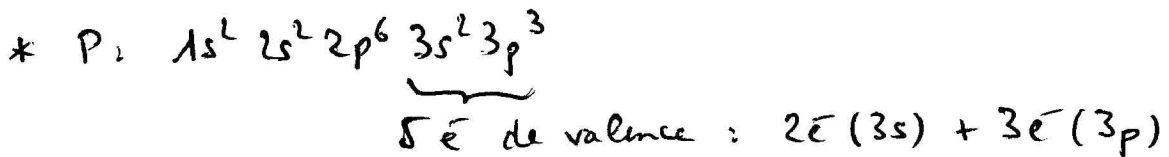


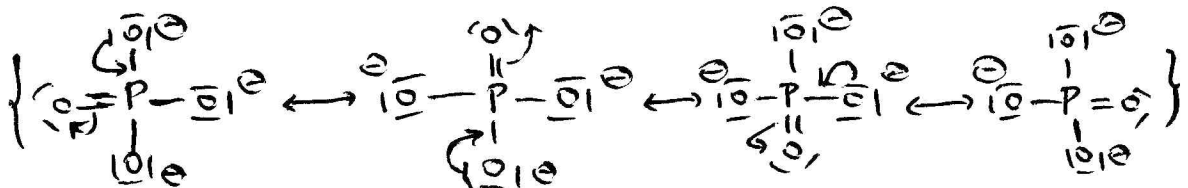
Q26) * régle de Klechkovski : les OA sont remplies par énergie croissante, c'est-à-dire par $(n+l)$ croissant; et pour 2 OA de même somme $n+l$, les OA sont remplis par n croissant.

* principe d'exclusion de Pauli : 2 e^- d'un même atome ne peuvent pas posséder le même quadruplet de nombres quantiques $(n, l, m_l, m_s) \Rightarrow$ au maximum 2 e^- par OA, les spins étant alors opposés.

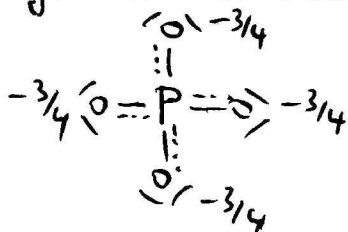
* remarque : la règle de Hund n'explique que la répartition des e^- au sein d'une sous-couche (OA dégénérées) : règle pas demandée ici!



Q27) * PO_4^{3-} : $5 + 4 \times 6 + 3 = 32 e^-$ de valence \Rightarrow 16 doublets



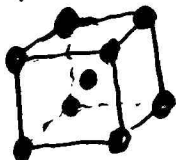
* hybride résonance :



les 4 sont toutes équivalentes $\Rightarrow I_e = \frac{4}{3}$

$AX_4 E_0 \Rightarrow$ géométrie tétraédrique avec $\alpha_{O-P-O} = \alpha_H = 109^\circ$

Q28) * Cubique centré :



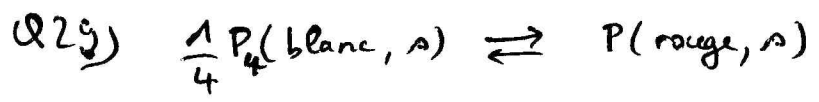
Contact suivant $\frac{1}{2}$ grande diagonale du cube : $2R = \frac{a\sqrt{3}}{2} \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} R$

* compacité: $G = \frac{V_{occupee}}{V_{disponible\ dans\ la\ maille}} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$

où $a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$ et $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2$ atomes

$\Rightarrow G = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{(4R)^3} \times 3\sqrt{3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68 = G$

A.N sans calculatrice: $G = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 3,1 \times 0,2 = 0,62$



* $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -\frac{1}{4} \Delta_f H_{P_4(white)}^\circ + \Delta_f H_P^\circ$
0 (référence de l'élément P)

$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

* $\Delta_r S^\circ = -\frac{1}{4} S_{m, P_4(white)}^\circ + S_{m, P(white)}^\circ$

A.N: $\Delta_r S^\circ = -\frac{41}{4} + 23 = 12,75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Q30) * $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -17 \cdot 10^3 - 300 \cdot 12,75 < 0$

or $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$ avec $Q_r = \frac{a_{P, white}}{a_{P_4, white}^{1/4}} = 1$

$\Rightarrow \Delta_r G = \Delta_r G^\circ < 0$

* d'après le critère d'évolution naturelle $\Delta_r G d\xi = -T dS_c \leq 0$,
 on en déduit que $d\xi \geq 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens direct \Rightarrow P(white) est stable thermodynamiquement.

* Le phosphore blanc est formé rapidement, ce qui explique la constatation expérimentale.

Q31) d'après les données, la sublimation de la paraffine a lieu à 643 K \Rightarrow il faut d'abord chauffer la paraffine avant qu'elle ne sublime. d'où :

$$E_{\text{sub}} = \underbrace{m \cdot c_p (T_f - T_i)}_{\text{chauffage paraffine}} + \underbrace{m \cdot \Delta_{\text{sub}} H^\circ}_{\text{changement d'état}}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_{\text{sub}} = m [c_p (T_f - T_i) + \Delta_{\text{sub}} H^\circ]}$$

$$\begin{aligned} \text{A.N. : } E_{\text{sub}} &= 2,8 \cdot 10^{-5} [880 \times 343 + 500 \cdot 10^3] \\ &= 2,8 \cdot 10^{-5} \times (301840 + 500000) \\ &= 2,8 \cdot 10^{-5} \times 801840 \approx \boxed{22,5 \text{ J} = E_{\text{sub}}} \end{aligned}$$



* influence d'une augmentation de P :

$$Q_r = \frac{a_{\text{P}_2\text{O}_5}^2}{a_{\text{P}_4(\text{g})} a_{\text{O}_2(\text{g})}^5} = \frac{P_{\text{P}_2\text{O}_5}^2 (P^\circ)^4}{P_{\text{P}_4} P_{\text{O}_2}^5} \stackrel{\text{Dalton}}{=} \frac{m_{\text{P}_2\text{O}_5}^2 n_{\text{gaz}}^4}{m_{\text{O}_2}^5 m_{\text{P}_4}} \times \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^4$$

$$P_i = y_i P = \frac{n_i}{n_{\text{gaz}}} P$$

si $P \uparrow$ (à n_i et $n_{\text{gaz}} = \text{cte}$) $\Rightarrow \boxed{Q_r \downarrow}$
 si $T = \text{cte} \Rightarrow K^\circ(T) = \text{cte}$

$$\Rightarrow \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} \text{ diminue}$$

si on part d'une situation d'équilibre ($\Delta_r G_{\text{avant}} = 0$),
 alors $\Delta_r G_{\text{après}} < 0$ lors de l'augmentation de P

$$\Rightarrow d\xi \geq 0 \text{ (car } \Delta_r G d\xi = -T dS_c \leq 0)$$

\Rightarrow évolution dans le sens direct.

* influence d'une augmentation de T :

$$\Delta_r H_1^\circ < 0 \text{ d'après l'énoncé} \Rightarrow \frac{d \ln K_1^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H_1^\circ}{RT^2} < 0$$

$\Rightarrow K_1^0(T)$ est décroissante

$\Rightarrow \frac{K_1^0 \text{ diminue si } T \text{ augmente}}{\text{or } P = c_k \Rightarrow Q_r = c_k} \left. \vphantom{\frac{K_1^0 \text{ diminue si } T \text{ augmente}}{\text{or } P = c_k \Rightarrow Q_r = c_k}} \right\} \Rightarrow \Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^0}$
 augmente

donc si $\Delta_r G_{avant} = 0 \Rightarrow \Delta_r G_{après} > 0$ si $T \uparrow$

de même $\Rightarrow dF \leq 0 \Rightarrow$ sous indirect

Q33) L'industrie choisit :

- 1 press^{on} élevée (2 bar) pour favoriser thermodynamiquement la réaction (d'après Q32).

- 1 température élevée (1700 K) : même si K^0 diminue si T augmente, on peut supposer que K^0 reste suffisamment élevée à 1700 K (l'énnoncé indique 1 valeur de $K_1^0 = 10^{48}$ sans préciser la température). De plus, une température élevée favorise la cinétique, selon la loi d'Arrhenius $k = A e^{-E_a/RT}$.

Q34) Bilan de matière pour P_4 au sein du RPAC en régime permanent :

$$\left(\frac{dm_{P_4}}{dt}\right)_{RPAC} = \left(\frac{dm_{P_4}}{dt}\right)_{entrée} + \left(\frac{dm_{P_4}}{dt}\right)_{réaction} + \left(\frac{dm_{P_4}}{dt}\right)_{sortie}$$

$$0 = F_e(P_4) - n_1 V - F_s(P_4)$$

\Rightarrow vitesse de réaction v :

$$v = n_1 = \frac{F_e(P_4) - F_s(P_4)}{V} \quad (*)$$

Q35) * Par définition du taux de conversion X_S , on a :

$$F_s(P_4) = F_e(P_4) \times (1 - X_S)$$

* D'autre part : $v = n_1 = k[P_4] = k[P_4]_S$ par continuité à la sortie du RPAC

$$\text{or } [P_4]_S = \frac{F_s(P_4)}{Q_{v,S}} \Rightarrow v = k \frac{F_e(P_4) (1 - X_S)}{Q_{v,S}}$$

d'où, en injectant ces 2 relations dans (*) :

$$v = k \frac{Fe(P_4)(1-X_S)}{Q_{V,S}} = \frac{Fe(P_4) - Fe(P_4)(1-X_S)}{V}$$

$$\Rightarrow \boxed{V = \frac{X_S}{1-X_S} \times \frac{Q_{V,S}}{k}}$$

$$\text{A.N. : } V = \frac{0,999}{0,001} \times \frac{140}{50} \approx \frac{140}{50} \times 1000 = 2800 \text{ L}$$

$$\Rightarrow \boxed{V = 2,8 \text{ m}^3}$$

Q36) Temps de séjour : $\tau = \frac{V}{Q_{V,S}} = \frac{2800}{140} = 20 \text{ s}$
pour le premier réacteur

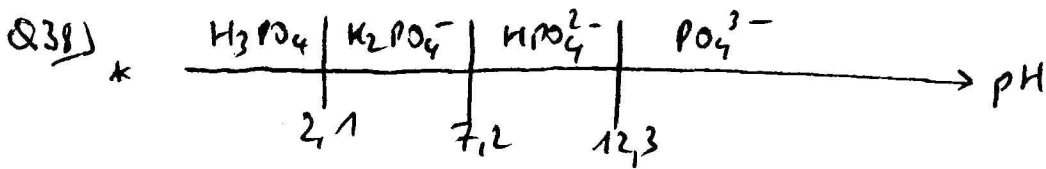
• $\tau' = \frac{V'}{Q_{V,S}} = \frac{6000}{140} \approx 45 \text{ s} > \tau \Rightarrow$ les réactifs

sejourner en moyenne plus longtemps dans le réacteur
de $V' = 6 \text{ m}^3 \Rightarrow$ la conversion sera meilleure car
le temps de réaction moyen est \oplus élevé : $X_S' > X_S$.

Q37) * 2 ml d'eau à tester avec 1 pipette jaugée, pour mesurer précisément l'eau et en déduire une concentration précise des phosphates présents.

* 1 ml d'acide sulfurique avec 1 éprouvette graduée ou 1 pipette graduée, car la mesure n'est pas obligatoire précise, on en veut juste 1 excès.

* L'ajout de l'excès d'acide sulfurique à l'échantillon contenant les ions phosphate (ou l'acide phosphorique) serait gênant pour un titrage pH-métrique par la soude car la concentration en phosphate est trop faible ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ donc de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)

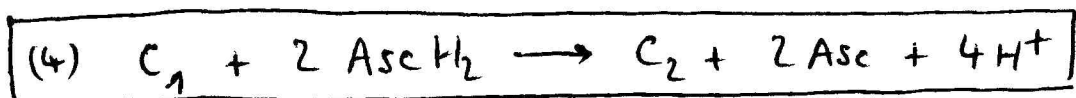
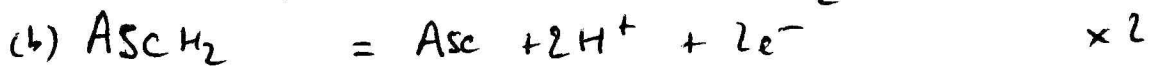
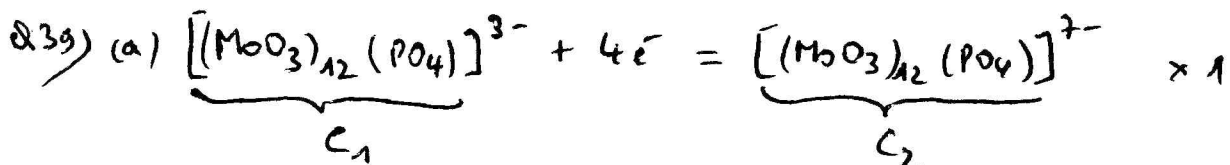


* Le volume 1 ml d'acide sulfurique à $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ permet d'assurer 1 pH très acide :

$$[H^+] = \frac{2 n_{H_2SO_4}}{V_{\text{poule}}} \quad \text{car } H_2SO_4 \text{ est 1 d'acide fort}$$

$$= \frac{2 \cdot C_{H_2SO_4} V_p}{V_{\text{poule}}} = \frac{2 \times 10 \times 1}{25} = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\text{pH} = -\log h \Rightarrow \boxed{\text{pH} \approx 0,1} \Rightarrow \boxed{H_3PO_4 \text{ prédomine}}$



$$K_4^0 = 10^{\frac{4}{0,06} (E_{C_1/C_2}^0 - E_{Asc/AsCH_2}^0)} = 10^{4 \times \frac{0,4}{0,06}}$$

\downarrow oxydant qui réagit \downarrow réducteur qui réagit

$\Rightarrow \boxed{K_4^0 \approx 10^{4 \times 7} = 10^{28}} \quad (K_4^0)^{1/4} = 10^7 > 10^4$

\Rightarrow réaction quasi-totale

Q40) * La loi de Beer-Lambert $A = \epsilon l c$ s'applique pour des solutions suffisamment diluées.

* Seul le complexe C_2 absorbe à $\lambda = 835 \text{ nm}$:

$$A = \epsilon_{C_2} l [C_2] = \epsilon_{C_2} l [C_1]$$

\uparrow
formé par (4)

\uparrow
formé par (3) (car C_1 limitant pour (4))

or $[C_1]_{\text{formé par (3)}} = [H_3PO_4]_i$ car H_3PO_4 est limitant

$$= \frac{c_0 V_{\text{eau}}}{V_{\text{poule}}}$$

$$\Rightarrow A = \epsilon c_2 l \frac{v_{eau}}{v_{viole}} c_0$$

proportionnelle à c_0

car $\epsilon c_2 l \frac{v_{eau}}{v_{viole}} = cte$

Q41) * la courbe d'étalonnage $A = f([K_2PO_4])$ est bien une droite, puisque la droite passe bien par tous les intervalles d'incertitude des points expérimentaux \Rightarrow le modèle linéaire est valide.

* $A = 0,25 \pm 0,05 \Rightarrow c_0 = \frac{A}{\text{pente}} = \frac{0,25}{0,7619} \approx \frac{0,25}{0,75}$

$$\Rightarrow c_0 \approx 0,33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

avec 1 incertitude de $\frac{0,05}{0,25} \times 100 = 20\%$, soit :

$$c_0 \approx 0,33 \pm 0,06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

\Rightarrow l'eau respecte la réglementation puisque toutes les valeurs de l'intervalle de valeurs de c_0 sont inférieures à $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (avec 1 niveau de confiance de 95%).

Q42) Le complexe enzyme-substrat EAC_h a une très courte durée de vie. Il réagit donc \oplus vite qu'il n'est formé \Rightarrow on peut lui appliquer l'AEQS (approximation des états quasi-stationnaires) :

$$\frac{d[EAC_h]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_{-1} - v_2$$

Q43) * Conservation de l'enzyme : $[E]_0 = [E] + [EAC_h]$

* par définition : $v = \frac{d[CH]}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = v_2 = k_2 [EAC_h]$

* or d'après l'AEQS : $0 = k_1 [E][ACR] - (k_{-1} + k_2) [EAC_h]$

comme $[E] = [E]_0 - [EACB]$, relation que l'on injecte dans l'expression précédente, il vient :

$$0 = k_1 [E]_0 [ACH] - k_1 [EACB] [ACH] - (k_{-1} + k_2) [EACB]$$

$$\Rightarrow [EACB] = \frac{k_1 [E]_0 [ACH]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [ACH]} = \frac{[E]_0 [ACH]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [ACH]}$$

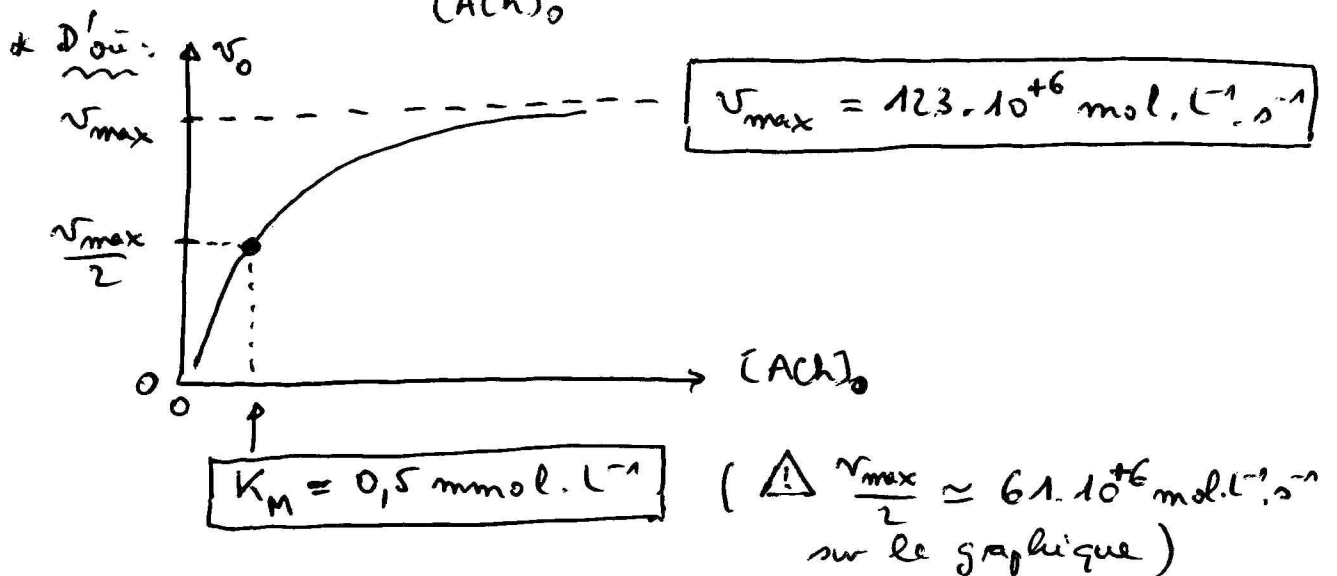
* Conclusion : $v = v_2 = k_2 [EACB] = \frac{k_2 [E]_0 [ACH]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [ACH]}$ (C&F)

Q44) * à $t=0$, $[ACH] = [ACH]_0 \Rightarrow v_0 = \frac{v_{\max} [ACH]_0}{K_M + [ACH]_0}$

* $v_0 = \frac{v_{\max}}{2} \Leftrightarrow \frac{[ACH]_0}{K_M + [ACH]_0} = \frac{1}{2} \Leftrightarrow [ACH]_0 = K_M$

Q45) * lorsque $[ACH]_0$ est très grand ($[ACH]_0 \gg K_M$), on a :

$$v_0 \approx \frac{v_{\max} [ACH]_0}{[ACH]_0} = v_{\max}$$



Q46) * cas inhibiteur compétitif :

$$v'_{\max} = v_{\max} \text{ (pas modifié)}$$

$$K'_M = K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) \text{ modifié : } K'_M > K_M$$

* cas inhibiteur incompétitif,

$$v'_{\max} = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}$$

modifié : $v'_{\max} < v_{\max}$

$$K'_M = \frac{K_M}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}$$

modifié : $K'_M < K_M$

Q47)
$$\frac{1}{v_0} = \frac{K'_M + [ACH]_0}{v'_{\max} [ACH]_0} = \frac{K'_M}{v'_{\max}} \times \frac{1}{[ACH]_0} + \frac{1}{v'_{\max}}$$

or expérimentalement
$$\frac{1}{v_0} = \frac{14,1}{1,41 \cdot 10^8} \cdot \frac{1}{[ACH]_0} + \frac{1}{1,41 \cdot 10^8}$$

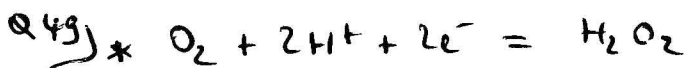
$$\Rightarrow \begin{cases} v'_{\max} = \frac{1}{\text{ordonnée}} = 1,41 \cdot 10^8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ K'_M = \text{pente} \cdot v'_{\max} = 14,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

Q48) on constate que :

$v'_{\max} \approx v_{\max}$ obtenu approximativement en Q45)

$K'_M > K_M$ obtenu en Q45)

\Rightarrow inhibiteur compétitif



$$E_{O_2/H_2O_2} = E^{\circ}_{O_2/H_2O_2} + \frac{0,06}{2} \log \frac{p_{O_2}/p^{\circ} \cdot h^2}{[H_2O_2]}$$

$$= 0,7 + 0,03 \log \frac{(10^{-7})^2}{10^{-8}} = 0,7 + 0,03 \log 10^{-6}$$

\Rightarrow $E_{O_2/H_2O_2} = 0,52 \text{ V}$

* Spécies redox présentes : O_2, H_2O, H_2O_2

\Rightarrow oxydations possibles :

$H_2O \rightarrow O_2$	$E_2 = 0,8 \text{ V}$
$H_2O_2 \rightarrow O_2$	$E = 0,52 \text{ V}$

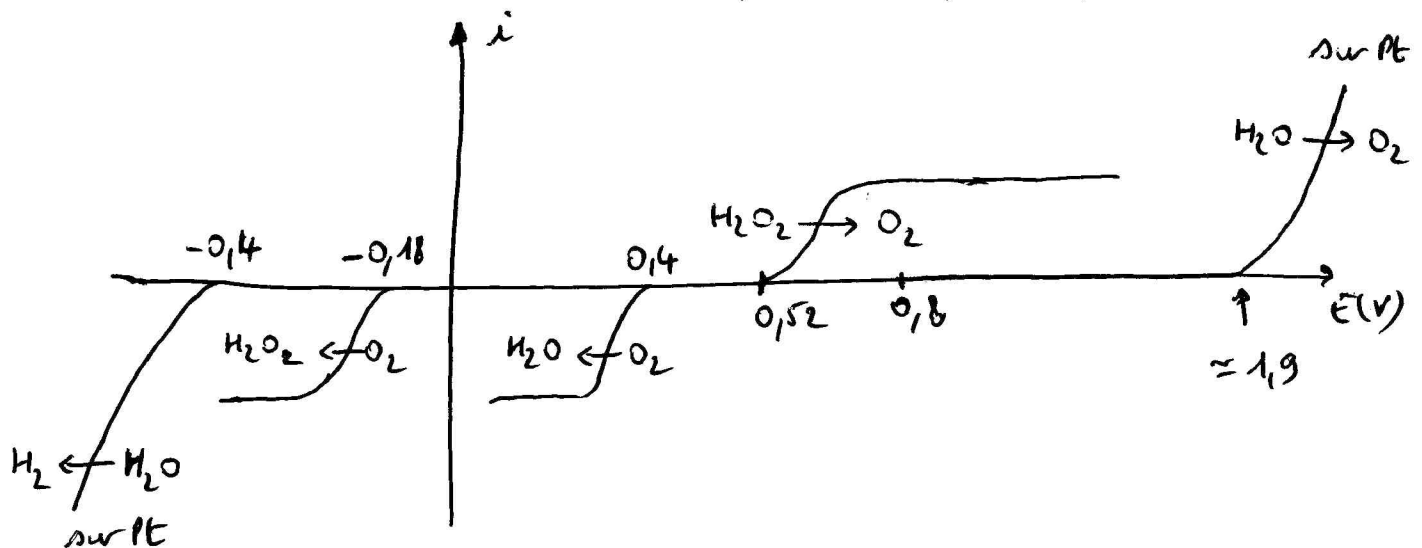
et réductions possibles :

$$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 \quad E_1 = -0,4 \text{ V}$$

$$\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad E_2 = 0,8 \text{ V}$$

$$\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \quad E = 0,52 \text{ V}$$

En tenant compte des surtensions et des paliers de diffusion pour les réactifs solubles ou gazeux, et en supposant que la réduction $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$ est rapide sur platine, on a :



Q50] A un potentiel de $0,7 \text{ V}$, on mesure $i = i_{\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2}$.

Or i_{lim} de diffusion est proportionnelle à $[\text{H}_2\text{O}_2]$

\Rightarrow l'intensité à $0,7 \text{ V}$ est bien proportionnelle à la quantité de peroxyde d'hydrogène en solution car :

$$i = i_{\text{lim}} = \alpha [\text{H}_2\text{O}_2] = \alpha \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V_{\text{solution}}}$$