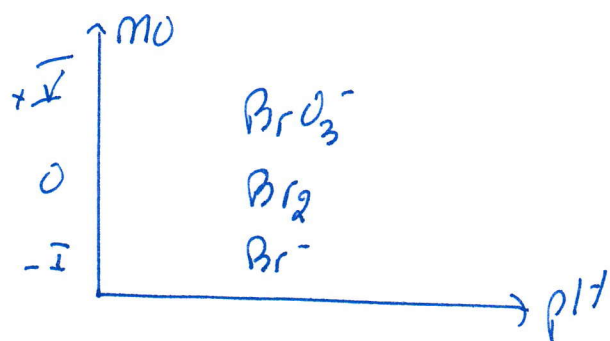
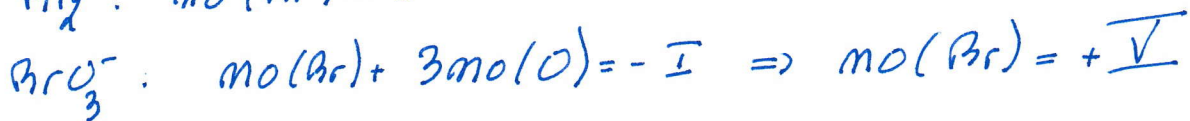
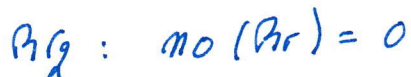


Devoir surveillé
(corrige)

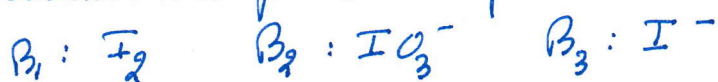
BCPST 2
2025-2026



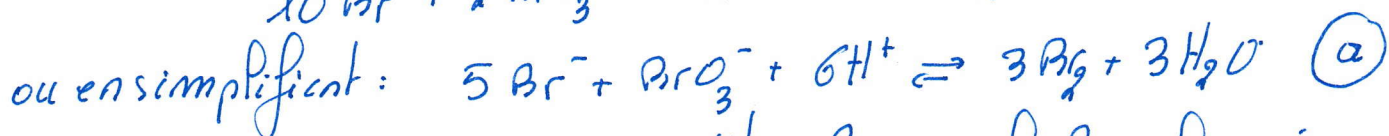
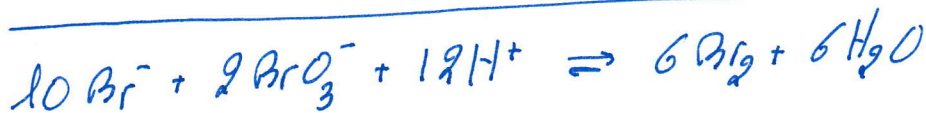
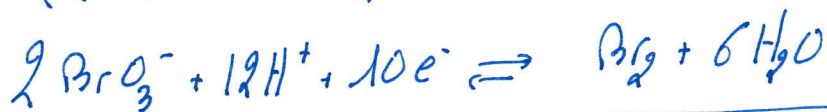
on remplit le diagramme de basen haut par nombre d'oxydation croissant $\Rightarrow$



Même raisonnement pour les espèces de l'iode :

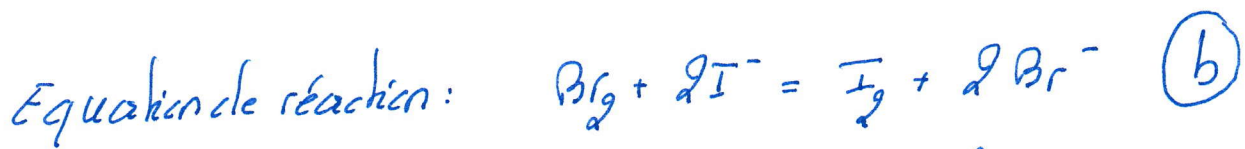


2. En milieu acide les espèces Br^- et BrO_3^- sont incompatibles (domaines A_2 et A_3 totalement disjoints pour $\text{pH} < 5.5$) $\Rightarrow$ réaction de médiamutation pour former Br_2 .



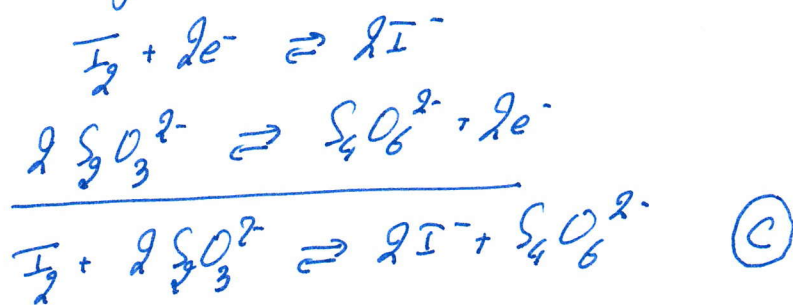
3. Le phénol réagit au cours de l'étape 2, avec le Br_2 formé lors de l'acidification (médiamutation).

4. Les ions iodures réagissent avec l'excès de dibrome (domaines A_1 et B_3 totalement disjoints) pour former du diiode et des ions bromures. Le diiode formé pourra être titré par un titrage colorimétrique.



5. Le diode n'est stable que pour un pH inférieur à 8.5 environ (domaine Br). Au delà de ce pH, il se dismuté en ion iodure et en ion iodate. Il faut donc rester en milieu acide pour éviter cette dismutation.

6. étape 4: Titrage du diode par le dithiosulfate



7. $n_{\text{Br}^- \text{ initial}} = C_1 V_1$

AN: $n_{\text{Br}^- \text{ initial}} = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol.}$

$n_{\text{BrO}_3^- \text{ initial}} = C_2 V_2$

AN: $n_{\text{BrO}_3^- \text{ initial}} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 10^{-5} \text{ mol.}$

$\Rightarrow n_{\text{Br}^- \text{ initial}} = 100 n_{\text{BrO}_3^- \text{ initial}} > 5 \cdot n_{\text{BrO}_3^- \text{ initial}}$

$\Rightarrow$ à l'issue de la réaction @ les ions BrO_3^- ont été entièrement consommés et il reste des ions Br^- en excès.

8. BrO_3^- étant le réactif limitant:

$$n_{\text{BrO}_3^- \text{ initial}} \underset{\text{réactif @}}{\uparrow} \frac{n_{\text{Br}_2 \text{ formé}}}{3}$$

$\Rightarrow n_{\text{Br}_2 \text{ formé}} = 3 \cdot n_{\text{BrO}_3^- \text{ initial}} \quad \text{AN: } n_{\text{Br}_2 \text{ formé}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

9. D'après l'équation de réaction (c) :

à l'équivalence $n_{I_2 \text{ formé}} = \frac{n_{S_2O_3^{2-} \text{ versé}}}{2}$

$\Rightarrow n_{I_2 \text{ formé}} = \frac{C_{\text{Veq}}}{2}$

AN: $n_{I_2 \text{ formé}} = \frac{0,0100 \times 5,54 \cdot 10^{-3}}{2}$

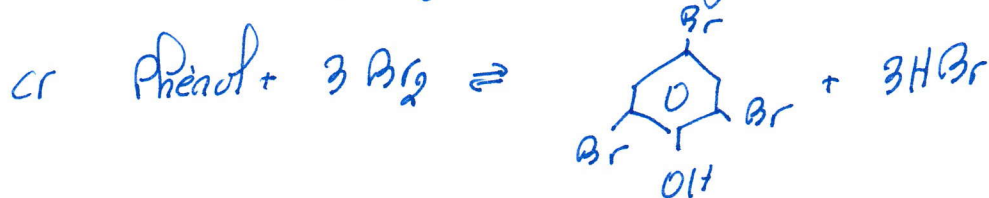
$n_{I_2 \text{ formé}} = 2,97 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

or d'après l'équation de réaction (b) :

$n_{I_2 \text{ formé}} = n_{Br_2 \text{ excé}} \Rightarrow n_{Br_2 \text{ excé}} = 2,97 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$

10. Soit $n_{Br_2 \text{ réagi}}$ la quantité, en moles, de dibrome ayant réagi avec le phénol :

$n_{Br_2 \text{ réagi}} = n_{Br_2 \text{ formé}} - n_{Br_2 \text{ excé.}}$



D'où $n_{\text{phénol}} = \frac{n_{Br_2 \text{ réagi}}}{3}$

AN: $n_{\text{phénol}} = \frac{3 \cdot 10^{-5} - 2,97 \cdot 10^{-5}}{3}$

$n_{\text{phénol}} = 10^{-7} \text{ mol.}$

$\Rightarrow m_{\text{phénol}} = n_{\text{phénol}} \times M_{\text{phénol}} \Rightarrow$ AN: $m_{\text{phénol}} = 94,1 \cdot 10^{-7} \text{ g.}$

Soit $c_{\text{phénol}}$ la concentration, en masse, de phénol dans l'eau fluorée

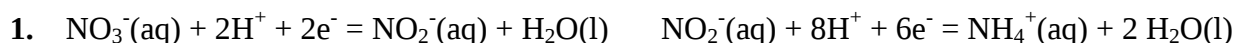
$c_{\text{phénol}} = \frac{m_{\text{phénol}}}{V_0}$

AN: $c_{\text{phénol}} = \frac{94,1 \cdot 10^{-7}}{10 \cdot 10^{-3}} = 94,1 \cdot 10^{-5} \text{ g. L}^{-1}$

$= 0,941 \text{ mg. L}^{-1}$

$\Rightarrow$ l'eau fluorée n'est pas polluée.

Problème : assimilation du nitrate chez les végétaux
(d'après Concours Agro 2025)



Les transformations des ions nitrate en ions nitrite et des ions nitrite en ions ammonium sont des réductions

2. L'AEQS s'applique à un intermédiaire réactionnel difficilement formé et facilement détruit, d'un point de vue cinétique, après un court temps d'induction.

$$(1) \frac{d[ES]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_{-1} - v_2 + v_{-2} - v_3$$

$$(2) \frac{d[ESS]}{dt} \approx 0 = v_2 - v_{-2}$$

Conservation de la matière : $[E]_0 = [E] + [ES] + [ESS]$ (3)

Puis en appliquant la loi de Van't Hoff aux différents actes élémentaires :

$$(2) \Rightarrow 0 = k_2[S][ES] + k_{-2}[ESS] \Rightarrow [ESS] = \frac{k_2[S][ES]}{k_{-2}} \quad (4)$$

$$(1)+(2) \Rightarrow 0 = v_1 - v_{-1} - v_3 \Rightarrow k_1[S][E] - k_{-1}[ES] - k_3[ES] \Rightarrow [E] = \frac{(k_{-1}+k_3)[ES]}{k_1[S]} \quad (5)$$

$$(3), (4), (5) \Rightarrow [E]_0 = \frac{(k_{-1}+k_3)[ES]}{k_1[S]} + [ES] + \frac{k_2[S][ES]}{k_{-2}} \Rightarrow [ES] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{(k_{-1}+k_3)}{k_1[S]} + \frac{k_2[S]}{k_{-2}}}$$

$$3. \quad v_f(P) = v_3 = k_3[ES] = \frac{k_3 \times [E]_0}{1 + \frac{(k_{-1}+k_3)}{k_1[S]} + \frac{k_2[S]}{k_{-2}}}$$

Par identification : $K_1 = \frac{k_{-1}+k_3}{k_1}$ et $K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$

4. Selon le mécanisme réactionnel proposé :

$$v_f(\text{NO}_2^-) = \frac{k_3 \times [E]_0}{1 + \frac{K_1}{[\text{NO}_3^-]} + K_2[\text{NO}_3^-]} \Rightarrow \frac{1}{v_f(\text{NO}_2^-)} = \frac{1 + \frac{K_1}{[\text{NO}_3^-]} + K_2[\text{NO}_3^-]}{k_3 \times [E]_0}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{v_f(\text{NO}_2^-)} = \frac{1}{k_3 \times [E]_0} + \frac{K_1}{k_3 \times [E]_0} \times \frac{1}{[\text{NO}_3^-]} + \frac{K_2}{k_3 \times [E]_0} \times [\text{NO}_3^-]$$

- **Pour de faibles concentrations en ions nitrate**, on peut supposer que le terme $\frac{K_1}{k_3 \times [E]_0} \times \frac{1}{[\text{NO}_3^-]}$ l'emporte sur le terme $\frac{K_2}{k_3 \times [E]_0} \times [\text{NO}_3^-]$: $\Rightarrow \frac{1}{v_f(\text{NO}_2^-)} = \frac{1}{k_3 \times [E]_0} + \frac{K_1}{k_3 \times [E]_0} \times \frac{1}{[\text{NO}_3^-]}$

En traçant $\frac{1}{v_f(\text{NO}_2^-)}$ en fonction de $\frac{1}{[\text{NO}_3^-]}$, on observe que les points expérimentaux s'alignent bien suivant une droite (coefficient de corrélation = 0,999) avec des résidus répartis aléatoirement autour de la droite-modèle. Le modèle proposé est donc en adéquation avec les résultats expérimentaux

- **Pour de fortes concentrations en ions nitrate**, on peut supposer que le terme $\frac{K_2}{k_3 \times [E]_0} \times [\text{NO}_3^-]$ l'emporte sur le terme $\frac{K_1}{k_3 \times [E]_0} \times \frac{1}{[\text{NO}_3^-]}$: $\Rightarrow \frac{1}{v_f(\text{NO}_2^-)} = \frac{1}{k_3 \times [E]_0} + \frac{K_2}{k_3 \times [E]_0} \times [\text{NO}_3^-]$

En traçant $\frac{1}{v_f(\text{NO}_2^-)}$ en fonction de $[\text{NO}_3^-]$, on observe que les points expérimentaux s'alignent bien suivant une droite (coefficient de corrélation = 0,994 moins bon que le

précédent) avec des résidus répartis aléatoirement autour de la droite-modèle. Le modèle proposé est donc en adéquation avec les résultats expérimentaux.

5. **Pour de faibles concentrations en ions nitrate :** $\frac{1}{v_f(NO_2^-)} = \frac{1}{k_3 \times [E]_0} + \frac{K_1}{k_3 \times [E]_0} \times \frac{1}{[NO_3^-]}$

Coefficient directeur de la droite-modèle : $a = \frac{K_1}{k_3 \times [E]_0}$

Ordonnée à l'origine de la droite-modèle : $b = \frac{1}{k_3 \times [E]_0}$

$\Rightarrow K_1 = \frac{a}{b}$ AN : $K_1 = \frac{0,146}{0,209} = 0,699 \mu mol \cdot mL^{-1}$

Pour de fortes concentrations en ions nitrate : $\frac{1}{v_f(NO_2^-)} = \frac{1}{k_3 \times [E]_0} + \frac{K_2}{k_3 \times [E]_0} \times [NO_3^-]$

Coefficient directeur de la droite-modèle : $a = \frac{K_2}{k_3 \times [E]_0}$

Ordonnée à l'origine de la droite-modèle : $b = \frac{1}{k_3 \times [E]_0}$

$\Rightarrow K_2 = \frac{a}{b}$ AN : $K_2 = \frac{0,018}{0,229} = 0,0786 mL \cdot \mu mol^{-1}$

6. **Pour de faibles concentrations en ion nitrate**, l'activité enzymatique croît avec la concentration en ions nitrate, ce qui est en accord avec le tracé de la Figure 9 et l'étude du mécanisme dans cette gamme de concentration : $\frac{1}{v_f(NO_2^-)}$ est une fonction affine croissante de $\frac{1}{[NO_3^-]}$:

$[NO_3^-] \nearrow \Rightarrow \frac{1}{[NO_3^-]} \searrow \Rightarrow \frac{1}{v_f(NO_2^-)} \searrow \Rightarrow v_f(NO_2^-) \nearrow \Rightarrow \text{activité enzymatique} \nearrow$

Pour de fortes concentrations en ion nitrate, l'activité enzymatique décroît avec la concentration en ions nitrate, ce qui est en accord avec le tracé de la Figure 10 et l'étude du mécanisme dans cette gamme de concentration : $\frac{1}{v_f(NO_2^-)}$ est une fonction affine croissante de $[NO_3^-]$:

$[NO_3^-] \nearrow \Rightarrow \frac{1}{v_f(NO_2^-)} \nearrow \Rightarrow v_f(NO_2^-) \searrow \Rightarrow \text{activité enzymatique} \searrow$

L'activité enzymatique est donc optimale pour une concentration « intermédiaire » en ions nitrate