

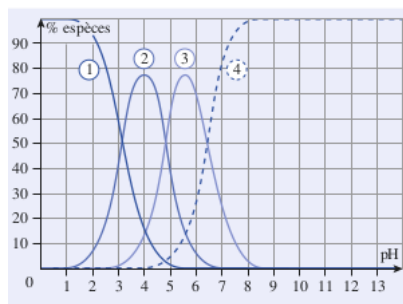
# Spectroscopie R.M.N. & chimie des solutions

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-02-14

## Exercice 2.A : Diagramme de distribution de l'acide citrique

L'acide citrique de formule  $C_6H_8O_7$  est un triacide noté  $H_3A$ . Le document ci-dessous donne son diagramme de distribution en fonction du pH. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant « A » lorsque le pH varie.



- 1 Identifier l'espèce correspondant à chacune des courbes.
- 2 En déduire les constantes  $pK_{Ai}$  et  $K_{Ai}$  relatives aux trois couples mis en jeu.
- 3 250.0 mL de solution ont été préparés en dissolvant 1.05 g d'acide citrique monohydraté  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ .
  - a Calculer la concentration  $c$  de la solution.
  - b Déterminer, à partir de  $c$  et du diagramme de distribution, la composition du mélange à  $pH = 4.5$ .

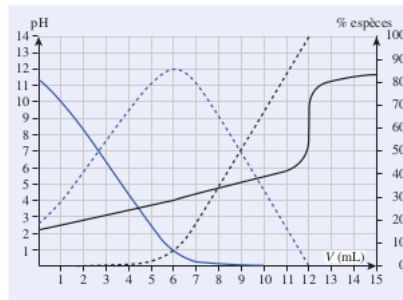
## Exercice 2.B : Diagramme de prédominance

L'acide malonique ou acide propanedioïque de formule  $HO_2C - CH_2 - CO_2H$  est un diacide caractérisé par les constantes d'acidité successives  $pK_{A1} = 2.85$  et  $pK_{A2} = 5.80$ . Il sera noté  $H_2A$  par la suite.

- 1 Écrire les équations des réactions de  $H_2A$  et  $HA^-$  avec l'eau ; en déduire l'expression de  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$ , puis le diagramme de prédominance des espèces.
- 2 Déterminer l'espèce majoritaire dans les trois solutions suivantes  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  caractérisées par :
  - a  $pH(S_1) = 3.20$  ;
  - b  $[H_3O^+]_{S_2} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ;
  - c  $[HO^-]_{S_3} = 5.2 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ .
- 3 Déterminer la composition, en pourcentage des concentrations, de la solution  $S_2$ .

## Exercice 2.C : Simulation du titrage de l'acide orthophtalique.

L'acide orthophtalique  $C_8H_6O_4$  est un diacide noté  $H_2A$  par la suite. On dose, par de la soude à  $0.050 \text{ mol L}^{-1}$ , 10.0 mL d'une solution de ce diacide. La simulation de ce titrage par le logiciel Simultit donne les graphes ci-après :



- 1 Déterminer les volumes aux équivalences; en déduire la concentration initiale de la solution dosée.
- 2 Déterminer les  $pK_A$  de l'acide orthophthalique.
- 3 Retrouver par le calcul les pH initiaux et obtenus pour un volume de soude versée de 12 mL .
- 4 Justifier le pH lu sur le graphe pour  $V = 6$  mL .

## Exercice 1.B : Petite étude de la dissociation du carbonate de calcium

L'équation de la réaction de dissociation du carbonate de calcium :



À 800 °C, la constante de cet équilibre vaut  $K_r^o = 0.20$ . On donne  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  et  $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273.15$ .

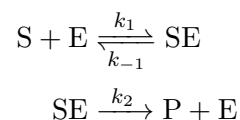
- 1 Dans un récipient indéformable de volume 10.0 L, vidé au préalable de son air et maintenu à la température de 800 °C, on introduit 0.030 mol de carbonate de calcium. Déterminer la composition du système à l'équilibre.

On réalise maintenant l'expérience suivante : soit un récipient indéformable de volume  $V = 10$  L, vidé préalablement de son air et maintenu à la température constante de 800 °C. On introduit progressivement une quantité  $n$  de carbonate de calcium. On suppose qu'à chaque instant le système est en équilibre et que la pression totale,  $P$ , peut être mesurée

- 2 Déterminer la quantité minimale  $n_0$  de carbonate de calcium qu'il faut introduire pour que l'équilibre chimique soit réalisé.
- 3 Montrer que la courbe  $p = f(n)$  est constituée de deux segments de droites dont on donnera les équations pour  $0 \leq n \leq 0.10$  mol.

## Exercice 2.A : Modèle de la catalyse enzymatique

Les réactions dans le monde du vivant ont besoin d'être accélérées par l'action des enzymes, catalyseurs de haute spécificité dont la structure est celle des protéines. La transformation du réactif, appelé dans ce cas le substrat S et le produit P, catalysée par l'enzyme E suit alors le mécanisme simplifié présenté dans la figure ci-contre :



ES est un intermédiaire de réaction, appelé complexe enzyme-substrat. ON désire établir la loi cinétique de ce type de mécanisme en fonction de grandeurs accessibles lors des expériences *in vitro*, c'est-à-dire les concentrations introduites en substrat en enzyme. Dans toutes les expériences, la concentration introduite en enzyme, notée  $[E]_0$  est toujours très inférieure à la concentration introduite en substrat  $[S]_0$ .

### I. Établissement de la loi cinétique

- 1 On définit la vitesse  $r$  de la réaction comme la vitesse d'appartition du produit  $P$ . Donner l'expression de  $r$  en fonction de  $k_2$ .
- 2 Afin d'expliquer des résultats expérimentaux, en 1913 Léonor Michaelis et Maud Menten firent l'hypothèse que la première étape constitue un pré-équilibre rapide, c'est-à-dire qu'à chaque instant, la vitesse de réaction dans le sens direct est égale à la vitesse de réaction dans le sens contraire, pour la première étape.  
En déduire l'expression de  $r$  qu'ils trouvèrent en fonction de  $[S]$ , de  $k_2$ , du rapport  $K_M = \frac{k_{-1}}{k_1}$  et de  $[E]_0$ , concentration en enzyme introduite dans le système.
- 3 Il est souvent plus facile de mesurer la vitesse initiale de la réaction  $r_0$ . Donner l'expression de  $r_0$  en fonction de la concentration introduite en substrat  $[S]_0$ .
- 4 Ultérieurement aux travaux initiaux de Michaelis et Menten, des auteurs ont proposé de substituer à l'hypothèse de pré-équilibre rapide, l'hypothèse de l'état quasi stationnaire appliquée au complexe enzyme-substrat. Montrer que la loi de vitesse  $r$  obtenue est comparable à celle trouvée à la question I.2

## II. Analyse graphique

- 1 Tracer et commenter l'allure du graphe donnant la vitesse initiale  $r_0$  en fonction de la concentration introduite en substrat  $[S]_0$ . Exprimer la vitesse asymptotique  $r_{0max}$  en fonction de  $k_2$  et  $[E]_0$ , puis exprimer  $r$  en fonction de  $r_{0max}$  notamment.
- 2 Comment peut-on mesurer graphiquement la valeur  $K_M$ , constante de Michaelis-Menten ? Afin d'avoir une bonne adaptation de l'enzyme au substrat, faut-il que  $K_M$  soit élevée ou faible ?
- 3 Expérimentalement, on réalise plusieurs expériences en mesurant pour chacune d'elle  $r_0$  pour  $[S]_0$  donné. Afin d'améliorer la mesure de  $K_M$ , on trace alors  $\frac{1}{r_0}$  en fonction de  $\frac{1}{[S]_0}$  (représentation dites de Lineweaver-Burle). Comment lit-on alors  $K_M$  ? Comment évalue-t-on  $k_2$  ? En quoi cette méthode améliore-t-elle la précision des mesures ?

## Exercice complémentaire : Etude de l'équilibre de Haber-Bosch

Soit la synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse :  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ . Cette synthèse a lieu dans une récipient préalablement vidé, de volume  $V$  et de température  $T$  fixé.

- 1 Partant du mélange 10 mol de  $N_2$  et 15 mol de  $H_2$ , dresser un tableau d'évolution à l'instant  $t$  en utilisant l'avancement  $\xi$ .
- 2 Déterminer le réactif limitant, l'avancement maximal de la réaction  $\xi_{max}$  ainsi que la composition du système pour cet avancement.
- 3 Définir le taux de conversion  $\tau$  puis dresser un tableau d'évolution à l'instant  $t$  en utilisant le taux de conversion  $\tau$ . Quelle est la composition si  $\tau = 1$  ?
- 4 Le rendement de la réaction est de 20 %. Déterminer l'avancement final  $\xi_{final}$  de la réaction ainsi que la composition du système pour cet avancement.
- 5 Montrer que la mesure de la pression totale  $P$  du mélange gazeux (considéré comme GP) à la date initiale  $P(0)$  et à une date  $t$  :  $P(t)$  permet de déterminer l'avancement  $\xi$  du système à la date  $t$ . On montrera que  $\xi(t) = 12.5 \cdot \left(1 - \frac{P(t)}{P(0)}\right)$ .
- 6 Comment évolue  $P$  au cours du temps ? Exprimer la pression finale  $P_{final}$  en fonction de  $P(0)$ .