

SOLUTIONS AQUEUSES - CINETIQUE CHIMIQUE

Ce problème comporte trois parties indépendantes. Les données sont regroupées en fin de partie de chacune des parties considérées.

A. Composés du soufre en solution aqueuse.

A.I. Dissolution du sulfure d'hydrogène dans l'eau.

Le sulfure d'hydrogène est un gaz très soluble dans l'eau. On fait barboter H_2S gazeux sous la pression de 1 bar jusqu'à l'obtention d'une solution saturée. La concentration de H_2S dans l'eau est alors de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. En solution aqueuse, H_2S est un diacide faible caractérisé par ses pK_a : $\text{pK}_{a1} = 7,0$ et $\text{pK}_{a2} = 12,0$.

A.I.1. Déterminer le pH en écrivant la Réaction Prépondérante dans cette solution. Calculer également les concentrations molaires de toutes les espèces en solution.

A.I.2. A un litre de la solution précédente, on ajoute (sans variation de volume) 10^{-2} mole d'un sel très soluble, le nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Y a-t-il précipitation de sulfure de zinc ?

A.I.3. On peut faire varier le pH de la solution par addition d'acide fort ou de base forte tout en maintenant la saturation de H_2S . On admet donc que la concentration molaire en H_2S reste égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ indépendamment du pH obtenu.

Dans quel domaine de pH doit-on maintenir la solution pour que 99 % du zinc soit précipité sous la forme de sulfure de zinc ?

A.I.4. On dispose d'un litre d'une solution saturée en H_2S , contenant 10^{-2} mole d'ions Fe^{2+} et 10^{-2} mole d'ions Zn^{2+} . On souhaite séparer les deux ions métalliques par précipitation sélective sous la forme de sulfures métalliques.

Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour précipiter sélectivement 99 % de l'un des ions sans faire précipiter l'autre ?

A.II. Dosage pH métrique d'une solution de sulfure d'hydrogène.

Une solution aqueuse de sulfure d'hydrogène de concentration C_0 est obtenue par dissolution partielle du gaz H_2S dans un volume $V_0 = 100,0 \text{ mL}$ d'eau distillée. Cette solution est dosée par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration $C = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. On relève le pH de la solution en fonction du volume V de soude introduit. La **figure 1** correspond à la simulation du dosage. Pour cette question, l'équilibre de H_2S en solution avec sa forme gazeuse est négligée.

A.II.1. De quelle(s) électrode(s) est constitué un pH-mètre ? Préciser leur nature et leur rôle.

A.II.2. Pour quelle(s) raison(s) n'observe-t-on qu'un seul saut de pH ?

A.II.3. Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage. La réaction est-elle totale ? Justifier.

A.II.4. Le saut de pH est observé pour un volume $V_e = 8,0$ mL. Déterminer numériquement C_0 .

A.II.5. Quelle est l'espèce prépondérante à $V = V_e$. Quelles sont ses propriétés acido-basique ?

Donner alors la R.P. dans cette solution et le pH obtenu en première approximation.

Quelle est la réaction prépondérante secondaire au sein de cette solution. ? Calculer sa constante ? Conclusion ?

A.III. Les ions sulfite en solution aqueuse.

Les ions Ag^+ en solution donnent avec les ions sulfite SO_3^{2-} un précipité blanc de sulfite d'argent Ag_2SO_3 . En présence d'un excès d'ions sulfite, ce dernier se dissout par formation d'un complexe à anion commun $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$. On négligera dans cette question les propriétés basiques de SO_3^{2-} au sens de BRÖNSTED.

A.III.1. Donner l'équation de dissolution du précipité Ag_2SO_3 par formation du complexe $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ et indiquer la valeur de la constante thermodynamique de cette réaction ?

A.III.2. Montrer que la solubilité S du sulfite d'argent dans une solution contenant des ions sulfite est donnée par relation :

$$2s = \frac{K_s^{\frac{1}{2}}}{[\text{SO}_3^{2-}]^{\frac{1}{2}}} + K_s^{\frac{1}{2}} [\text{SO}_3^{2-}]^{\frac{3}{2}}$$

A.III.3. La **figure 2** représente le $\log(S)$ en fonction de $\text{pSO}_3 = -\log([\text{SO}_3^{2-}])$. Le $\log(\)$ signifie le logarithme décimal.

A.III.3.a. Que représentent les portions de droites notées **a** et **b** ?

A.III.3.b. Par lecture sur la courbe, déterminer la valeur de pSO_3 séparant les domaines de prédominance respectifs de Ag^+ et $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$.

A.III.4. On dispose de deux bouteilles contenant pour l'une, une solution **A** de sulfite de sodium Na_2SO_3 ($0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) et pour l'autre, une solution **B** de nitrate d'argent AgNO_3 ($0,10 \text{ mol.L}^{-1}$). On réalise les deux expériences suivantes :

- *Première expérience* : A 10 mL de solution **B** de nitrate d'argent, on ajoute quelques gouttes de la solution **A**. La quantité d'ions sulfite ajoutée est évaluée à 10^{-7} mole. Il apparaît un précipité blanc de sulfite d'argent.

A.III.4.a. Interpréter qualitativement la première expérience. Calculer la quantité de précipité formé et la concentration des espèces Ag^+ et SO_3^{2-} à l'équilibre.

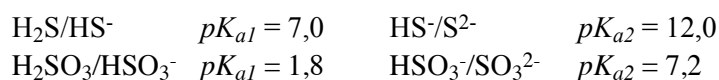
A.III.4.b. Vérifier a posteriori que l'on peut négliger la formation du complexe $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$.

• *Deuxième expérience :* A 10 mL de la solution **A**, on ajoute quelques gouttes de la solution **B**. La quantité d'ions Ag^+ ajoutée est évaluée à 10^{-7} mole. La solution reste limpide.

A.III.4.c. A partir d'un calcul de la concentration des ions Ag^+ et SO_3^{2-} à l'équilibre, montrer que dans la deuxième expérience, le précipité ne peut pas se former.

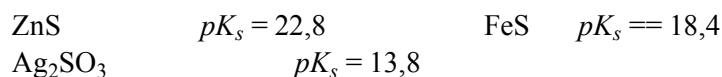
A.III.4.d. Vérifier a posteriori que le complexe $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ est majoritaire devant les ions Ag^+ .

Constantes d'acidité : à 298 K

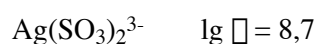


Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$

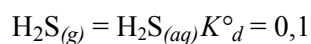
Produits de solubilité : à 298 K



Constante globale de formation de complexes : à 298 K



Dissolution d'un gaz : à 298 K



Dosage pH-métrique :

Dosage de 100 mL de sulfure d'hydrogène de concentration C_0 par de l'hydroxyde de sodium $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

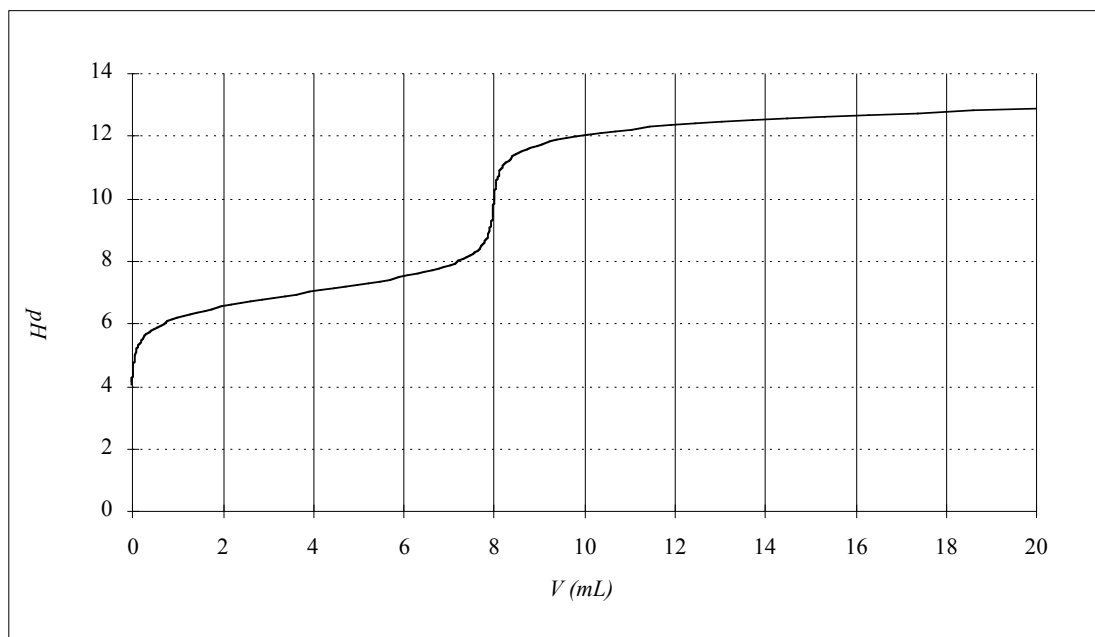


figure 1

Evolution de la solubilité du sulfite d'argent Ag_2SO_3 en fonction du $p\text{SO}_3$:

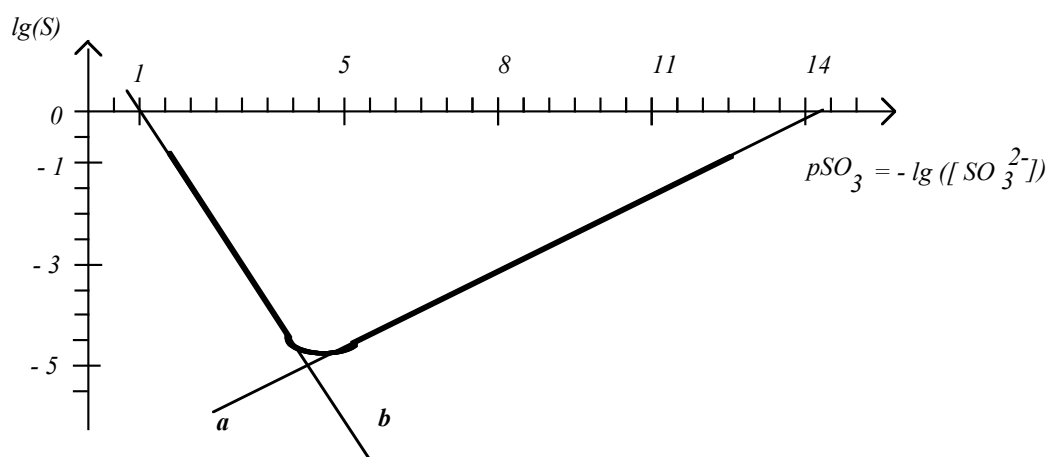
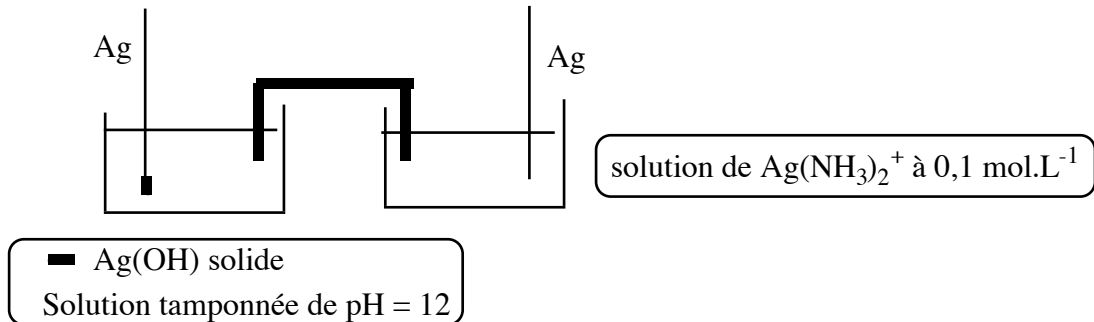


figure 2

B Etude d'une pile

On étudie la pile suivante :



- B.1. Calculer les potentiels d'électrodes et la force électromotrice de la pile.
 B.2. Donner la réaction de fonctionnement en circuit fermé.
 B.3. Déterminer la constante K° d'équilibre de cette réaction de fonctionnement.

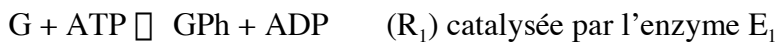
$$E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V} \quad \text{AgOH} : \text{pKs} = 7,7 \quad \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ : \log K = 7,2$$

C Cinétique : Fermentation alcoolique – étude de la première étape de transformation.

Données :

La fermentation alcoolique est une étape de la vinification qui transforme les sucres synthétisés par la vigne en éthanol et dioxyde de carbone. Dans la suite, les études cinétiques sont effectuées à T et V constants.

Pour transformer le glucose en éthanol, les enzymes sont indispensables. Les réactions engendrées sont complexes et multiples. Nous nous intéressons tout d'abord à la première réaction (R_1) qui met en jeu un enzyme :

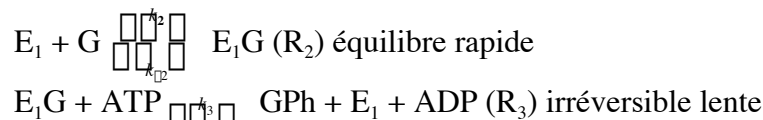


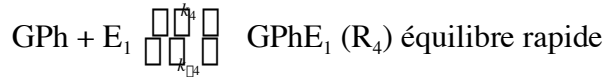
Les abréviations représentent les composés suivants :

G : glucose	GPh : glucose phosphate
ATP : adénine triphosphate	E_1 : hexokinase
ADP adénine diphosphate	

* Les activités seront assimilées aux concentrations.

La réaction (R_1) est en fait constituée de trois étapes :





o\u00f9 la r\u00e9action (R₄) traduit l'inhibition de l'enzyme E₁ par le produit de la r\u00e9action (R₃) GPh.

C.1. Etablir le bilan mati\u00e8re sur l'enzyme E₁ en notant [E₁]₀ sa concentration initiale. [E₁]₀ sera exprim\u00e9e en fonction de [E₁G], [G], [GPh], K₂ et K₄.
K₂ et K₄ sont les constantes d'\u00e9quilibre, respectivement des r\u00e9actions (R₂) et (R₄).

C.2. Dans l'hypoth\u00e8se du quasi \u00e9quilibre pour les r\u00e9actions (R₂) et (R₄), \u00e9tablir la loi de vitesse v₁ de production de GPh en fonction de k₃, K₂, K₄, [GPh], [G], [ATP] et [E₁].

On a mesur\u00e9 lors d'une exp\u00e9rience la vitesse initiale v₁₀ dans les conditions suivantes :
[E₁]₀ = [E₁]₀ = 10⁻⁶ mol.L⁻¹ [ATP]₀ = 5.10⁻² mol.L⁻¹ [ADP]₀ = 0 mol.L⁻¹

Les r\u00e9sultats obtenus sont consign\u00e9s dans le tableau ci-dessous :

[G] ₀ (10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹)	5	10	20	50	50	50
[GPh] ₀ (10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹)	1	1	1	1	5	8
V ₁₀ (10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	3,385	5,388	7,652	10,233	8,000	6,875

C.3. A partir des quatre premi\u00e8res exp\u00e9riences du tableau, tracer $\frac{1}{v_{10}} = f\left(\frac{1}{[G]_0}\right)$.

En d\u00e9duire les valeurs des constantes a₁ et b₁ telles que $\frac{1}{v_{10}} = a_1 + b_1 \frac{1}{[G]_0}$ en pr\u00e9cisant les unit\u00e9s.

C.4. D\u00e9duire de la valeur de a₁, la valeur et l'unit\u00e9 de la constante de vitesse k₃.

C.5. A partir des trois derni\u00e8res exp\u00e9riences du tableau, calculer les valeurs de a₂

et b₂ d\u00e9finies par $\frac{1}{v_{10}} = a_2 + b_2 [GPh]_0$ en pr\u00e9cisant les unit\u00e9s. En d\u00e9duire les

valeurs de K₂ puis celle de K₄.

C.6. La valeur de b₁ n'a pas \u00e9t\u00e9 encore utilis\u00e9e. A-t-elle une utilit\u00e9 ?