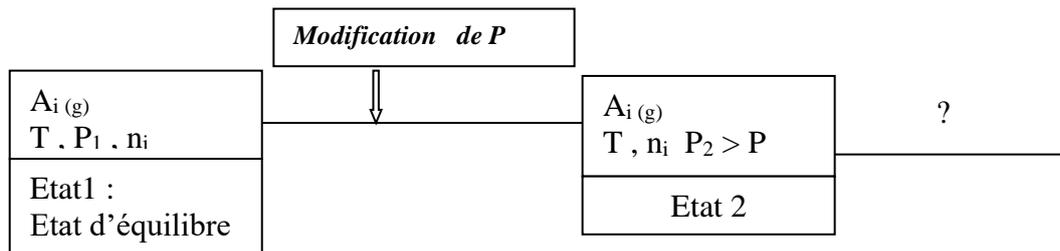
Par définition , la constante d'équilibre s'exprime selon $K^\circ_{(1)} = Q_{req} = \prod a_i^{\bar{\nu}_i}$ et pour une espèce gazeuse $a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = \frac{n_i}{n_{tot}} \frac{P}{P^\circ}$

On obtient alors
$$K^\circ_{(1)} = \frac{(n_0 R)^2 [n_0 (4 - 2R)]^2}{n_0 (1 - R) [3n_0 (1 - R)]^3} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2 \quad \text{ou} \quad \boxed{K^\circ_{(1)} = \frac{4R^2 (2 - R)^2}{27 (1 - R)^4} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2}$$

Q19 . Influence de la pression

① Observation , analyse du graphe : pour une température fixée (lecture verticale) , on observe que le rendement augmente lorsqu'on passe de 30 à 90 bars , c'est à dire lorsque la pression augmente .

②Justification : on reprend le raisonnement du cours :



Condition d'évolution : $\Delta_r G_2 d\xi < 0$

Or pour un état quelconque $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$ et $Q_r = \frac{n(CH_3OH) n(H_2O) n_{tot}^2}{n(CO_2) [n(H_2)]^3} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2$

D'autre part , $K^\circ = Q_{r1}$

D'où $\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{Q_{r1}} \right) = 2 RT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$

Ainsi pour $P_2 > P_1$: $\Delta_r G_2 < 0$ et le système évolue dans le sens $d\xi > 0$.

En d'autres termes , on retrouve que la réaction est favorisée par une augmentation de pression .

Q20 . Influence de la température

① Observation , analyse du graphe : pour une pression fixée, on observe que le rendement diminue lorsque la température augmente .

②Justification :

La relation de Van't Hoff s'écrit : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$\Delta_r H^\circ < 0$: K° est une fonction décroissante de la température , par conséquent une augmentation de température conduit à une diminution du rendement .

Q21. Pour $493 \text{ K} < T < 553 \text{ K}$, on retrouve la conclusion thermodynamique précédente : le rendement diminue lorsque T augmente .

Par contre pour $T < 493 \text{ K}$, l'évolution du rendement en fonction de T est contraire à la conclusion thermodynamique . On peut interpréter ceci par des considérations cinétiques : l'augmentation de la vitesse avec la température est à l'origine de l'augmentation du rendement .

Q22. Le taux de conversion en CO_2 s'exprime selon $X_{CO_2} = \frac{\text{quantité de } CO_2 \text{ transformée}}{\text{quantité de } CO_2 \text{ initiale}} = \frac{\xi_1 + \xi_2}{n_0}$

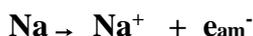
Pour $T < 450 \text{ K}$, la sélectivité en CO est nulle , ce qui peut s'interpréter par l'absence de la réaction (2) dans le milieu . Alors l'évolution du taux de conversion est liée à la réaction (1) uniquement et on retrouve les conclusions précédentes : une augmentation de température conduit à une diminution du taux de conversion de CO_2 .

Pour $T > 450 \text{ K}$, il faut prendre en compte la réaction (2) et pour $T > 623 \text{ K}$, elle est même la seule réaction à se produire : on observe que le taux de conversion de CO_2 augmente avec T , ce qui permet de conclure que la réaction (2) est endothermique .

Troisième partie : Cinétique chimique

Exercice 3 : (CCP ,PC , 2013)

Q23. le sodium est connu pour son fort pouvoir réducteur :



Q24. La loi de Beer Lambert s'écrit $A = \varepsilon l [e_{\text{am}}^-]$ soit $[e_{\text{am}}^-]_0 = 0,298 / 1 / 4700$

Donnée manquante ... mes excuses

Coefficient d'absorption molaire de l'électron dans l'ammoniac à 800 nm, à 25° C : $\varepsilon = 4\,700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$$[e_{\text{am}}^-]_0 = 6,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

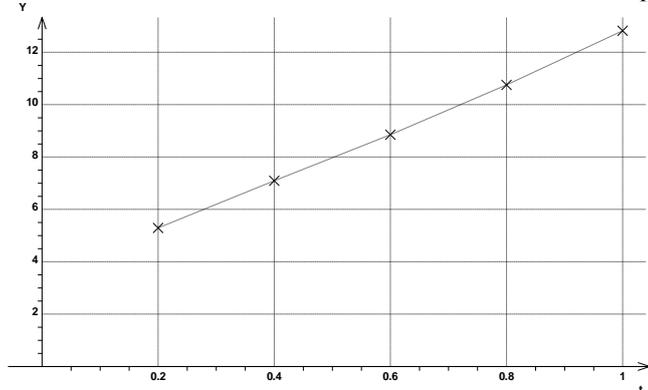
Q25. La vitesse de disparition de l'électron s'exprime par définition selon $v_{\text{dis}} = -\frac{d[e_{\text{am}}^-]}{dt}$

Si on fait l'hypothèse d'un ordre 2, elle s'exprime aussi selon $v_{\text{dis}} = k [e_{\text{am}}^-]^2$

On obtient ainsi l'équation différentielle vérifiée par $[e_{\text{am}}^-]$: $-\frac{d[e_{\text{am}}^-]}{dt} = k[e_{\text{am}}^-]^2$

La mention dans l'énoncé de la « méthode intégrale » indique qu'il faut résoudre cette équation différentielle, ce qui conduit à $\frac{1}{[e_{\text{am}}^-]} = \frac{1}{[e_{\text{am}}^-]_0} + kt$ ou $\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + \frac{k}{\varepsilon l} t$

On trace les variations de $1/A$ en fonction de t pour $t < 1 \mu\text{s}$



Régression linéaire

écart expérience-modèle 0.93 % sur Y(t)

Ecart quad. $Y=112.1 \cdot 10^{-3}$

a=9.36 ± 0.56

b=3.35 ± 0.37

On obtient une droite, ce qui est bien en accord avec l'hypothèse d'ordre 2 et on détermine k à partir du coefficient directeur

Coefficient directeur = $9,36 \mu\text{s}^{-1}$, soit $k = 4700 \cdot 1 \cdot 9,36 \cdot 10^6$ **$k = 4,4 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$**

Q26. $k_{\text{diff}} = 4,74 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (ne pas oublier de multiplier par N_a pour se ramener à 1 mole)

k_{diff} du même ordre de grandeur que k : on peut donc en déduire que la diffusion est le processus limitant lors de la réaction de l'électron sur l'autre espèce

Q27. Si on trace $1/A$ en fonction de t pour $t > 1 \mu\text{s}$, on n'observe plus une droite : l'ordre 2 n'est plus vérifié.

Q28. En tenant compte *simultanément* des deux mécanismes, la vitesse de disparition peut s'exprimer selon

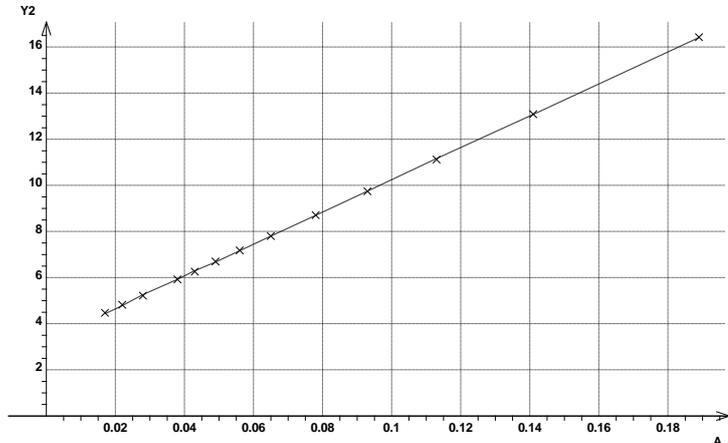
$$v_{\text{dis}} = k_1 [e_{\text{am}}^-] + k_2 [e_{\text{am}}^-]^2$$

L'absorbance vérifie alors l'équation différentielle
$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A + k_2 \frac{A^2}{\epsilon l}$$

Soit encore $-\frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = k_1 + \frac{k_2}{\epsilon l} A$:

$-\frac{1}{A} \frac{dA}{dt}$ fonction affine de A , coefficient directeur $k_2 / \epsilon l$ et ordonnée à l'origine : k_1

Q29. Conformément à ce qui précède , on trace les variations de $-\frac{1}{A} \frac{dA}{dt}$ en fonction de A :



Ecart expérience-modèle
<0,1% sur Y2(A)
Ecart quad. Y2=9.677 10⁻³
a=69.5 ±0.1 coeff. directeur
b=3.280 ±0.010

On en déduit $k_1 = 3,280 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \approx 3,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$

$k_2 / \epsilon l = 69,5 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_2 = 3,3 \cdot 10^{10} \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Remarque : On peut aussi considérer $-\frac{1}{A^2} \frac{dA}{dt} = \frac{k_1}{A} + \frac{k_2}{\epsilon l}$:

$-\frac{1}{A^2} \frac{dA}{dt}$ fonction affine de $\frac{1}{A}$, coefficient directeur $k_1 k_2 / \epsilon l$ et ordonnée à l'origine : $k_2 / \epsilon l$

Alors par rapport à l'énoncé $A' = A^2$

Exercice 4 : *exercice classique-catalyse enzymatique*

Programme - Notions et contenus : Catalyse enzymatique, site actif d'une enzyme, complexe enzyme-substrat.

Capacités exigibles : Etablir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme de catalyse enzymatique fourni.

Identifier, à partir d'informations structurales, les interactions mises en jeu entre le site actif d'une enzyme et son substrat et interpréter le rôle catalytique de l'enzyme.

Q30. Par définition , la vitesse de formation de P₂ s'exprime selon $v = \frac{d[P_2]}{dt}$

Et d'après le mécanisme $\frac{d[P_2]}{dt} = k_3[ES']$ soit $v = k_3[ES']$

D'après le mécanisme proposé $\frac{d[ES']}{dt} = v_2 - v_3 = k_2[ES] - k_3[ES']$

▪ L'application de l'AEQS à ES' ($\frac{d[ES']}{dt} \approx 0$) conduit à $k_2[ES] \approx k_3[ES']$

▪ L'enzyme peut se trouver soit sous forme libre E , soit sous forme du complexe ES , soit sous forme du complexe ES' . la conservation de l'enzyme s'écrit

$$\boxed{[E]_0 = [E] + [ES] + [ES']}$$

D'après les résultats précédents on a $v = k_3 [ES'] = k_2 [ES]$

D'autre part la formation du complexe ES est un équilibre rapidement atteint, donc

$$K_S = \frac{[ES]C^\circ}{[E][S]} \text{ et } \underline{v = k_2 (K_S / C^\circ) [E][S]}$$

Mais on cherche une expression en fonction de $[E]_0$ et non de $[E]$... on cherche à relier les deux ;

$$\text{Conservation de l'enzyme : } [E]_0 = [E] + [ES] \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right)$$

Expression de K_S : $C^\circ [ES] = K_S [E][S]$

$$\text{D'où } [E]_0 = [E] + \frac{K_S}{C^\circ} [E][S] \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) \text{ et } [E] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{K_S}{C^\circ} [S] \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right)}$$

$$\text{D'où } v = k_2 K_S \frac{[E]_0}{1 + \frac{K_S}{C^\circ} [S] \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right)} [S] = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\frac{C^\circ}{K_S} + [S] \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right)} = \frac{\frac{k_3 k_2 [E]_0 [S]}{(k_2 + k_3)}}{\frac{k_3 C^\circ}{K_S (k_2 + k_3)} + [S]}$$

On retrouve le relation de l'énoncé à condition de poser :

$$\boxed{A = \frac{k_3 k_2 [E]_0}{(k_2 + k_3)} \text{ et } B = \frac{k_3 C^\circ}{K_S (k_2 + k_3)}}$$

Q31. En introduisant la condition $[S] \gg B$, on obtient $v \approx \frac{A[S]}{[S]}$ soit

$$\boxed{v_m = A = \frac{k_3 k_2 [E]_0}{(k_2 + k_3)}}$$

On considère à nouveau la conservation de l'enzyme :

$$[E]_0 = [E] + [ES] \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) = \frac{[ES]}{K_S [S]} + [ES] \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right)$$

$$[E]_0 = [ES] \left(\frac{C^\circ}{K_S [S]} + \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) \right) = \frac{k_3}{k_2} [ES] \left(\frac{C^\circ}{K_S [S]} + \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) \right)$$

$$[E]_0 = \frac{k_3 C^\circ}{k_2 K_S} [ES] \left(\frac{1}{[S]} + \frac{K_S}{C^\circ} \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) \right)$$

$$[E]_0 = \frac{k_3 C^\circ}{k_2 K_S} [ES] \left(\frac{1}{[S]} + \frac{1}{B} \right)$$

On introduit $[S] \gg B$: $[E]_0 \approx \frac{k_3 C^\circ}{k_2 K_S B} [ES]$ ou $\boxed{[E]_0 \approx \left(\frac{k_3 + k_2}{k_2} \right) [ES']}$

Q32. A partir de l'expression de v , on obtient $\frac{1}{v} = \frac{B}{A[S]} + \frac{1}{A}$

Il apparaît ainsi que $1/v$ est une fonction affine de $1/[S]$: on trace $1/v$ en fonction de $1/[S]$; on doit trouver une droite de coefficient directeur B/A et d'ordonnée à l'origine $1/A$

Application numérique :

$$1 + \frac{k_3}{k_2} = 2,44 \quad \frac{[A]}{[E]_0} = 0,096s^{-1} \quad B = 2,62 \text{ molL}^{-1}$$

$$\frac{[A]}{[E]_0} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} = \frac{k_3}{1 + \frac{k_3}{k_2}} \Rightarrow \frac{[A]}{[E]_0} = \frac{k_3}{2,44} \text{ et } \boxed{k_3 = 0,23 \text{ s}^{-1}} \text{ puis } \boxed{k_2 = 0,16 \text{ s}^{-1}}$$

$$\text{Et } B = \frac{k_3}{KS(k_2 + k_3)} \Rightarrow \boxed{K_S = 0,22}$$

Exercice 5 (X PC , 2024)

Q33. L'EDTA comporte 4 groupes carboxyle qui sont à l'origine des propriétés acides en solution aqueuse. On note H_4Y l'EDTA et associés aux pKa 2,0 2,7 6,2 et 10,2 .

Les deux atomes d'azote constituent des sites basiques potentiels et on peut envisager alors deux couples du type ammonium/ amine , d'où la formule des deux acides conjugués de l'EDTA : H_5Y^+ et H_6Y^{2+} .

Les couples H_6Y^{2+} / H_5Y^+ et H_5Y^+ / H_4Y sont associés aux pKa restant : 0,0 et 1,5 .

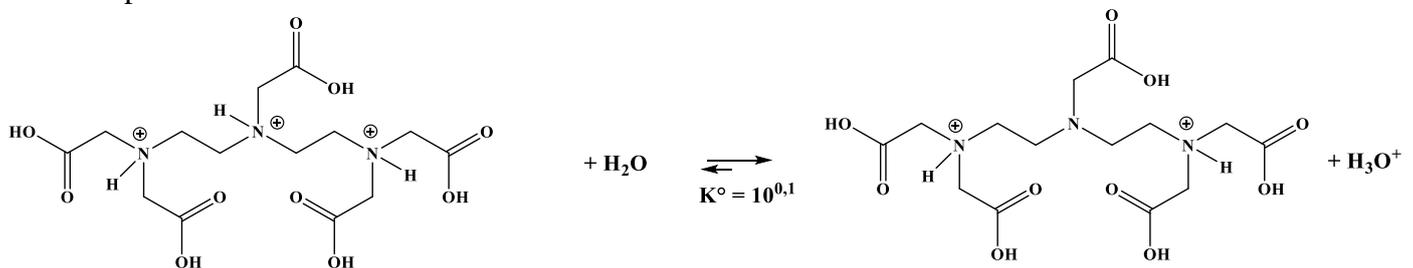
Par analogie , les 5 derniers pKa du DPTA sont attribuables aux acidités des 5 groupes carboxyle et les 3 pKa les plus faibles (- 0,1 ; 0,7 ; 1,6) sont attribuables aux couples de type ammonium / amine

Remarque : les valeurs des pKa des couples ammonium/amine sont radicalement différentes des valeurs usuelles pour ces couples , de l'ordre de 9-10 .

Les faibles valeurs indiquent que les réactions de solvolysse acide sont plutôt favorisées dans le sens direct ;

le schéma général de ces réactions est : $-NH^+ + H_2O \rightarrow -N + H_3O^+$

Par exemple :



Ceci peut s'interpréter par les **contraintes stériques** au niveau des ammoniums .

En toute rigueur il faudrait aussi considérer la solvatation de toutes ces espèces

Q34. L'évolution de la sonde dans le milieu est déterminée par la réaction **cinétiquement déterminante** c'est-à-dire celle d'équation bilan :



$$\text{Ainsi } -\frac{d[\text{sonde}]}{dt} \approx v_1$$

$$\text{Cette réaction est supposée élémentaire : } v_1 = k_{HO^\circ 1} [HO^\circ] [\text{sonde}] \text{ ou } -\frac{d[\text{sonde}]}{dt} = k_{HO^\circ 1} [HO^\circ] [\text{sonde}]$$

Soit

$$-\frac{d[\text{sonde}]}{[\text{sonde}]} = k_{HO^\circ 1} [HO^\circ] dt$$

L'intégration de cette relation conduit à

$$\int_0^t \frac{d[\text{sonde}]}{[\text{sonde}]} = -\int_0^t k_{HO^\circ 1} [HO^\circ] dt$$

On retrouve ainsi la relation donnée :

$$\ln\left(\frac{[\text{sonde}]}{[\text{sonde}]_0}\right) \approx -k_{HO\ 1} \int_0^t [HO^\circ] dt$$

Q35. Expérimentalement, le suivi temporel de la concentration en ozone peut être réalisé (par spectroscopie UV-visible); par conséquent on dispose de la courbe donnant les variations de $[O_3]$ en fonction du temps.

Déterminer la valeur de l'exposition totale revient à déterminer la valeur de l'aire de la surface sous la courbe. Pour cela, par exemple on peut faire appel à la méthode des trapèzes ou à un traitement numérique via Python.

Q36. Les graphes de la figure 9 montrent que dans un large domaine l'ordonnée est une fonction affine de l'abscisse, ce qui s'écrit

$$\ln\left(\frac{[\text{sonde}]}{[\text{sonde}]_0}\right) = A \int_0^t [O_3] dt + B$$

$$-k_{HO\ 1} \int_0^t [HO^\circ] dt = A \int_0^t [O_3] dt + B$$

Si on définit une fonction f_{HO} du temps selon $f_{HO}(t) = \int_0^t [HO^\circ] dt$ et de même pour O_3 , on a

$$-k_{HO\ 1} f_{HO}(t) = A f_{O_3}(t) + B$$

Et par dérivation par rapport au temps t :

$$-k_{HO\ 1} f'_{HO}(t) = A f'_{O_3}(t) \quad \text{c'est-à-dire} \quad \boxed{-k_{HO\ 1} [HO^\circ] = A [O_3]}$$

On observe bien une relation de proportionnalité entre les deux concentrations, relation que l'on écrira :

$$\boxed{[HO^\circ] = k [O_3]} \quad \text{avec} \quad \boxed{k = -\frac{A}{k_{HO\ 1}}}$$

La valeur de A est déterminée à partir des graphes de la figure 9.

Par exemple pour l'échantillon prélevé dans le lac de Zurich, en considérant deux points « extrêmes » :

$$A = \frac{-1,625 + 0,375}{7800 - 500} = 1,71 \cdot 10^{-4} \mu\text{mol}^{-1} \text{Ls}^{-1} \quad \text{et} \quad B = 0,289$$

Q37. On s'intéresse au produit d'intérêt DTPA-fer; à partir du mécanisme fourni, il vient :

$$-\frac{d[\text{DTPA} - \text{fer}]}{dt} = (k_{HO\ 2} [HO^\circ] + k_{O_3\ 2} [O_3]) [\text{DTPA} - \text{fer}]$$

On introduit la relation de proportionnalité précédente :

$$\boxed{-\frac{d[\text{DTPA} - \text{fer}]}{dt} = (k_{HO\ 2} + k_{O_3\ 2}) [O_3] [\text{DTPA} - \text{fer}]}$$

Expression d'une loi de vitesse d'ordre 2

Pour la suite on pose $k_{app} = k_{HO\ 2} + k_{O_3\ 2}$

Q38. On a d'une part $-\frac{d[\text{sonde}]}{dt} = k_{HO\ 1} [HO^\circ] [\text{sonde}]$

Et d'autre part $-\frac{d[\text{DTPA} - \text{fer}]}{dt} = k_{app} [O_3] [\text{DTPA} - \text{fer}]$

En divisant membre à membre ces égalités , on obtient

$$\frac{-\frac{d[\text{sonde}]}{dt}}{\frac{d[\text{DTPA-fer}]}{dt}} = \frac{k_{HO_1} [HO^\circ]}{k_{app} [O_3]} \frac{[\text{sonde}]}{[\text{DTPA-fer}]}$$

Ou $\frac{d[\text{DTPA-fer}]}{[\text{DTPA-fer}]} = \frac{k_{app}}{k_{HO_1}} \frac{d[\text{sonde}]}{[\text{sonde}]}$

Par intégration : $\text{Ln} \left(\frac{[\text{DTPA-fer}]}{[\text{DTPA-fer}]_0} \right) = \frac{k_{app}}{k_{HO_1}} \text{Ln} \left(\frac{[\text{sonde}]}{[\text{sonde}]_0} \right)$

D'où la démarche suivante pour déterminer la valeur de k_{HO_2} :

- On réalise le suivi temporel des concentrations en sonde et en DPTA
- On trace les variations de $\text{Ln} \left(\frac{[\text{DTPA-fer}]}{[\text{DTPA-fer}]_0} \right)$ en fonction de $\text{Ln} \left(\frac{[\text{sonde}]}{[\text{sonde}]_0} \right)$

Si le modèle proposé est correct , on doit obtenir une droite passant par l'origine . Son coefficient directeur permettra de déterminer k_{O_3} :

$$\text{coefficient directeur} = \frac{k_{app}}{k_{HO_1}} = \frac{k_{HO_2} + k_{O_3}}{k_{HO_1}}$$

Q39. Soit x_{HO} et x_{O_3} les proportions de dégradation dues respectivement au radical hydroxyle HO° et à l'ozone .

On a $x_{HO} + x_{O_3} = 1$ et $\frac{x_{O_3}}{x_{HO}} = \frac{k_{O_3} [O_3] [\text{DTPA-fer}]}{k_{HO_2} [HO^\circ] [\text{DTPA-fer}]} = \frac{k_{O_3}}{k_{HO_2}} \frac{k_{HO_1}}{k_{HO_2} A}$:

Application numérique : attention aux unités

$$\frac{x_{O_3}}{x_{HO}} = \frac{500 \times 5,0 \cdot 10^9}{1,5 \cdot 10^9 \times (1,7 \cdot 10^{-4} \times 10^6)} = 9,75$$

$$\boxed{x_{HO} = 9,3 \% \text{ et } x_{O_3} = 90,7 \%}$$

La dégradation est principalement due à l'ozone .