

Devoir surveillé n°6**Problème n°1 :** dosage du phénol par oxydoréduction
(d'après Concours G2E 2025)**Données**Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ Constante de FARADAY : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$ à 298K.

Masses molaires :

espèce	phénol	tert-butanol	2,4,6-tribromophénol
formule moléculaire	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}$
$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	94,1	74,1	330,8

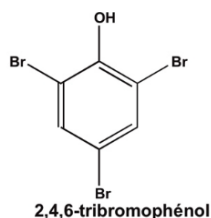
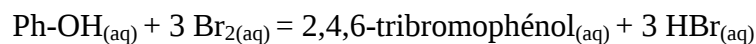
Données thermodynamiques à 298 K :

couple	phénol/phénolate	tert-butanol/tert-butanolate	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
pK_a	9,9	16,5	10,3

couple	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$	$\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-(\text{aq})$	$\text{IO}_3^-(\text{aq})/\text{I}_2(\text{aq})$	$\text{BrO}_3^-(\text{aq})/\text{Br}_2(\text{aq})$
E° / V	0,09	0,54	1,08	1,20	1,50

L'**empois d'amidon** est un indicateur coloré incolore qui devient violet en présence de diiode.

Une des méthodes de dosage d'une solution aqueuse contenant du phénol consiste à le faire réagir avec du dibrome. Il se forme alors un solide, le 2,4,6 tribromo-phénol selon l'équation :



Protocole

• Étape 1

Dans un erlenmeyer de 200 mL, mélanger dans cet ordre :

- un volume $V_0 = 10,0$ mL d'eau fluviale susceptible de contenir du phénol.
- un volume V_1 de 20,0 mL d'une solution de bromure de potassium KBr de concentration $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- un volume $V_2 = 20,0$ mL de solution de bromate de potassium KBrO_3 de concentration $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

• Étape 2

Additionner lentement, sous agitation 10 mL d'acide sulfurique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; boucher et laisser sous agitation 5 minutes puis laisser reposer.

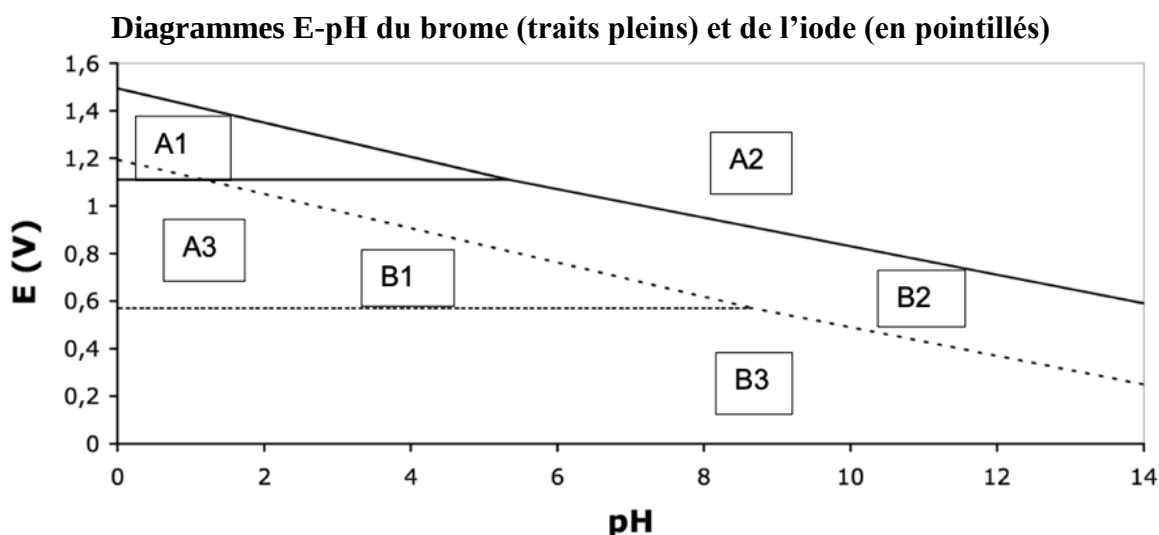
• Étape 3 :

Ajouter 10,0 mL de solution d'iodure de potassium à $0,600 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; boucher ; agiter pendant 2 minutes.

• Étape 4 :

Titre par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration $C = 0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence d'empois d'amidon. Une disparition de la coloration violette est observée pour un volume versé de thiosulfate $V_{\text{eq}} = 5,94$ mL. Toutes les réactions de ces différentes étapes sont supposées quantitatives.

1. Dans le diagramme potentiel-pH ci-dessous, associer aux espèces du brome (bromure Br^- , bromate BrO_3^- , Br_2 dibrome) les domaines A1 ; A2 et A3 et aux espèces de l'iode (iodure I^- , diiode I_2 et iodate IO_3^-) les domaines B1 ; B2 ; B3 en justifiant l'attribution.



2. En se limitant aux espèces du brome, que se passe-t-il au cours de l'étape 2 quand le mélange d'ions bromure et d'ions bromate est acidifié ? Donner l'équation de la réaction mise en jeu.
3. Indiquer l'étape au cours de laquelle le phénol réagit avec le dibrome **formé en large excès**.
4. Décrire l'intérêt de l'ajout d'ions iodure. Ecrire l'équation de la réaction qui modélise la transformation.

5. Donner la raison pour laquelle il faut rester en milieu acide pour l'étape 3. Évaluer le pH à ne pas dépasser et indiquer le nom du phénomène en jeu.
6. Écrire l'équation de la réaction relative à l'étape 4.
7. Calculer les quantités de matière initiales en ions bromure et bromate. En déduire le réactif limitant.
8. Calculer la quantité totale de dibrome formé.
9. Calculer la quantité de matière de diiode formé et en déduire la quantité de dibrome n'ayant pas réagi avec le phénol.
10. La teneur maximale d'un échantillon d'eau fluviale ne doit pas dépasser $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. A partir des calculs précédents, déterminer si cet échantillon est pollué par le phénol.

Problème n°2 : assimilation du nitrate chez les végétaux (d'après Concours Agro 2025)

L'assimilation des ions nitrate NO_3^- est un processus spécifique aux végétaux. Ces derniers doivent les convertir en ions ammonium NH_4^+ .

Cette transformation nécessite de l'énergie et se réalise par deux étapes successives :

- la première permet la transformation des ions nitrate NO_3^- en ions nitrite NO_2^- à l'aide de l'enzyme notée *Enz1* ;
- la seconde permet la transformation des ions nitrite NO_2^- en ions ammonium NH_4^+ à l'aide de l'enzyme *Enz2*.

1. Déterminer, en justifiant, la nature de la transformation des ions nitrate NO_3^- en ions nitrite NO_2^- et des ions nitrite NO_2^- en ions ammonium NH_4^+ .

L'étude cinétique de la transformation des ions nitrate NO_3^- en ions nitrite NO_2^- catalysée par l'enzyme *Enz1* est décrite dans les travaux de Fatima Naman¹.

Le mécanisme réactionnel proposé par l'équipe de Fatima Naman est donné figure 1. Les constantes de vitesse k_i des différentes réactions élémentaires y sont également présentées. Les ions nitrate NO_3^- et nitrite NO_2^- sont notés respectivement S et P et l'enzyme *Enz1* est notée E. Les notations ES et ESS correspondent quant à elles à des complexes formés entre l'enzyme et une ou deux molécules de substrat S. La concentration en quantité de matière initiale en enzyme est notée $[E]_0$.



Figure 1 – Mécanisme réactionnel de la transformation des ions nitrate NO_3^- (S) en ions nitrite NO_2^- (P) catalysée par l'enzyme *Enz1* (E)

¹ Fatima Naman, Mesures in vivo et in vitro de l'activité nitrate réductase dans les feuilles de la betterave à sucre, Actes Jnst. Agron. Veto (Maroc) 1997, Vol. 17 (2) : 95-101

2. Rappeler les hypothèses de l'approximation des états quasi-stationnaires AEQS. En appliquant cette approximation aux complexes ES et ESS, exprimer la concentration en quantité de matière [ES] en fonction de la concentration initiale en enzyme $[E]_0$, de la concentration du substrat [S] et des constantes de vitesse impliquées dans le mécanisme.

3. Montrer que la vitesse de formation du produit P s'exprime par :

$$v_f(P) = \frac{k_3 \times [E]_0}{1 + \frac{K_1}{[S]} + K_2 \times [S]}$$

Identifier les constantes K_1 et K_2 en fonction des constantes de vitesse k_i des différentes réactions élémentaires i .

Afin de déterminer les constantes K_1 et K_2 , l'équipe de Fatima Naman a proposé deux modélisations linéaires (figures 2 et 3) permettant d'étudier l'influence de la concentration en ions nitrate NO_3^- sur la vitesse de formation des ions NO_2^- .

- Commenter, à l'aide des figures 2 et 3, l'adéquation des deux modélisations avec les résultats expérimentaux.
- Proposer, à l'aide des figures 2 et 3, une méthode de détermination des constantes K_1 et K_2 . Les déterminer numériquement.

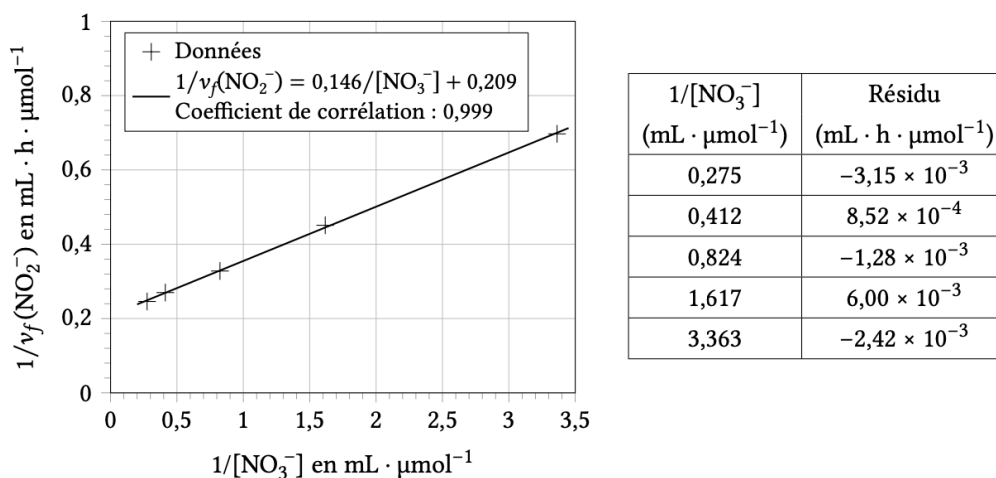


Figure 2 – Tracé de $1/v_f(\text{NO}_2^-)$ en fonction de $1/[\text{NO}_3^-]$ pour des concentrations faibles en ions NO_3^-

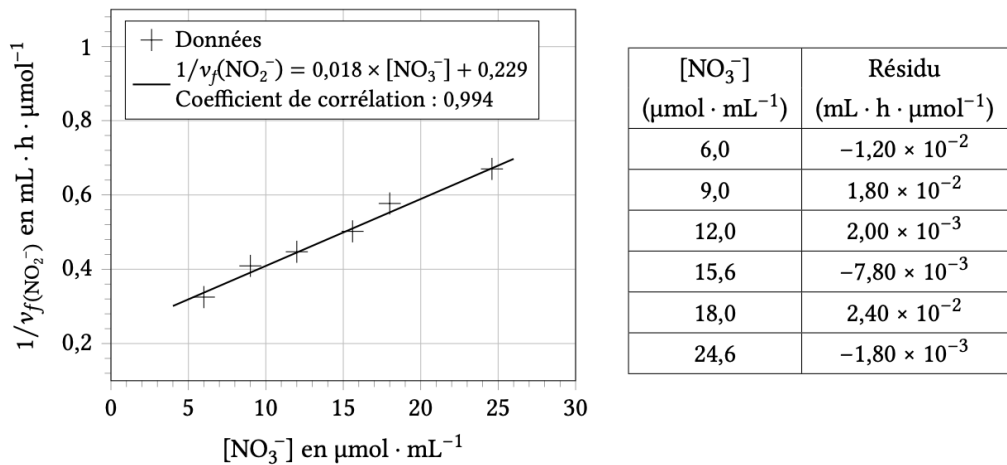


Figure 3 – Tracé de $1/v_f(\text{NO}_2^-)$ en fonction de $[\text{NO}_3^-]$ pour des concentrations fortes en ions NO_3^-

Une solution d'enzyme *Enz1* est préparée. L'activité enzymatique de l'enzyme *Enz1* se définit comme la concentration en quantité de matière d'ions NO_2^- formés par l'enzyme *Enz1* par heure et par millilitre de solution S d'enzyme. Elle s'exprime en $\mu\text{mol NO}_2^- \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mL}^{-1}$. La figure 4 illustre l'influence de la concentration en quantité de matière en ion nitrate sur l'activité enzymatique de l'enzyme *Enz1*.

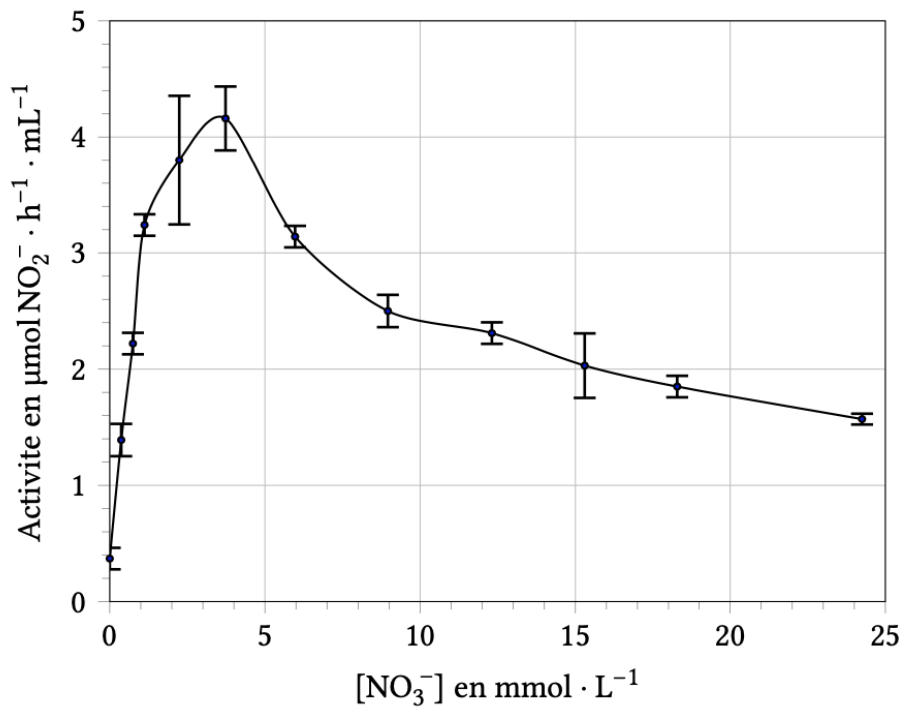


Figure 4 – Effet de la concentration en quantité de matière en ions nitrate NO_3^- sur l'activité de l'enzyme *Enz1*

6. En utilisant les résultats obtenus lors de l'étude du mécanisme, proposer une interprétation à l'influence de la variation de la concentration en quantité de matière en ions nitrate NO_3^- sur l'activité enzymatique (figure 4).