

Cinétique de l'élimination du Fe^{2+} dans de l'eau aérée (extrait agro 2021)

(1)

15. On mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde qui correspond au max d'absorption de Fe^{2+} . On utilise la loi de Beer Lambert $A = \epsilon l [\text{Fe}^{2+}]$. Il faut faire une courbe d'étalonnage et reporter l'absorbance de la solution à étudier.

16. On peut constater que $\ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]_0}$ varie linéairement.

$$\text{A } \text{pOH} \text{ et } \text{P}_{\text{O}_2} \text{ fixés, } N = k_0 [\text{HO}^-]^b [\text{P}_{\text{O}_2}]^c [\text{Fe}^{2+}]^a = k_{\text{app}} [\text{Fe}^{2+}]^a$$

$$\text{Si } a=1, N = -\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{Fe}^{2+}] \Leftrightarrow [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}]_0 \exp(-k_{\text{app}} t)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = -k_{\text{app}} t$$

On peut identifier ces expressions aux équations de droites modélisées (méthode intégrale).

D'où $\boxed{a=1}$ (confirmation de l'hypothèse 1)

17. La réaction la plus rapide est celle avec $\text{pOH} = 6,52$ ($[\text{HO}^-] = 10^{-6,52} \text{ mol/L}$)

$k_{\text{app}} = \text{pente de la droite}$

$$\boxed{k_{\text{app}} = 0,564 \text{ min}^{-1}}$$

Né pas oublier l'unité!

18. C'est la méthode d'isolement d'Oswald.

$$\text{On a } k_{\text{app}} = k_0 [\text{HO}^-]^b [\text{P}_{\text{O}_2}]^c \text{ On cherche } b \text{ et } c$$

- les 6 premières colonnes correspondent à $\text{P}_{\text{O}_2} = \text{cte} = 0,209 \text{ atm}$
- les 6 dernières " " " " $[\text{HO}^-] = \text{cte} = 10 \times 10^{-8} = 10^{-7} \text{ mol/L}$

$$\text{On a } \ln k_{\text{app}} = \ln k_0 + b \ln [\text{HO}^-] + c \ln [\text{P}_{\text{O}_2}]$$

On peut tracer $\ln k_{\text{app}}$ en fonction de $\ln [\text{HO}^-]$ sur les 6 premières colonnes $\Rightarrow$

On trouve une droite de pente b

On peut ensuite tracer $\ln k_{\text{app}}$ en fonction de P_{O_2} sur les 6 dernières colonnes $\Rightarrow$ on trouve une droite de pente c .

ça marche aussi avec des "log" à la place de "ln". On peut faire la régression à la calculatrice (en donnant le x^2): $\log k_{\text{app}} = \log k_0 + b \log [\text{HO}^-] + c \log [\text{P}_{\text{O}_2}]$

On trouve

$$\boxed{b=2}$$

$$\text{et } \boxed{c=1}$$

(b et c sont des entiers)

Si on veut "aller vite", on peut se contenter de 2 valeurs

(2)

Par exemple avec la 1^{re} et la 6^{ème} colonne pour b

$$k_{\text{app}1} = -1,68 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} = k_0 [\text{HO}^-]_1^b [\text{P}_{\text{O}_2}]_1^c$$

$$k_{\text{app}6} = -16,83 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = k_0 [\text{HO}^-]_6^b [\text{P}_{\text{O}_2}]_6^c$$

$$\text{On fait le rapport: } \frac{k_{\text{app}6}}{k_{\text{app}1}} = \frac{16,83}{1,68} = \left(\frac{[\text{HO}^-]_6}{[\text{HO}^-]_1} \right)^b = \left(\frac{10}{3,16} \right)^b \Rightarrow \boxed{b=2} = \frac{\ln \frac{16,83}{1,68}}{\ln \frac{10}{3,16}}$$

Rem: on peut aussi remarquer qu'entre les colonnes 4 et 6, $[\text{HO}^-]$ est multiplié par 2 alors que k_{app} est multiplié par 4 (environ) $\Rightarrow$ sans effort on trouve $\boxed{b=2}$

avec les colonnes 6 et 7, on a P_{O_2} divisé par 2 $\Rightarrow k_{\text{app}}$ divisé par 2

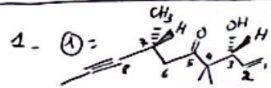
$\Rightarrow$ sans calcul compliqué $\boxed{c=1}$

Quelle méthode choisir? dans tous les cas, la meilleure méthode est celle qui prend en compte le maximum de valeurs expérimentales $\Rightarrow$ c'est mieux de tracer les 2 droites de 6 points chacune ou de faire les 2 régressions à la calculatrice. MAIS c'est aussi plus long... et un peu répétitif

Compromis acceptable: "proposer" la régression et abréger sur b ou c

Etude cinétique d'une catalyse asymétrique (GSE 224)

(1)



2 carbones asymétriques: 3C et 2C

sur 3C : $-H < ^3C < -^2C < -OH$

sur 2C : $-H < -CH_3 < -^3C < -^1C$
 $\uparrow$ 1C au rang 2 $\uparrow$ 3C au rang 2

on en déduit la configuration $\boxed{3(R) 2(R)}$

10. Sur la figure 3, on observe que la concentration en produit passe par un maximum pour une température de 50 à 52°C. Ça correspond à la température optimale de la conversion. A basse température, l'enzyme est moins efficace, c'est la propriété générale de la catalyse, les réactions sont plus rapides si $T \uparrow$. En revanche, on observe que l'enzyme devient moins efficace si $T > 53^\circ C$. Il est probable que l'enzyme soit dénaturée à haute température (conformation modifiée).

11. Conservation sur E: $[E]_0 = [E] + [EG]$

12. AEQS valide si EG est formé difficilement puis réagit facilement alors $[EG]$ est faible et $\frac{d[EG]}{dt} \approx 0$ ($[EG]$ constant)

13. On applique avec les lois de Van't Hoff: $0 = \frac{d[EG]}{dt} = +v_2 - v_1 - v_2$

$$\Leftrightarrow 0 = k_1[G][E] - k_{-1}[EG] - k_2[EG]$$

à remplacer par $[E]_0 - [EG]$ pour faire intervenir $[E]_0$, avec la conservation

$$0 = k_1[G][E]_0 - k_1[G][EG] - k_{-1}[EG] - k_2[EG]$$

On isole $[EG] = \frac{k_1[G][E]_0}{k_{-1}[G] + k_1 + k_2}$ et on remplace dans l'expression

$$\text{de la vitesse: } v = \frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2[EG] = \frac{k_1 k_2 [G][E]_0}{k_{-1}[G] + k_1 + k_2}$$

Pour avoir la forme souhaitée, on divise tout par k_1 :

$$v = \frac{k_2 [G][E]_0}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [G]}$$

v_0 est la vitesse initiale: $v_0 = \frac{k_2 [E]_0 [G]_0}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [G]_0}$
 (alors $[P] = [R]_0$)

On identifie avec l'expression de l'énoncé en posant $v_{max} = k_2 [E]_0$ et $K_H = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$

14. $v = v_{max} = k_2 [E]_0$ si $[EG] = [E]_0$ (car $v = v_2 = k_2 [ES]$ en général)

c'est à dire quand $[E] = 0$. Ça correspond à l'enzyme saturée, il n'y a plus d'enzyme sous forme libre, tout est sous la forme EG

K_H a la dimension d'une concentration. Si $[G]_0 = K_H$ alors $v_0 = \frac{v_{max}}{2}$
 → c'est la concentration en substrat qui permet d'avoir la vitesse $\frac{v_{max}}{2}$

15. On exprime d'abord $\frac{1}{v_0} = \frac{K_H + [G]_0}{v_{max} [G]_0} = \underbrace{\frac{K_H}{v_{max}}}_a \times \underbrace{\frac{1}{[G]_0}}_x + \underbrace{\frac{1}{v_{max}}}_b$

Sur la figure 4, on observe bien que $\frac{1}{v_0}$ est de la forme $a \times \frac{1}{[G]_0} + b$
 ! il faut des unités pour utiliser a et b. $a = 28,633 \text{ min}$

$$b = 0,164 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

D'où pour le substrat (R): $v_{max} = \frac{1}{b} = 6,10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
 et $K_H = v_{max} \times a = 175 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($= a/b$)

De même pour le substrat (S), avec la figure 5, on trouve $v_{max} = 3,08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
 $K_H = 178 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

16. On peut observer que K_H est quasiment identique pour les 2 configurations de substrat. En revanche, la vitesse v_{max} est deux fois plus élevée sur le substrat (R) que sur le (S). Avec ce modèle, on justifie que la catalyse est plus efficace sur le substrat (R). En revanche, elle n'est que deux fois plus efficace donc un substrat racémique conduirait à un mélange $\left\{ \begin{array}{l} 2/3 \text{ ester issu du substrat (R)} \\ 1/3 \text{ ester " (S)} \end{array} \right.$

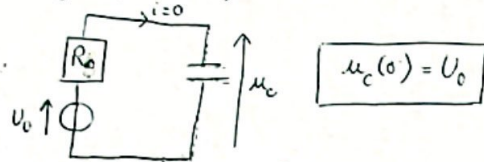
⇒ le modèle ne suffit pas à expliquer que seul l'ester issu du substrat (R) est obtenu

Etude du flash d'un appareil photo

(1)

1-a) Avant la fermeture, on a un régime permanent, il n'y a pas d'intensité dans la branche du condensateur.

Circuit équivalent à $t=0^-$:



C'est l'état final de la charge du condensateur par la fem U_0 .

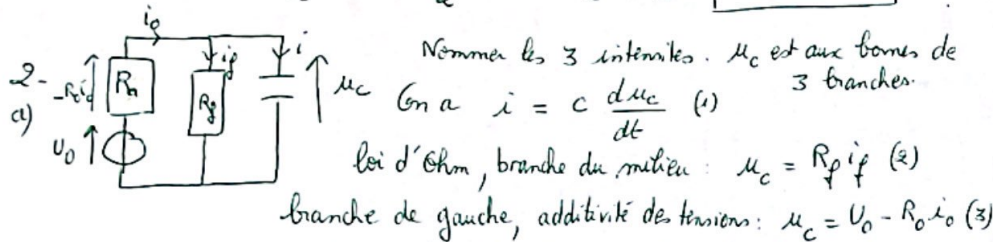
b) $i = C \frac{du}{dt}$ on a $i = C \frac{du}{dt}$

puissance reçue par le condensateur: $P = u \cdot i = C u \frac{du}{dt}$

énergie reçue pendant dt : $dE = P dt = C u du$

On intègre $E = \int dE = \int_0^u C u du = \frac{1}{2} C u^2$

c) AN: $E_0 = \frac{1}{2} C U_0^2 = \frac{1}{2} \times 80 \cdot 10^{-6} \times (200)^2 \Rightarrow E_0 = 1,6 \text{ J}$



Méthode: on exprime les 3 intensités et on reporte dans la loi des nœuds

(2) $\Leftrightarrow i_f = \frac{U_c}{R_f}$ (3) $\Leftrightarrow i_0 = \frac{U_0}{R_0} - \frac{U_c}{R_0}$

Loi des nœuds: $i_0 = i_f + i$

On remplace: $\frac{U_0}{R_0} - \frac{U_c}{R_0} = \frac{U_c}{R_f} + C \frac{du_c}{dt}$ il reste à mettre sous la forme souhaitée

$\Leftrightarrow U_c \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_f} \right) + C \frac{du_c}{dt} = \frac{U_0}{R_0}$
 $\Leftrightarrow U_c \left(\frac{R_f + R_0}{R_0 R_f} \right) + C \frac{du_c}{dt} = \frac{U_0}{R_0}$
 $\Leftrightarrow U_c + \frac{R_0 R_f}{R_f + R_0} C \frac{du_c}{dt} = \frac{R_f}{R_0 + R_f} U_0$

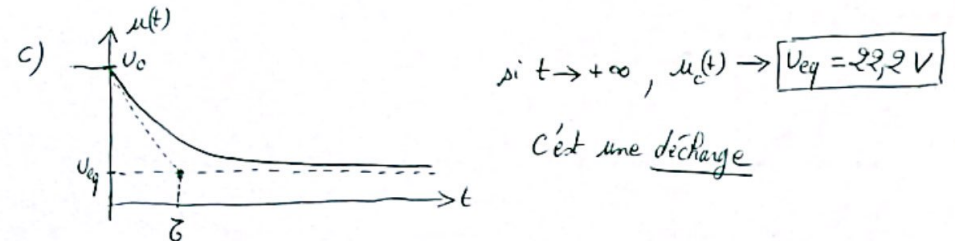
On a bien $U_c(t) + R_{eq} C \frac{du_c}{dt} = U_{eq}$

en posant $R_{eq} = \frac{R_0 R_f}{R_0 + R_f}$ et $U_{eq} = \frac{R_f}{R_0 + R_f} U_0$

2.b) Solution: $u_c(t) = U_{eq} + K \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ avec $\tau = R_{eq} C$ et $K = \text{constante}$

u est continue donc $u(0^+) = u(0^-) = U_0 = U_{eq} + K \Leftrightarrow K = U_0 - U_{eq}$

d'où $u(t) = U_{eq} + (U_0 - U_{eq}) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$



3- Par la formule du 1-b: $E' = \frac{1}{2} C U_{eq}^2 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ J}$ ($1,98 \cdot 10^{-3} \text{ J}$ à 3 chiffres)

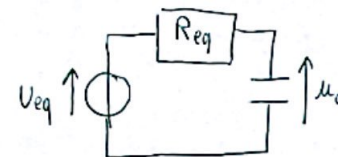
4. L'énergie perdue a été dissipée dans les résistances R_f et R_0 .
 Rem: R_f modifie la lampe $\Rightarrow$ une partie est convertie en énergie lumineuse (ce qui est le but d'un flash)

5. L'ordre de grandeur est 4 à 5 τ (comme d'hab!)

calcul de $\tau = R_{eq} C = \frac{R_0 R_f}{R_0 + R_f} C = 1,07 \cdot 10^{-3} \text{ s}$

$\Rightarrow$ il faut 4 à 5 ms pour la décharge

Rem: le circuit équivalent est:



donne la même équation différentielle.

Addition électrophile

1. alcène, le doublet π = nucléophile
(Δ Ne pas impliquer les liaisons du noyau aromatique)

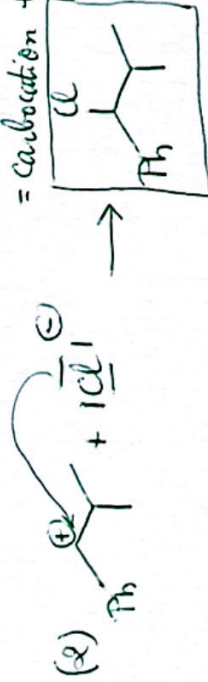
$\text{H}^+ \text{Cl}^-$ = site électrophile

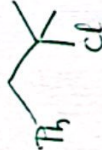
$\text{X}_Q > \text{X}_H$

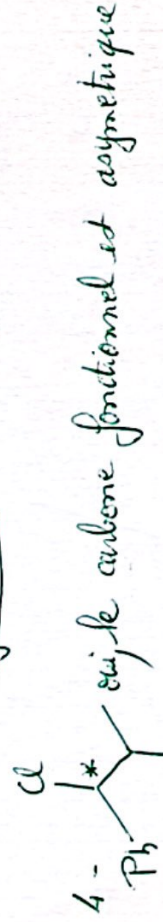
2. On peut noter -Ph le substituant phényle. Mécanisme en 2 étapes



= carbocation le + stable, stabilisé par résonance
= produit majoritaire (le carbocation tertiaire ici.)



3. Addition régiosélective
Le produit minoritaire est 

4.  ou le carbone fonctionnel est asymétrique

Toutefois, le chlore peut se fixer indifféremment des 2 côtés du carbocation $\Rightarrow$ on obtient un mélange racémique, 50% de (R) et 50% de (S) $\Rightarrow$ Pas d'activité optique

5. L'étape limitante est la 1^{ère}, la formation du carbocation
C'est un IR instable car le carbone a une lacune électronique, il ne respecte pas la règle de l'octet
6. On peut faire l'hypothèse que $N_{\text{étape}} \approx N_{\text{étape limitante}}$
 $\Rightarrow$ ordre 1 par la loi de Van't Hoff : $N = R_p [\text{alcène}]$

Partie 3 : c'est le circuit du cours ! Sauf 6.

6. Il suffit de remplacer "R" par "R + π ". On a alors

$$\mu(t) = E \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \text{ et } \mu(t) = \frac{E}{R + \pi} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

$$\tau' = (R + \pi) C$$