

Exercice A:

1. 1) H_3A
 2) H_2A^-
 3) HA^{2-}
 4) A^{3-}

2. Par définition, $pH = pK_A$ si l'acide et la base associés sont en même proportion soit

$$\begin{cases} pK_A (H_3A / H_2A^-) = 3.1 \\ pK_A (H_2A^- / HA^{2-}) = 4.8 \\ pK_A (HA^{2-} / A^{3-}) = 6.5 \end{cases}$$

3. a. Calcul de la concentration:

$$C = \frac{m}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{AN}{210.250 \cdot 10^{-3}} = 0.02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

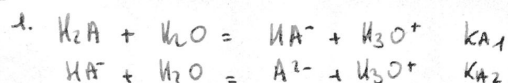
b. À $pH = 4.5$, on a:

$$\begin{cases} 15\% \text{ de } H_3A \\ 70\% \text{ de } H_2A^- \\ 15\% \text{ de } HA^{2-} \end{cases}$$

On calcule donc

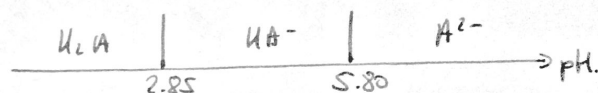
$$\begin{cases} [H_3A] = \%H_3A \times C = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ [HA^{2-}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ [H_2A^-] = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{cases}$$

Exercice B:



En appliquant la loi d'action des masses d'équilibre acido-basique dans le cas de solutions idéales, on a:

$$\begin{cases} K_{A1} = h \cdot \frac{[HA^-]}{[H_2A]c^0} \\ K_{A2} = h \cdot \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]c^0} \end{cases}$$



2. a. $pK_{A1} < pH(S1) < pK_{A1} + 1 \Rightarrow$ mélange de H_2A et HA^- avec HA^- qui prédomine

b. $pH = -\log\left(\frac{h}{c^0}\right) = 2.6$

$\Rightarrow pK_{A1} < pH(S2) < pK_{A1} + 1$

\Rightarrow mélange de H_2A et HA^- avec H_2A qui prédomine

c. $pH = pK_A - pOH = pK_A + \log\left(\frac{c^0}{c}\right)$

$\Rightarrow pH = 4.7$

$\Rightarrow pK_{A1} < pH(S3) < pK_{A2} \Rightarrow HA^-$ est majoritaire

3. On a en $\text{mol} \cdot L^{-1}$

$$[A^{2-}] = \frac{K_{A2}}{h} [HA^-]$$

$$[HA^-] = \frac{K_{A1}}{h} [H_2A]$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_{A1} K_{A2}}{h^2} [H_2A]$$

d'où

$$\% A_2^- = \frac{[A_2^-]}{[HA^-] + [H_2A] + [A_2^-]} = \frac{1}{1 + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1} K_{A2}}}$$

$$\% HA^- = \frac{[HA^-]}{[A_2^-] + [HA^-] + [H_2A]} = \frac{1}{1 + \frac{K_{A2}}{h} + \frac{h}{K_{A1}}}$$

$$\% H_2A = \frac{[H_2A]}{[A_2^-] + [HA^-] + [H_2A]} = \frac{1}{\frac{K_{A1} K_{A2}}{h^2} + \frac{K_{A1}}{h} + 1}$$

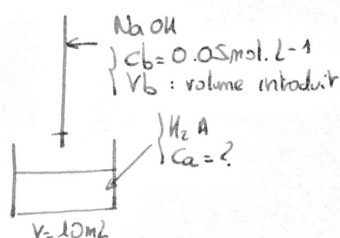
A.N :

$$\begin{cases} \% A_2^- = 3.50 \times 10^{-4} \\ \% HA^- = 0.36 \\ \% H_2A = 0.64 \end{cases}$$

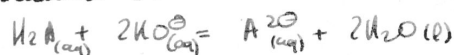
Rq : 1) On retrouve bien que $\sum \% = 1$.

2) On aurait pu faire l'approximation que $[A_2^-] \approx 0$ et calculer seulement les $\% HA^-$ et $\% H_2A$.

Exercice C :



1. A l'équivalence, on déprotone doublement l'orthophosphatamine (2 acides sont faibles devant H_3O^+)



d'où $n_0(H_2A) = \frac{n(HO^-)}{2}$

d'où $Ca(H_2A) = \frac{1}{2V} cb Vb$

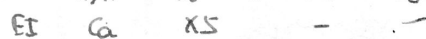
On lit : $Vb = 12 \text{ mL}$ (sans de pH)

A.N : $Ca = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

2. $pK_{A1} = 2.8$ et $pK_{A2} = 5$

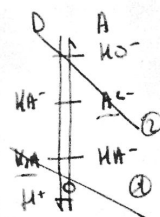
3. Calcul du pH initial: ①

L'équilibre est imposé par H_2A/HA^- si l'autoprotolyse de l'eau est négligeable



Hypothèse : $Ca \gg h$ (faible dissociation)

$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pC)$



A.N :

$$pH = \frac{1}{2} (2.8 - \log \beta \cdot 10^{-2}) = 2.16 \quad \text{en accord avec le diagramme.}$$

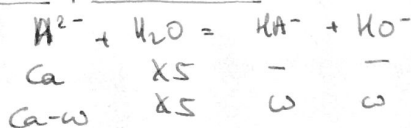
Donc :

$$pH < pK_{A1} - 1 \Rightarrow \text{faible dissociation vérifiée}$$

$$pH < 6.5 \Rightarrow \text{dissociation de l'eau négligeable}$$

À $V_b = 12 \text{ mL}$, on a dissocié tout l'acide, on obtient donc un seul couple qui donne l'équilibre HA^- / A^{2-}

Calcul du pH à $V_b = 12 \text{ mL}$



Hypothèse : $Ca \gg \omega$ (faible perturbation)

$$\Rightarrow pOH = \frac{1}{2} (pK_{A2} + pC)$$

$$\text{A.N : } pH = 14 - \frac{1}{2} (9 - \log(3 \cdot 10^{-2}))$$

$$pH = 8.73 \Rightarrow \text{non vérifiée}$$

L'hypothèse n'étant pas valable, il faut faire un calcul complet :

$$K_{A2} = \frac{\omega^2}{Ca - \omega}$$

$$\Leftrightarrow \omega^2 + K_{A2} \omega - K_{A2} Ca = 0$$

$$\omega_{\pm} = \frac{-K_{A2} \pm \sqrt{K_{A2}^2 + 4K_{A2}Ca}}{2}$$

$$\omega_+ > 0$$

$\omega_- < 0$ non physique

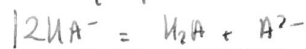
$$\Rightarrow \omega_+ = 1.73 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow pH = 8.23 \quad (\text{en accord avec le diagramme})$$

La base est moyennement perturbée ($pK \in [8; 10]$) et l'autoprotolyse de l'eau est négligeable (> 7.5).

4. À $V = 6 \text{ mL}$, on a transformé H_2A en HA^-

L'équilibre qui prédomine est donc



On cherche sur le diagramme quand $[HA^-] = [H_2A]$ (soit à $V = 6 \text{ mL}$), on lit $pH = 4$

Or à cet équilibre, on a

$$pH = \frac{pK_{A1} + pK_{A2}}{2} = \frac{5 + 2.8}{2} = 3.9$$

Preuve :

$$pH = pK_{A1} + \log \left(\frac{[HA^-]}{[H_2A]} \right)$$

$$pH = pK_{A2} + \log \left(\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} \right)$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pK_{A1} + pK_{A2}) + \log \left(\frac{[A^{2-}]}{[H_2A]} \right)$$

$$\text{Or } [A^{2-}] = [H_2A]$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pK_{A1} + pK_{A2})$$

Exercice I.B :

1. Composition du système :

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	=	$\text{CaO}(\text{s})$	+	$\text{CO}_2(\text{g})$
$t=0$	n_0		—		—
t	$n_0 - \xi$		ξ		ξ

À l'équilibre d'après LAM,

$$\boxed{Q_{\text{réq}} = K_r^0(800^\circ\text{C}) = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}}$$

$$\text{or } P_{\text{CO}_2} V = \xi_{\text{éq}} RT$$

$$\text{donc } \boxed{\xi_{\text{éq}} = \frac{P_{\text{CO}_2} V}{RT} = \frac{K_r^0(800^\circ\text{C}) V \cdot P^0}{RT}}$$

$$\text{A.N. : } \boxed{\xi_{\text{éq}} = 0.022 \text{ mol}}$$

$$\boxed{n_{\text{éq}}(\text{CO}_2) = n_{\text{éq}}(\text{CaO}) = 0.022 \text{ mol}}$$

$$\boxed{n_{\text{éq}}(\text{CaCO}_3) = 0.006 \text{ mol}}$$

2. Pour avoir un équilibre, il faut que toute les espèces existent. Cela est satisfait si et seulement si :

$$\boxed{n_0(\text{CaCO}_3) > \xi_{\text{éq}} > 0.022 \text{ mol}}$$

3. On doit discuter deux cas possibles

1^{er} cas : $n_0(\text{CaCO}_3) \leq \xi_{\text{éq}}$

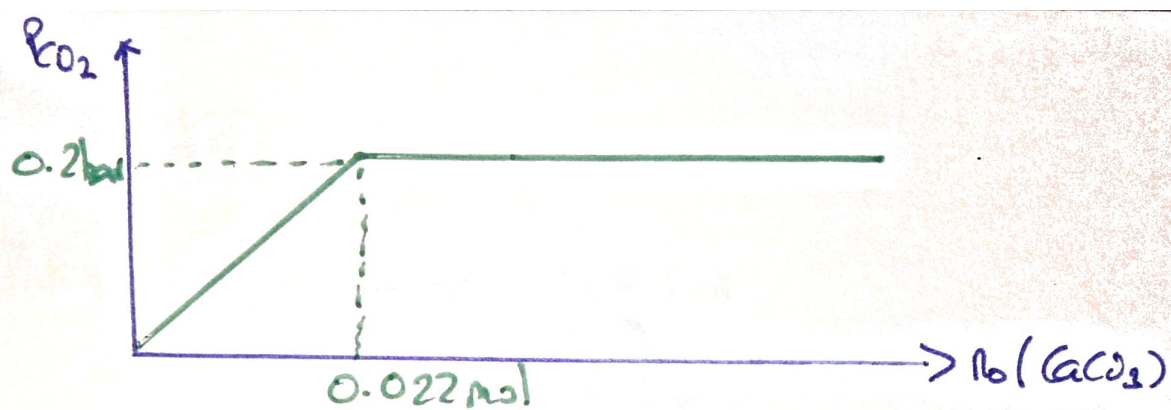
La transformation est totale dans le sens direct !

$$\boxed{P_{\text{CO}_2} = \frac{n_0 RT}{V} < 0.2 \text{ bar}}$$

2^{ème} cas : $n_0(\text{CaCO}_3) > \xi_{\text{éq}}$

On a existence d'un équilibre

$$\boxed{P_{\text{CO}_2} = K_r^0(800^\circ\text{C}) P^0 = \text{cte} = 0.2 \text{ bar}}$$



Exercice 2.A :

I. 1) $r \hat{=} \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES]$

2) Pré-équilibre rapide $\Rightarrow r_1 = r_{-1}$

$$\Rightarrow k_1 [S][E] = k_{-1} [ES]$$

$$\Rightarrow K_M = \frac{[S][E]}{[ES]} \quad (1)$$

Conservation de la matière : $[E]_0 = [E] + [ES] \quad (2)$

Avec (2) dans (1),

$$K_M = \frac{[S]([E]_0 - [ES])}{[ES]}$$

$$\Rightarrow [ES] = \frac{[S][E]_0}{[S] + K_M}$$

D'où $r = k_2 \frac{[S][E]_0}{[S] + K_M}$

3) Initialement, $[S]_t \approx [S]_0$

donc $r_0 = k_2 \frac{[S]_0 [E]_0}{[S]_0 + K_M}$

4) AEQS sur [ES] : $\frac{d[ES]}{dt} \approx 0$

$$\Rightarrow r_1 = r_{-1} + r_2$$

$$\Rightarrow k_1 [E][S] = k_{-1} [ES] + k_2 [ES]$$

$$\Rightarrow \frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \approx \frac{k_{-1}}{k_1}$$

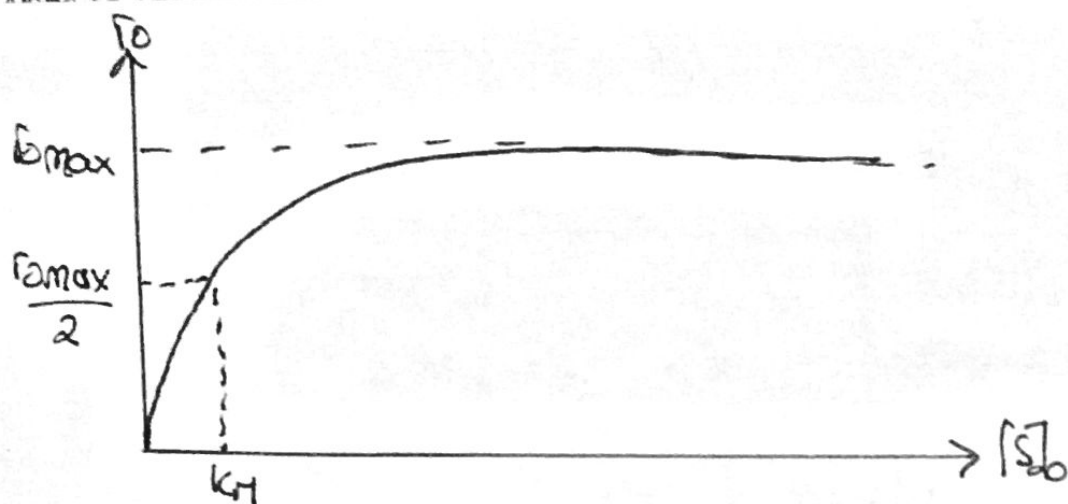
Pré-équilibre
rapide

$$k_{-1} \gg k_2$$

On peut alors poser une nouvelle définition de K_M
autre que la définition historique à

$$K_M \hat{=} \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \Rightarrow \text{on retrouve la même bi avec cette correction}$$

II. 1)



$$\lim_{[S]_0 \rightarrow \infty} v_0([S]_0) = \frac{k_2 [E]_0}{1} = v_{0,max}$$

On trouve que $v_0(K_M) = \frac{k_2 [E]_0}{2} = \frac{v_{0,max}}{2}$.

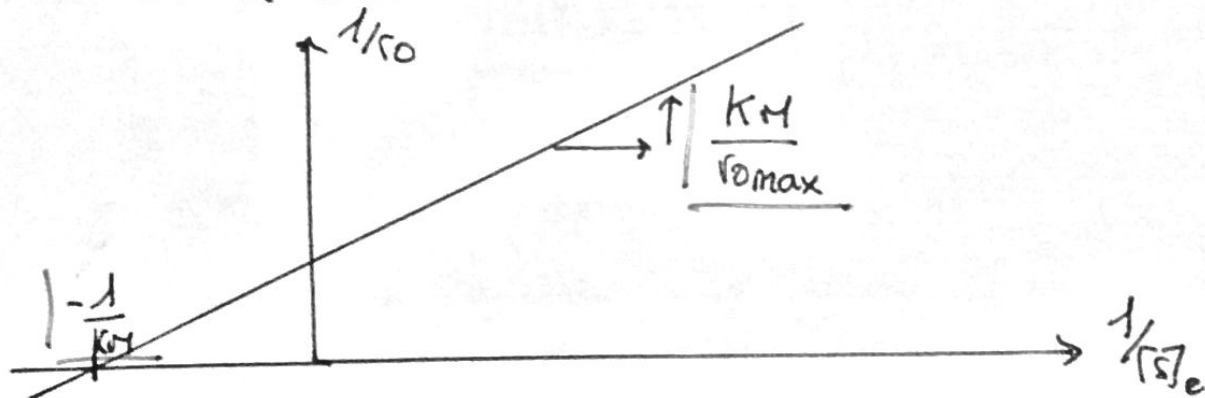
Rq: K_M est donc une mesure de l'affinité d'une enzyme pour un substrat. Plus K_M est faible, plus l'enzyme transforme facilement S en P.

2. On peut :
- linéariser l'équation de Michaelis et Menten
 - trouver la valeur $[S]_0$ pour laquelle $\frac{v_{0,max}}{2} = v_0$

3. Linéarisation :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{0,max}} + \frac{K_M}{v_{0,max}} \frac{1}{[S]_0}$$

On a alors :



Exercice complémentaire:

1. Tableau d'avancement en mol

ξ	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$			TOTAL GAZ
BI	$n_0(N_2)$	$n_0(H_2)$	—	$n_0(N_2) + n_0(H_2)$
EF	$n_0(N_2) - \xi$	$n_0(H_2) - 3\xi$	2ξ	$n_0(N_2) + n_0(H_2) - 2\xi$

2. $\frac{n_0(H_2)}{3} < n_0(N_2) \Rightarrow H_2$ est le réactif limitant

3. $z = \frac{\xi}{\xi_{max}}$ or $\xi_{max} = \frac{n_0(H_2)}{3}$

d'où on a $n_0(N_2) = \frac{2}{3} n_0(H_2)$

	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$			TOTAL GAZ
EF	$\frac{n_0(H_2)}{3}(2-z)$	$n_0(H_2)(1-z)$	$\frac{2}{3}n_0(H_2)z$	$\frac{2}{3}n_0(H_2)(\frac{5}{2}-z)$
$z=1$	$\frac{n_0(H_2)}{3}$	—	$\frac{2}{3}n_0(H_2)$	$n_0(H_2)$

4. Rendement de 20% $\Rightarrow z = 0.2$.

$$\begin{cases} n_f(N_2) = \frac{1.8}{3} n_0(H_2) = 9 \text{ mol} \\ n_f(H_2) = 0 \\ n_f(NH_3) = \frac{0.4}{3} n_0(H_2) = 2 \text{ mol} \end{cases}$$

Soit A l'instant t ,

$$n(t) = n_0 - 2\xi(t) \quad (\text{cf Q1})$$

$$P(t) = P_0 - 2\xi \frac{RT}{V} = P_0 - 2\xi = P_0 \left(1 - \frac{2\xi}{n_0}\right)$$

$$\Rightarrow \xi(t) = \frac{n_0}{2} \left(1 - \frac{P(t)}{P_0}\right) = 12.5 \left(1 - \frac{P(t)}{P_0}\right)$$

6. $\xi(H_2) \Rightarrow P(t) \downarrow$

$$\text{On a } \frac{P_f}{P_0} = \frac{\frac{2}{3} n_0(H_2) \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{5}\right)}{\frac{5}{3} n_0(H_2)} = \frac{23}{25}$$

On tire donc

$$P_f = \frac{23}{25} P_0$$