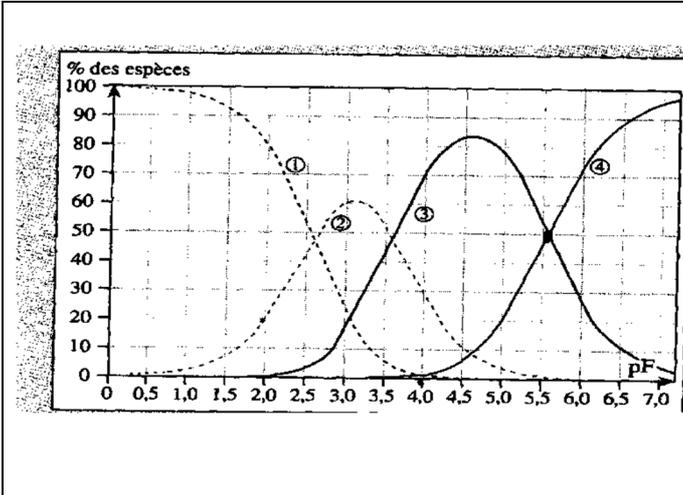


Révisions solutions aqueuses

Exercice 1 :

Le graphe ci-dessous représente l'évolution en fonction de $pF = -\log[F^-]$ du pourcentage des espèces F^- ; Fe^{3+} , $[FeF]^{2+}$ et $[FeF_2]^+$ lors de l'addition d'une solution de fluorure de sodium à $0,30 \text{ molL}^{-1}$ à un volume $V = 10 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de fer(III) à $0,01 \text{ molL}^{-1}$



II1) Attribuez chacune des courbes à une espèce .

II2) En déduire les constantes de formation successives des deux complexes .

II3) Déterminer , par le calcul, la composition de la solution obtenue lorsque l'ajout de solution de fluorure de sodium est de 1 mL . Vérifier , à l'aide du graphe , la cohérence des résultats obtenus .

Exercice 2 : CCP PSI 2009

1) L'ion hydrogénodifluorure.

L'ion hydrogénodifluorure HF_2^- joue un rôle important dans les milieux fondus de type $KF, 2HF$ et également dans les solutions aqueuses qui contiennent HF . Il faut noter que la situation de l'atome d'hydrogène dans l'ion hydrogénodifluorure n'est pas permise par les théories élémentaires de la liaison chimique. Seul le calcul de la stabilité de l'édifice HF_2^- par la mécanique quantique permet d'expliquer la position centrale de l'atome d'hydrogène au milieu du segment $[FF]$.

Écrire le schéma de Lewis de l'ion HF_2^- . En déduire la géométrie de l'ion HF_2^- .

2) Préparation du difluor gazeux par électrolyse.

Au cours de l'électrolyse de $KF, 2HF$, si le fluorure d'hydrogène HF est bien réduit, ce sont les ions hydrogénodifluorure HF_2^- qui subissent la réaction d'oxydation.

2a. Écrire les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode. Il faut noter que le fluorure de potassium KF n'a pas d'activité électrochimique dans cette électrolyse et que les ions H^+ n'existent pas dans ce type de milieu fondu $KF, 2HF$.

2b. Vérifier que le bilan de cette électrolyse est bien la décomposition de HF en H_2 et F_2 .

2c. Donner le schéma complet du dispositif permettant cette électrolyse. Vous indiquerez notamment le sens du courant et le sens de déplacement des électrons, ainsi que le sens de déplacement des ions hydrogénodifluorure dans la cuve d'électrolyse.

2d. Le rendement de cette électrolyse est de 70% . Calculer le volume (en litre) de difluor gazeux produit à $100^\circ C$, sous la pression atmosphérique, à partir de 100 kg de mélange $KF, 2HF$. On assimilera le difluor à un gaz parfait dans les conditions expérimentales de l'électrolyse.

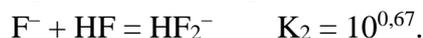
2e. Au cours de l'électrolyse de $KF, 2HF$ il faut appliquer une différence de tension anode-cathode comprise entre 8 et 10 V pour que l'électrolyse s'effectue dans de bonnes conditions, alors que la tension thermodynamique de décomposition de HF est de $2,9 \text{ V}$. Donner une explication.

3. Les solutions aqueuses de fluorure d'hydrogène.

Le fluorure d'hydrogène est une molécule polaire, donc très soluble dans les solvants polaires et dans l'eau en particulier. Les applications du fluorure d'hydrogène sont très nombreuses : précurseur de la synthèse de nombreux composés dans l'industrie pharmaceutique et de la fabrication de divers polymères (PTFE notamment).

3a. Écrire l'équilibre acide base selon Brønsted de HF. La constante d'acidité associée à cet équilibre est notée $K_1 = 10^{-3,18}$.

3b. Les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique contiennent aussi (comme les milieux fondus de type KF, 2HF) l'ion hydrogénodifluorure HF_2^- qui résulte de l'équilibre suivant



- Exprimer la concentration molaire C_F en élément fluor de la solution aqueuse, en fonction des concentrations molaires $[\text{HF}]$, $[\text{F}^-]$ et $[\text{HF}_2^-]$.
- Calculer le pH et la valeur de la concentration C_F lorsque $2[\text{F}^-] = [\text{HF}]$. On négligera l'autoprotolyse de l'eau et on vérifiera les hypothèses posées.

4. Les complexes FeF_x^{n-} .

L'ion fer (III) forme avec l'ion fluorure quatre complexes successifs FeF_x^{n-} tel que $x = 1, 2, 3$ et 4 . Les constantes globales de formation β_x associées aux quatre complexes formés sont définies telles que :

$$\beta_1 = 10^{6,0}; \beta_2 = 10^{10,7}; \beta_3 = 10^{13,7}; \beta_4 = 10^{16,1}.$$

4a. Calculer les constantes successives de dissociation de ces complexes.

4b. Tracer le diagramme de prédominance des complexes en fonction de $\text{pF} = -\log[\text{F}^-]$.

4c. On considère une solution aqueuse constituée de sulfate de fer (III) de fluorure de potassium. Déterminer l'espèce majoritaire dans cette solution pour les conditions expérimentales suivantes :

1) $\text{pF} = 5,3$;

2) $[\text{F}^-] = 9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

4d. On considère une solution aqueuse de sulfate de fer (II) dans laquelle on fait buller du difluor gazeux.

Quelles sont les précautions expérimentales à prendre ?

Peut-on envisager la formation d'un complexe de fer (III) de type FeF_x^- ? Expliquer toutes les étapes de votre raisonnement.

Données numériques.

Atome _	${}_1\text{H}$	${}_9\text{F}$	${}_{19}\text{K}$
Électronégativité	2,1	4	0,8
Masse molaire en g.mol^{-1}	1	19	39,1

Données thermodynamiques :

Pression atmosphérique normale $P = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$

Potentiels standard d'oxydoréduction $E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,87 \text{ V/ESH}$ $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V/ESH}$

Exercice 3 : (Mines Ponts , MP , 2003)

On prendra, dans cette partie : $\frac{RT}{F} \cdot \ln(x) = 0,06 \log(x)$, F étant la constante de Faraday.

III-1 Généralités

15- Déterminer la structure électronique de l'atome de cadmium dans son état fondamental ($Z = 48$). Quel est le degré d'oxydation le plus probable du cadmium ?

16- Hg a la capacité de former une liaison Hg-Hg pour donner l'ion Hg_2^{2+} . Cette tendance est beaucoup moins marquée pour Cd. Justifier ce phénomène à partir des données suivantes :

$$E^\circ(\text{Cd}_2^{2+}/\text{Cd}) = -0,20 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}_2^{2+}) = -0,60 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,80 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$$

III-2 Diagramme potentiel-pH

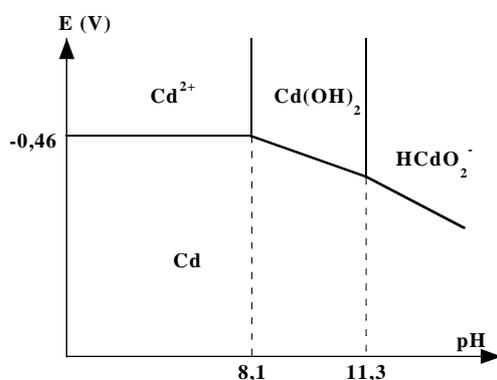
On donne le diagramme E-pH suivant, tracé pour une concentration de cadmium dissous égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

17- Déterminer $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ en utilisant à bon escient le diagramme.

18- Calculer le produit de solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ et la constante de formation de HCdO_2^- à partir de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et OH^- .

19- Donner l'équation de la droite séparant le domaine de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ du domaine de Cd.

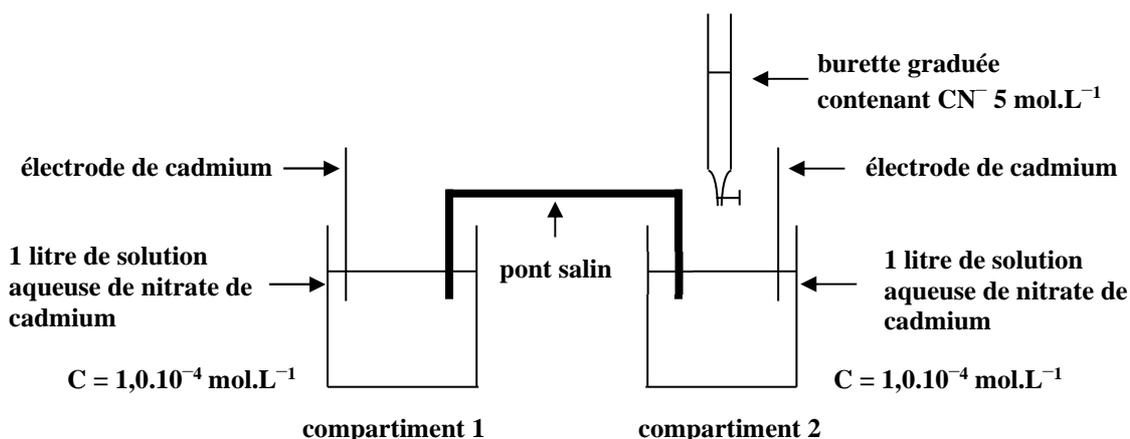
20- Que se passe-t-il, en principe, si on met du cadmium dans l'eau (on donne $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ et 25°C) ? Discuter suivant les valeurs du pH.



III-3 Complexe cyanuré du cadmium

L'ion cyanure CN^- donne avec les ions cadmium Cd^{2+} un complexe stable de formule $[\text{Cd}(\text{CN})_n]^{(n-2)-}$. On cherche à déterminer expérimentalement la constante de formation K de ce complexe et l'indice de coordination entier n .

On réalise pour cela une pile formée de deux compartiments reliés par un pont salin :



Dans le compartiment (2), on verse des volumes V_{CN^-} de solution de cyanure de potassium de concentration molaire 5 mol.L^{-1} . On mesure la force électromotrice $e = E_1 - E_2$ (E_i représentant le potentiel dans le compartiment i) de la pile formée pour différents volumes de la solution de cyanure versés. Les résultats sont à 298 K :

V_{CN^-} (mL)	2,0	4,0	6,0	8,0	12,0	16,0	20,0
e (mV)	327	363	384	399	420	435	447

On pourra négliger l'effet de dilution dû à l'addition de la solution de cyanure et, la concentration des ions CN^- dans cette solution étant très élevée, on pourra considérer que pour toutes les valeurs de V_{CN^-} indiquées, CN^- est en large excès, après formation du complexe, dans le compartiment (2).

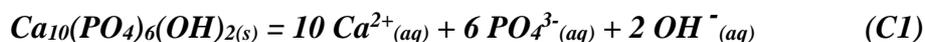
- 21- Ecrire la relation existant entre e , K , n et $[\text{CN}^-]$, concentration des ions CN^- dans le compartiment (2).
22- Montrer qu'il est possible, dans les conditions expérimentales proposées, de déterminer graphiquement K et n .
23- En déduire la valeur de n ainsi qu'une valeur approchée de K .

Données numériques : $\log 2 = 0,3$
 $\log 3 = 0,48$
 $\log 5 = 0,7$.

Exercice 4 (Mines ponts PSI 2011)

Le calcium, constituant des dents. Physico-chimie bucco-dentaire.

L'émail dentaire est composé à 95% d'hydroxyapatite, solide ionique de formule brute $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2(s)}$. Sa dissolution en solution aqueuse s'écrit :



La constante d'équilibre sera notée K_{s1} .

- 1-Proposer une structure de Lewis pour l'ion phosphate.
2-Calculer (avec une précision raisonnable) la solubilité s de l'hydroxyapatite à 37°C dans une solution de pH fixé à 7,2 ne contenant pas d'autres espèces de calcium ni de phosphate dans l'état initial.

La salive en contact avec l'émail dentaire étant constamment renouvelée, ce dernier risque théoriquement de se dissoudre peu à peu. En réalité la salive contient des ions Ca^{2+} et HPO_4^{2-} dont on supposera les concentrations constantes :

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

On considèrera tout d'abord que le pH salivaire est fixe : $\text{pH} = 7,2$

- 3-Déterminer le signe de l'enthalpie libre de réaction de la réaction (C1) dans ces dernières conditions. Conclure.

On considère à présent un pH variable et on suppose toujours:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

- 4-Montrer qu'en dessous d'une certaine valeur de pH qu'on évaluera à une demi-unité près, il existe un risque de dissolution d'hydroxyapatite (déminéralisation, première étape de l'apparition de caries).

- 5-Montrer qu'au-dessus d'une certaine valeur de pH qu'on évaluera à une demi-unité près, il existe un risque de précipitation de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(s)$ (participant à la formation de « tartre » dentaire).

Données :

Numero atomique : Ca : $Z=20$; P : $Z=15$

Masse molaire : $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$

Produit ionique de l'eau : à 310K , on prendra $\text{p}K_e = 14,0$

pKa de couples acido-basiques à 310,15 K :

$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{p}K_{a1} = 2,15$

$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{p}K_{a2} = 7,2$

$\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ $\text{p}K_{a3} = 12,1$

Constantes de solubilité à 310,15 K : Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 (s)$ $\text{p}K_{s1} = 117$
Phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (s)$ $\text{p}K_{s2} = 27$

Exercice 5 (Banque PT)

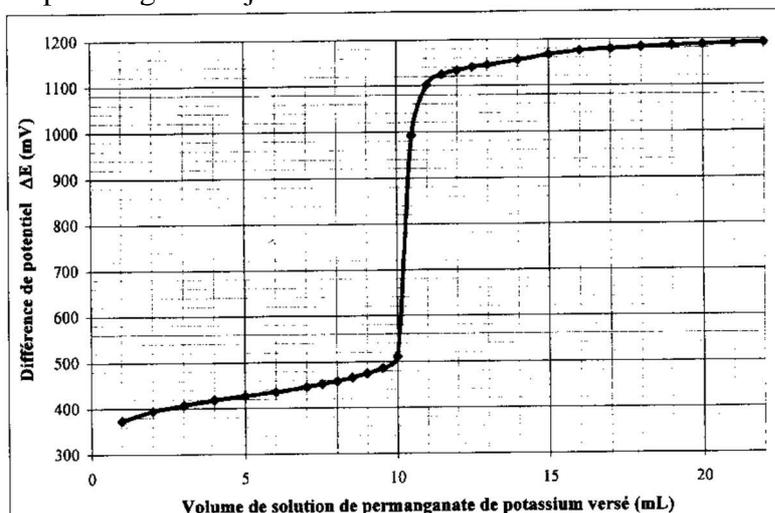
1. Environ 75 % du manganèse industriel est utilisé sous forme d'alliages. Le ferro-manganèse carburé, alliage de manganèse, de fer et de carbone, est particulièrement utilisé car il possède une résistance mécanique élevée. On se propose ici de déterminer le pourcentage massique en fer et en manganèse d'un alliage.

Une masse d'alliage $m_{\text{alliage}} = 1,647 \text{ g}$ est dissoute dans de l'acide nitrique (HNO_3). La solution obtenue est transvasée de façon quantitative dans une fiole jaugée de 500 mL puis complétée par de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La solution obtenue est appelée solution (S).

Détermination de la teneur en fer

Les alliages de type ferro-manganèse contiennent du fer au degré d'oxydation +3. Un volume de solution (S) $V_s = 20,0 \text{ mL}$ est prélevé. Une méthode, non décrite ici, permet de réduire quantitativement le fer au degré d'oxydation +2, sous forme d'ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$. Le dosage des ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ est réalisé, en milieu acide, avec une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})}$, $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$) de concentration $C_{\text{Mn}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il est suivi par potentiométrie. Dans les conditions opératoires, les couples rédox mis en jeu sont les couples $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} / \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$.

La courbe ci-dessous représente la différence de potentiel mesurée ΔE (en mV) en fonction du volume V (en mL) de solution de permanganate ajouté.



Dosage potentiométrique des ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ par les ions $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$

1a. Quelles sont les électrodes utilisées pour ce dosage potentiométrique ?

1b. Donner l'équation-bilan de la réaction de dosage.

1c. A l'aide de la courbe, déterminer le volume équivalent en précisant la méthode utilisée.

1d. En utilisant la courbe de dosage, déterminer, dans les conditions du dosage, le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, $E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})})$. On précise que la différence de potentiel mesurée ΔE est $\Delta E = E_{\text{mes}} - E_{\text{ref}}$. Le potentiel de l'électrode de référence utilisée a pour valeur $E_{\text{ret}} = 0,245 \text{ V}$.

2. Déterminer la concentration en ion Fe^{2+} pour la solution (S) ainsi que le pourcentage massique en fer de l'alliage analysé. La démarche utilisée devra être justifiée.

Exercice 6 (CCP PSI 2012)

Diagramme potentiel-pH du manganèse :

On donne le diagramme potentiel-pH du manganèse à 298 K, pour une concentration totale en espèces dissoutes de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (figure 1). On s'intéresse aux espèces suivantes : $\text{Mn}_{(\text{s})}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et Mn^{3+} . On superpose en pointillés le diagramme E-pH de l'eau.

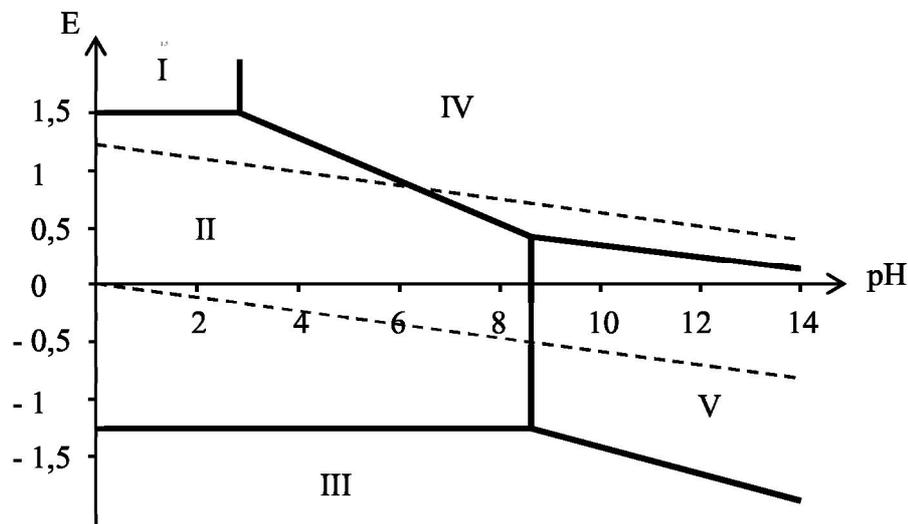


Figure 1

Les frontières verticales sont respectivement à $\text{pH} = 2,8$ et à $\text{pH} = 8,6$.

- 18) Préciser le nombre d'oxydation du manganèse dans chacune des formes envisagées. En déduire quelles sont les espèces qui correspondent à chacun des domaines numérotés de I à V.
- 19) Rappeler les deux demi-équations « rédox » associées à l'eau. En déduire les deux équations des droites qui délimitent le domaine de stabilité de l'eau, avec la convention habituelle $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1$ bar, à $T = 298 \text{ K}$.
- 20) D'après les positions des domaines de prédominance ou d'existence des différentes espèces liées au manganèse, déterminer les valeurs approchées du pK_s de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et du potentiel standard $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_{(s)})$.
- 21) a) Lorsqu'on verse un peu de poudre de manganèse dans de l'eau légèrement acidifiée, on observe un dégagement gazeux. De quel gaz s'agit-il ?
- b) Avec la même expérience effectuée en milieu basique ($\text{pH} \sim 11$), on n'observe aucun dégagement gazeux. Expliquer.
- 22) Ce diagramme est-il utilisable pour une concentration de travail de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$?

Dosage du dioxygène dissous :

Première étape :

On remplit d'eau à doser une fiole de 250 mL jusqu'à son trait de jauge. On y place un barreau aimanté. On ajoute ensuite quelques pastilles de soude et 2,00 g de chlorure de manganèse.

- 23) On bouche immédiatement la fiole jaugée avant d'agiter jusqu'à dissolution des réactifs. Justifier cette opération.
- 24) Ecrire le bilan de la réaction chimique entre la soude et le manganèse (II). Le composé obtenu est-il soluble ?
- 25) Ecrire le bilan de la réaction chimique entre le composé précédent et l'oxygène dissous dans l'eau. Justifier, par l'analyse du diagramme potentiel-pH, l'utilisation de la soude.

Deuxième étape :

On ouvre la fiole jaugée au bout de 30 minutes, on verse son contenu dans un erlenmeyer et on

ajoute immédiatement un peu d'acide sulfurique concentré et 1,00 g d'iodure de potassium.

- 26) Justifier pourquoi on doit attendre 30 minutes avant d'effectuer cette seconde étape. Quelles précautions indispensables, liées à la sécurité, doit-on prendre lors de cette deuxième étape ?
- 27) Après addition de l'acide sulfurique, sous quelle forme se trouve le Mn(III) ?
- 28) Ecrire le bilan de la réaction chimique entre le manganèse (III) et l'ion iodure.
- 29) En fait, le diiode est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans une solution contenant des ions iodures. On obtient alors un ion complexe I_3^- . La solution est alors limpide et de couleur jaune. Quelle équation doit-on écrire en toute rigueur pour cette deuxième étape ?

Troisième étape :

On prélève alors un volume $V_0 = 100$ mL de cette solution et on la dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C = 1,50 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. On utilise de l'iotect (thiodène) comme indicateur de fin de réaction qui donne une coloration bleue à la solution en présence de I_2 .

- 30) Quel instrument de verrerie peut-on utiliser pour mesurer ce prélèvement ?
- 31) Le dosage effectué cet hiver nous a donné un volume à l'équivalence : $V_{\text{éq}} = 15,3$ mL avec une incertitude de 0,5 mL.
- a) Ecrire l'équation bilan entre le thiosulfate et le complexe I_3^- , ou entre le thiosulfate et le diiode.
- b) En déduire la concentration de $[O_2]$ dissous. On précisera son incertitude relative.
- 32) Les quantités de chlorure de manganèse et d'iodure de potassium introduites initialement étaient-elles suffisantes ?
- 33) Le même dosage, effectué au printemps, nous avait fourni une concentration de $[O_2] = 4,32 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ avec une incertitude de 3 %. Ce résultat est-il en accord avec le dosage réalisé cet hiver ? Sinon commenter.

Données numériques et constantes physiques :

Masse volumique de l'eau liquide : 10^3 kg.m⁻³.

Potentiels standards à 298 K :

$E^\circ(I_{2(aq)}/I^-) = 0,62$ V, $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08$ V.

$E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23$ V, $E^\circ(H^+/H_2) = 0$ V.

On prendra : $\frac{RT \ln(x)}{F} = 0,06 \log(x)$

Masse molaire du chlorure de manganèse (MnCl₂, 4H₂O) : 198 g.mol⁻¹.

Masse molaire de l'iodure de potassium KI : 166 g.mol⁻¹.

Exercice 7 : (e4a , pSI 2017)

Il existe de nombreuses méthodes de dosage du glucose ; une méthode efficace pour le doser dans un milieu complexe comme le sang est le dosage par la glucose oxydase. Cette méthode consiste à faire réagir le glucose avec le dioxygène de l'air en présence de glucose oxydase, une enzyme produite notamment par un champignon nommé *Aspergillus niger*. Cette enzyme catalyse une réaction particulière (qui n'est pas celle qui a été étudiée dans les questions précédentes) qui conduit à la production de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 selon la réaction en solution aqueuse : $\text{glucose} + H_2O + O_2 \rightarrow \text{acide gluconique} + H_2O_2$ (2). Ainsi grâce à la catalyse enzymatique, le glucose est transformé rapidement et de manière totale avec production de peroxyde d'hydrogène. Ce dernier est ensuite utilisé pour oxyder une espèce non colorée, mais dont la forme oxydée est colorée. Enfin, on mesure l'absorbance de la solution obtenue au maximum d'absorption (à 565 nm) : cette absorbance est liée à la quantité de forme oxydée colorée présente, elle-même liée à la quantité de peroxyde d'hydrogène produite, elle-même liée à la quantité de glucose initialement présente.

Cette méthode a été appliquée pour quatre solutions de glucose de concentration connue (plus une solution de concentration nulle) et la courbe d'étalonnage suivante a été obtenue (les points correspondent aux mesures expérimentales et la droite est la droite de régression linéaire) :

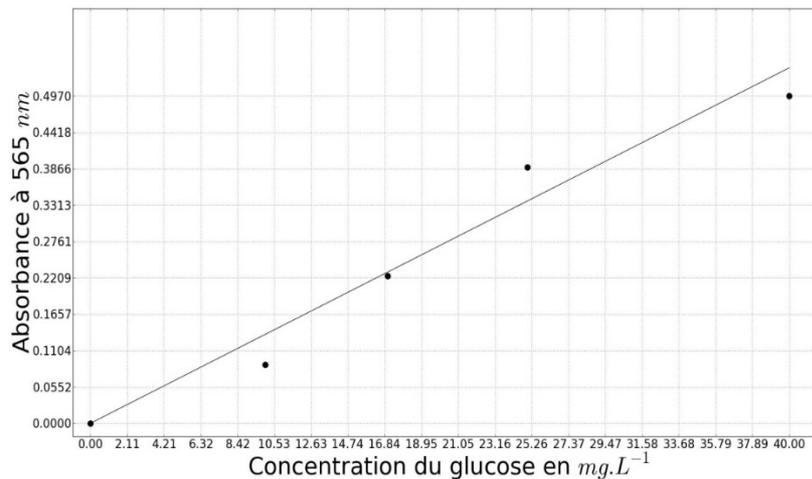


Figure 15

Le site de la fédération française des diabétiques nous apprend qu'une concentration en glucose dans le sang inférieure à $0,60 g.L^{-1}$ correspond à une hypoglycémie, une concentration supérieure à $1,10 g.L^{-1}$ à une hyperglycémie et qu'une concentration intermédiaire est normale.

L.1 Une prise de sang est réalisée sur une personne à jeun, ce sang est dilué par 50, puis le protocole décrit ci-dessus est suivi. À 565 nm, l'absorbance obtenue est égale à 0,275. La personne est-elle hypoglycémique, hyperglycémique ou bien sa glycémie est-elle normale ?

Dans les questions suivantes, la cinétique de la réaction produisant le peroxyde d'hydrogène est envisagée. Dans les conditions expérimentales décrites, l'eau et le dioxygène sont en large excès.

L.2 Que peut-on en déduire sur les concentrations en eau et dioxygène au cours de la réaction ? Quelle approximation peut-on alors utiliser sur la vitesse de la réaction ?

Un modèle théorique simple conduit à proposer l'expression littérale suivante pour la vitesse de la réaction

$$(2) : v = v_{\max} \frac{[G]}{K_M + [G]}$$

où K_M est une constante, v_{\max} dépend de la concentration en enzyme (qui reste constante au cours d'une expérience puisque les catalyseurs ne sont pas consommés) et $[G]$ est la concentration en glucose.

L.3 La réaction possède-t-elle alors un ordre ? Si oui, donner la valeur de cet ordre ainsi que les ordres partiels par rapport aux réactifs.

L.4 Proposer des expressions littérales approchées de la vitesse de réaction (2) pour $[G] \ll K_M$, puis pour $[G] \gg K_M$.

Une série de mesures a été réalisée en suivant le protocole expérimental suivant : dans cinq réacteurs fermés, du glucose a été introduit à une concentration connue et variable $[G]_0$, et ce, en présence d'un excès d'eau et de dioxygène ; à l'instant $t = 0$ une même quantité d'enzyme a été introduite dans les réacteurs et l'évolution de la concentration en dioxygène a été suivie à l'aide d'une sonde oxymétrique. Pour chacune des cinq

expériences, l'évolution temporelle de la concentration en dioxygène a conduit à la détermination de la vitesse de réaction au cours du temps, en particulier la vitesse de réaction initiale. Le graphe ci-dessous a été alors obtenu :

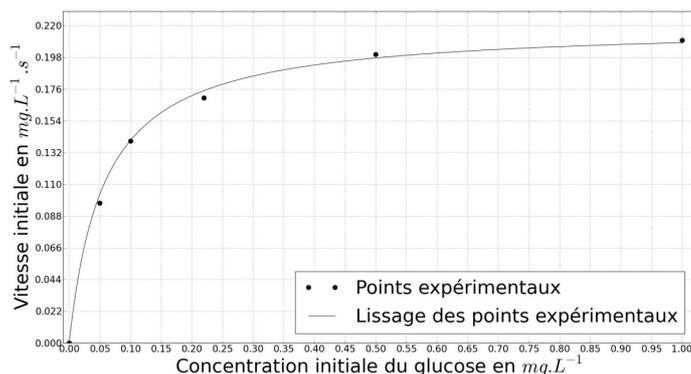


Figure 16

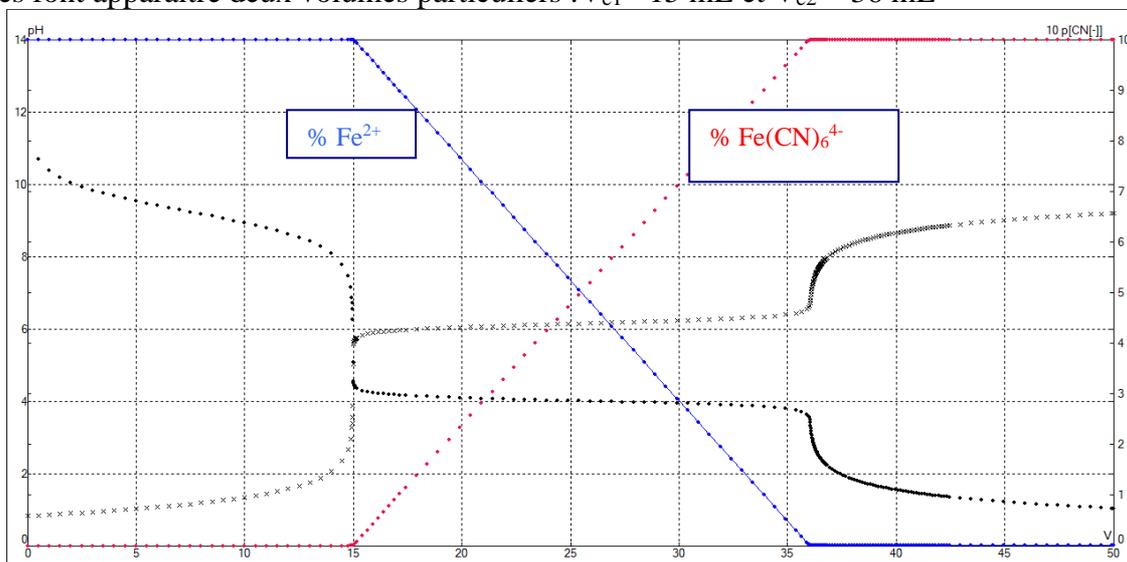
L.5 Déterminer les valeurs de K_M et v_{max} .

Exercice 8 : 100 mL d'une solution contenant n_1 moles d'ions Fe^{2+} et n_2 moles d'ions H^+ sont dosés par une solution de cyanure de sodium (Na^+ , CN^-) de concentration $C = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Le graphe ci-dessous représente l'évolution du pH, de $pCN = -\log[CN^-]$ et des pourcentages de Fe^{2+} , $Fe(CN)_6^{4-}$ en fonction du volume v de la solution de cyanure de sodium versé.

Les pourcentages sont définis selon :

$$\% Fe^{2+} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}] + [Fe(CN)_6^{4-}]} \quad \text{et} \quad \% Fe(CN)_6^{4-} = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe^{2+}] + [Fe(CN)_6^{4-}]}$$

Ces courbes font apparaître deux volumes particuliers : $V_{e1} = 15 \text{ mL}$ et $V_{e2} = 36 \text{ mL}$



- 2a. Interpréter l'allure de ces courbes et en déduire l'expression puis la valeur de n_1 et n_2 .
- 2b. Déterminer l'expression du pH pour $v = V_{e1} = 15 \text{ mL}$; en déduire la valeur de la constante d'acidité du couple HCN / CN^- .
- 2c. Déterminer l'expression de pCN et du pH pour $V_{e1} < v < V_{e2}$

Indication :

En solution aqueuse, les ions ferreux Fe^{2+} et les ions cyanure se complexent pour donner l'ion $Fe(CN)_6^{4-}$
 Constante globale de formation de l'ion complexe : $\beta = 10^{24}$

Exercice 9 : On réalise le mélange

- d'un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution S_1 de soude de concentration C_1
- d'un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution S_2 de sulfate de nickel (Ni^{2+} , SO_4^{2-}) de concentration C_2 .
- d'un volume $V_{\text{eau}} = 50 \text{ mL}$ d'eau distillée

On observe la formation d'un précipité . On désigne par S le mélange réactionnel ainsi obtenu et par V_0 le volume total de la phase liquide .

On réalise le dosage de la totalité du mélange S par une solution aqueuse d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration $C = 0,5 \text{ molL}^{-1}$; le dosage est suivi par conductimétrie .

La courbe donnant les variations de de la conductivité σ en fonction du volume V de solution d'acide éthanoïque versé est donnée ci-dessous .

Indications :

- ◆ les ions sulfate SO_4^{2-} et Ni^{2+} sont indifférents sur le plan acido-basique
- ◆ L'hydroxyde de nickel est un composé peu soluble caractérisé par $\text{p}K_S = 15$
- ◆ L'acide éthanoïque est un acide faible associé à un $\text{p}K_a$ de 4,8
- ◆ conductivités molaires ioniques

Ion	Na^+	HO^-	Ni^{2+}	SO_4^{2-}	CH_3COO^-
$\lambda^\circ (\text{Scm}^2 \text{mol}^{-1})$	50	198	44	80	40

1-Interpréter l'allure de la courbe en associant à chacune des parties une réaction de dosage .

Justifier à l'aide de la courbe expérimentale que la solution S contient un excès d'ions HO^- .

2-Déterminer les valeurs de C_1 et C_2 .Quelles sont les sources d'incertitude sur ces valeurs ?

3-Prévoir l'allure de la courbe que l'on obtiendrait si on suivait le dosage par pH-métrie . Indiquer s'il est possible de déterminer $K_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-)$ et $K_S(\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)})$.

