

Corrigé Devoir Semelle 5.

Cinétique et solutions aqueuses.

Partie 1, l'acide acétylsalicylique.

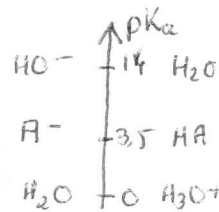
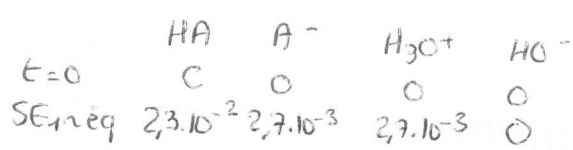
1) le plus souvent la solubilité des solides augmente dans l'eau si la température augmente.

2) Il faut $\frac{0,20}{4,6} = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ L}$ soit 43 mL d'eau pour dissoudre entièrement l'aspirine à 25°C .

3) Masse molaire de l'aspirine (formule brute : $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$) = $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
On a donc dissous $n_0 = \frac{200 \cdot 10^{-3}}{180} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'aspirine dans 43 mL d'eau. La concentration de la solution obtenue vaut

$$C = \underline{2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

4) Pour déterminer le pH de la solution obtenue on peut par exemple appliquer la méthode de la réaction prépondérante :



la RP₁ est : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $K = 10^{-3,5}$ équilibre de contrôle.



Guldberg-Waage (G-W): $K = \frac{x^2}{C-x}$

Note | si pour aller plus vite on pose l'hypothèse $x \ll C \Rightarrow K \approx \frac{x^2}{C} \Rightarrow x = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Malheureusement ici on ne vérifie pas $x \ll C$: l'hypothèse n'est pas valable.

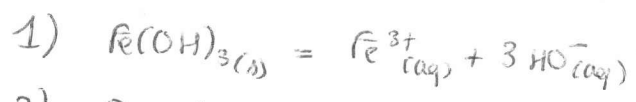
la résolution de l'équation du second degré $x^2 + Kx - Kc = 0 \Rightarrow x = \underline{2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$
(l'autre solution est < 0)

On vérifie : $[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{Kc}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = 3,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: valeur en effet négligeable !

Pour terminer : $\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0} = \underline{2,6}$

la solution d'aspirine est donc très acide !

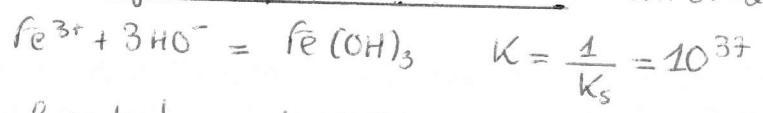
Partie 2 - Fer dans le sang



2) Dans le sang $pH_{fixe} = 7,4 \Rightarrow [H_3O^+]_{fixe} = 10^{-7,4} = 4,0 \cdot 10^{-8} mol \cdot L^{-1}$

On en déduit $[HO^-]_{fixe} = \frac{K_e (C^o)^2}{[H_3O^+]_{fixe}} = 6,0 \cdot 10^{-7} mol \cdot L^{-1}$ (attention valeurs de $K_e \dots$)

\Rightarrow le précipité se forme lorsqu'il y a "trop" d'ions en solution selon la réaction



Pour que la réaction se fasse dans le sens direct (\rightarrow précipitation), il faut que Q_r soit inférieur à K soit:

$\frac{(C^o)^4}{[Fe^{3+}][HO^-]^3} < \frac{1}{K_s}$ si $Q_r < K$ réaction dans le sens direct
 $\Leftrightarrow \frac{[Fe^{3+}][HO^-]^3}{(C^o)^4} > K_s$

On aboutit donc à la condition (on vérifie que l'on trouve bien une limite inférieure pour la concentration en Fe^{3+} ; au-delà le précipité se forme):

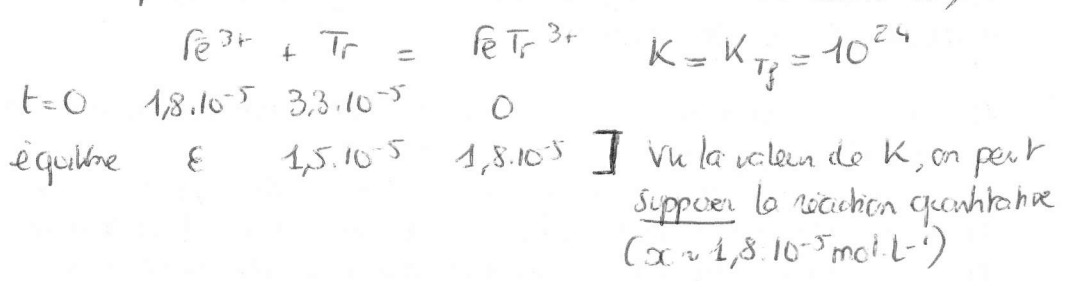
$[Fe^{3+}] > \frac{K_s \times (C^o)^4}{[HO^-]_{fixe}^3} = 4,6 \cdot 10^{-19} mol \cdot L^{-1}$

Cette valeur est extrêmement faible. Le fer ne peut donc pas être "libre" dans le sang sinon il précipiterait. C'est pourquoi il est complexé par un ligand (question suivante)

3) $1,0 mg \cdot L^{-1}$ de $Fe^{3+} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ dans le sang ce qui est très supérieur à la limite trouvée à la question 2. Le fer est en très grande majorité ("exclusivement" presque) sous forme complexée.

4) On a donc $[Fe^{3+}]_0 = 1,8 \cdot 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$
 $[Tr]_0 = 3,3 \cdot 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$

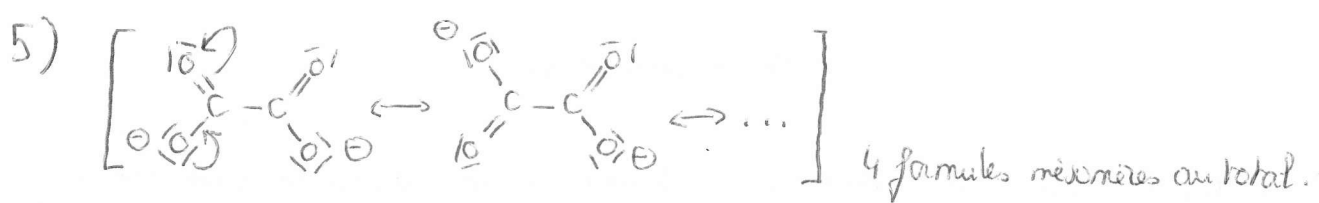
la réaction de complexation a lieu (selb réaction... RP non nécessaire ici)



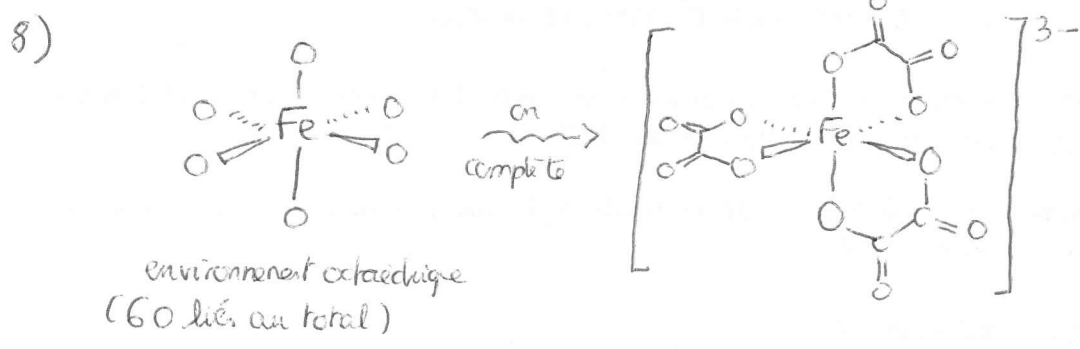
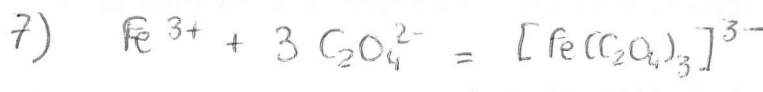
On vérifie que l'hypothèse est cohérente:

$K = \frac{[FeTr^{3+}]_{eq} \times C^o}{[Fe^{3+}]_{eq} [Tr]_{eq}} \Rightarrow [Fe^{3+}]_{eq} = 1,2 \cdot 10^{-24} mol \cdot L^{-1}$
 (< nombre d'Avogadro⁻¹: Hum...)

Conclusion: la complexation du fer est bien quantitative et dans le sang il n'y a que des "traces" d'ions Fe^{3+} libre: $Fe(OH)_3$ ne précipite pas...



6) Il est capable de former 2 liaisons (de coordination) simultanément avec le même ion central.



9) On a une unique réaction de dissociation du complexe (pas besoin d'appliquer la RP):

$$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} = \text{Fe}^{3+} + 3 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \quad K = \frac{1}{3,3 \cdot 10^{26}} = 3,0 \cdot 10^{-27}$$

t=0	0,100	0	0
équilibre	0,100-x	x	3x

Comme K extrêmement faible on peut supposer $x \ll 0,100$

Donc G.W: $K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{eq}}^3}{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]_{\text{eq}} (\text{C}^-)^3} = \frac{x \times (3x)^3}{0,100} = \frac{27x^4}{0,100}$

$\rightarrow x = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (en effet $\ll 0,100$)

la quantité d'ions Fe^{3+} "bio-disponible" paraît donc bien faible au final...

Partie 3 - Capture du fer par les bactéries

Equation de la réaction: $L + TrFe + 6H_2O = Tr + FeL + 6H_3O^+$

1) $v = -\frac{d[TrFe]}{dt} = v_{d\acute{e}p}(TrFe) = k [L]^\alpha [TrFe]^\beta$

2) $pH_{jus} = 7,4$ et $[L]_0 \gg [TrFe]_0$. On peut supposer que la concentration en L est constante au cours du temps.

$v = -\frac{d[TrFe]}{dt} = k [L]_0^\alpha [TrFe]^\beta = k' [TrFe]^\beta$ $k' = k [L]_0^\alpha$

Si $\beta = 1$ $-\frac{d[TrFe]}{dt} = k' [TrFe] \Rightarrow [TrFe] = [TrFe]_0 e^{-k't}$

3) A l'instant t: $\begin{cases} A = \epsilon_1 \times l \times [TrFe] + \epsilon_2 \times l \times [FeL] \\ [TrFe] = C \text{ et donc } [FeL] = [TrFe]_0 - [TrFe] = C_0 - C \end{cases}$

On peut écrire: $A_0 = \epsilon_1 \times l \times C_0 + \epsilon_2 \times l \times 0$
 $A_{\infty} = \epsilon_1 \times l \times 0 + \epsilon_2 \times l \times C_0$ ($\bar{a} t = +\infty$, la réaction est totale, $C = 0$)

Donc: $\frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0} = \frac{(\epsilon_2 l C_0) - (\epsilon_1 l C + \epsilon_2 l (C_0 - C))}{(\epsilon_2 l C_0) - (\epsilon_1 l C_0)} = \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1) l C}{(\epsilon_2 - \epsilon_1) l C_0} = \frac{C}{C_0}$

4) si la réaction est d'ordre 1: $\frac{C}{C_0} = e^{-k't}$ donc $\ln \frac{C}{C_0} = -k't$

A l'aide des données expérimentales: on trace $\ln \left(\frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0} \right) = f(t)$ et on fait une régression linéaire. On obtient bien une droite ($R = 0,999$) qui passe par l'origine et de pente: $p = -2,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

5) On a $k' = -p$ donc $k' = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

6) On effectue une nouvelle expérience semblable, avec L toujours en large excès mais $[L]_0$ différent. On obtient une nouvelle constante de vitesse apparente k'' .

$\frac{k''}{k'} = \frac{k [L]_{0,exp2}^\alpha}{k [L]_{0,exp1}^\alpha} = \left(\frac{[L]_{0,exp2}}{[L]_{0,exp1}} \right)^\alpha \Rightarrow$ on en déduit $\alpha = \frac{\ln(k''/k')}{\ln\left(\frac{[L]_{0,exp2}}{[L]_{0,exp1}}\right)}$

Une fois α connu, on en déduit aussi la valeur de k .

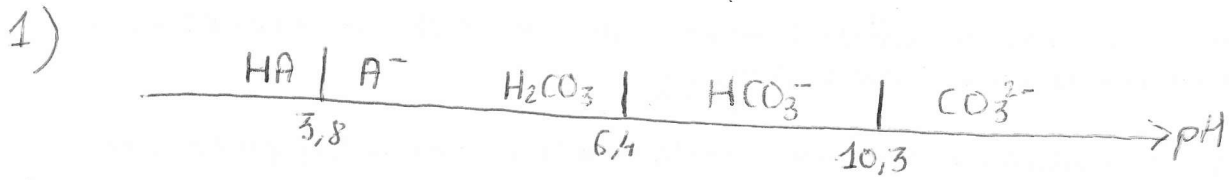
7) L'AEQS est applicable à $FeTrL$ si $k_{app} \ll k_{d\acute{e}p}$ (ici $k_1 \ll k_{-1}, k_2$)

$v = \frac{d[FeL]}{dt} = k_2 [FeTrL]$ Or $\frac{d[FeTrL]}{dt} = k_1 [FeTr] [L] - (k_{-1} + k_2) [FeTrL] = 0$ (AEQS)

donc $[FeTrL] = \frac{k_1 [FeTr] [L]}{k_{-1} + k_2}$ et $v_{r\acute{e}ac} = \frac{k_1 k_2 [FeTr] [L]}{k_{-1} + k_2}$

On retrouve bien l'ordre 1 par rapport à $FeTr$ et par rapport à L (trouvée expérimental). le mécanisme est plausible.

Partie 4 - pH du sang et effet musculaire



2) On connaît $[HCO_3^-]_{eq}$ et $[H_2CO_3]_{eq}$. En appliquant de la relation de G-W :

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[H_2CO_3]_{eq} C^0} \Rightarrow [H_3O^+]_{eq} = 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \underline{pH = -\log \frac{[H_3O^+]_{eq}}{C^0} = 7,4}$$

(résultat cohérent avec les parties précédentes et avec le diagramme et les données : à pH = 7,4 l'espèce prédominante est HCO_3^-)

3) Dans l'eau distillée, une seule réaction l'autoprotolyse $2H_2O = H_3O^+ + HO^-$ de constante $K_e = 2,4 \cdot 10^{-14}$ (à 37°C). \Rightarrow dans l'eau distillée $[H_3O^+]_{eq} = [HO^-]_{eq}$

Donc $\frac{[H_3O^+]_{eq} [HO^-]_{eq}}{(C^0)^2} = \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{(C^0)^2} = K_e \Rightarrow [H_3O^+]_{eq} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

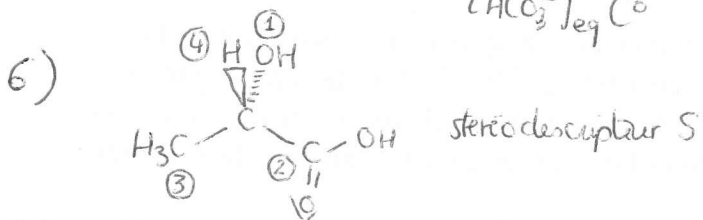
$$\Rightarrow \underline{pH = 6,8}$$

le sang a un pH supérieur à l'eau distillée : le sang est un milieu légèrement basique.

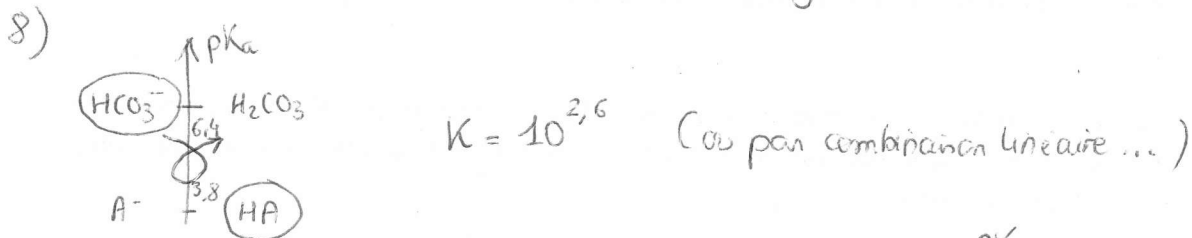
4) Il suffit de regarder le diagramme : à pH = 7,4 on est "loin" du domaine de prédominance de CO_3^{2-} : sa concentration est négligeable.

5) grâce à G-W : $K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[HCO_3^-]_{eq} C^0} \Rightarrow \frac{[CO_3^{2-}]_{eq}}{[HCO_3^-]_{eq}} = 9,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

(cet effet $\ll [HCO_3^-]_{eq}, [H_2CO_3]_{eq}$)



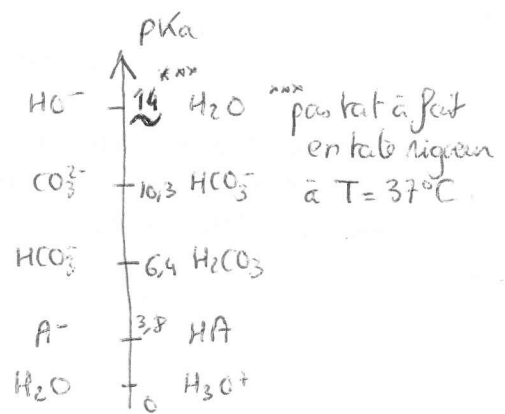
7) Si on ajoute de l'acide lactique dans le sang, son pH doit diminuer.

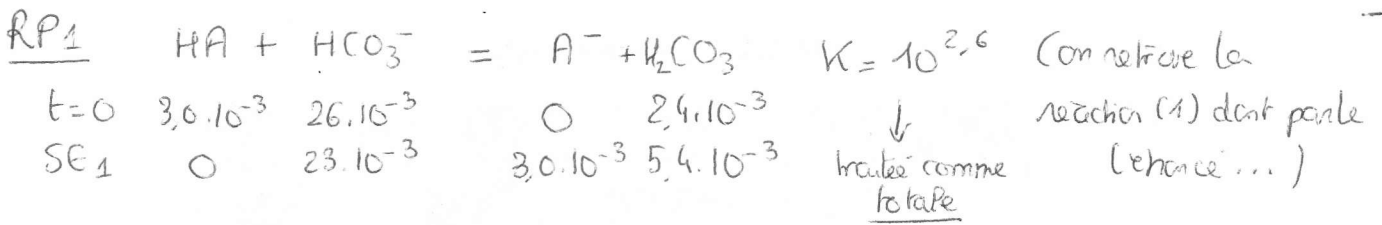


9)

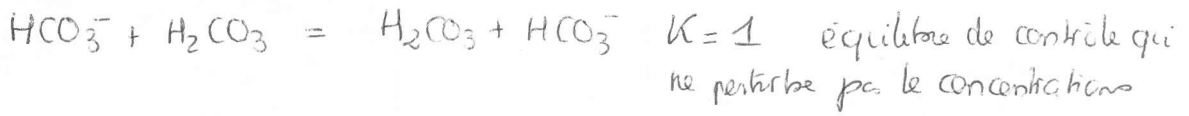
	HA	A ⁻	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₃ O ⁺	HO ⁻
t=0	3,0 · 10 ⁻³	0	2,4 · 10 ⁻³	0,026	0*	0**	0**
SE ₁	0	3,0 · 10 ⁻³	5,4 · 10 ⁻³	23 · 10 ⁻³	0	0	0
SE ₂	0	3,0 · 10 ⁻³	5,4 · 10 ⁻³	23 · 10 ⁻³	0	0	0

* négligeable (question 4)
** négligeable (question 2)





RP2 (dans SE1)



donc: $\rightarrow SE_2 = SE_1 \sim$ équilibre

Vérifications:

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[H_2CO_3]_{eq} C^0} \Rightarrow [H_3O^+]_{eq} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K_a(HA/A^-) = \frac{[A^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq} C^0} \Rightarrow [HA]_{eq} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[HCO_3^-]_{eq} C^0} \Rightarrow [CO_3^{2-}]_{eq} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

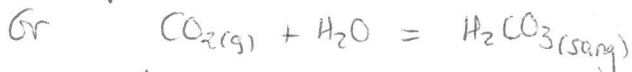
$$K_e = \frac{[H_3O^+]_{eq} [OH^-]_{eq}}{(C^0)^2} \Rightarrow [OH^-]_{eq} = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

Toutes ces concentrations sont très faibles ($\ll 3,0 \cdot 10^{-3}$) \rightarrow la méthode est valide.

10) $pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{C^0} = 7,0$. On vérifie que le pH a bien diminué.

11) Par le jeu des équilibres.

(la respiration permet d'expulser $CO_2(g)$).



grâce à la respiration on fait donc diminuer la concentration en acide H_2CO_3 dans le sang : le pH doit remonter. Par le jeu des différents équilibres acido-basiques, l'ensemble des concentrations vont se réajuster.