

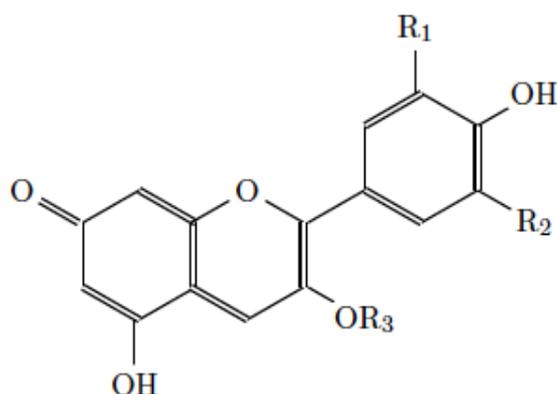
## DS de Chimie

### Acides/bases/Précipités

Durée: 1H50

#### Exercice n°1 (30 min)

Certaines fleurs, comme celles des hortensias, possèdent des couleurs variées dues à des pigments naturels. Les couleurs rouge, mauve, violette et bleue viennent de la présence d'anthocyanines dans les pétales. La couleur violette est due à la molécule suivante que l'on notera HA dans la suite de l'exercice :



HA peut appartenir à deux couples, ( $H_2A^+/HA$ ) de  $pK_{a1} = 4, 3$  et ( $HA/A^-$ ) de  $pK_{a2} = 7$ .

L'espèce  $H_2A^+$  est rouge, l'espèce HA est violette et l'espèce  $A^-$  est bleue.

On rappelle que  $pK_e = 14$ .

**Q1.** Donner la définition d'un acide selon Brønsted.

**Q2.** Préciser dans chacun des 2 couples la forme acide et la forme basique.

**Q3.** Écrire l'équation de la réaction de HA en tant qu'acide avec l'eau.

**Q4.** Donner l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction. Comment appelle-t-on cette constante ? Donner sa valeur.

Le pH d'une solution contenant HA est de 10.

**Q5.** À partir de l'expression de K, évaluer littéralement, puis calculer le rapport :  $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$

**Q6.** En déduire l'espèce prédominante. Conclure sur la couleur de la solution.

**Q7.** Écrire l'équation de la réaction de HA en tant que base avec l'eau.

**Q8.** Donner l'expression de la constante d'équilibre K' de cette réaction. Quelle est la relation entre  $K_{a1}$  et K' ?

**Q9.** Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces  $H_2A^+$ , HA et  $A^-$  suivant les valeurs du pH.

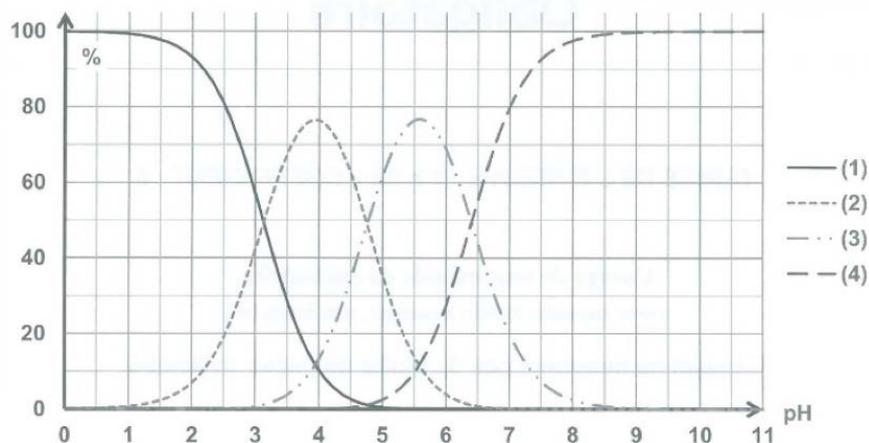
**Q10.** Pourquoi les fleurs d'hortensias peuvent-elles changer de couleur suivant la nature du sol ?

### Exercice n°2 (15 min)

L'acide citrique noté  $H_3A$  est un triacide présent en abondance dans le citron. La synthèse mondiale approche deux millions de tonnes par an. Il est utilisé dans les boissons, les cosmétiques, en pharmacie, etc. Dans le commerce, on peut le trouver sous forme de poudre blanche anhydre ou mono-hydratée.

**Q11.** Expliquer pourquoi l'acide citrique est qualifié de «triacide».

**Q12.** Parmi les quatre espèces acido-basiques notées (a, b, c, d), indiquer celle qui prédomine en milieu très acide et celle qui prédomine en milieu très basique. Justifier.



**diagramme de distribution (pourcentage des espèces présentes) en fonction du pH et représentations des différentes espèces acido-basiques des couples de l'acide citrique.**

**Q13.** Associer chaque espèce acido-basique a, b, c et d à une courbe 1, 2, 3, 4 du diagramme de distribution.

**Q14.** Le pH d'une solution aqueuse d'acide citrique de concentration  $15 \text{ mmol.L}^{-1}$  est d'environ 2,5. Quelle est la forme prédominante de l'acide citrique dans cette solution ? Estimer sa proportion relative.

**Q 15.** Indiquer à quelle grandeur acido-basique particulière correspond la valeur de pH à 3.2. Justifier.

### Exercice n°3 (20 min)

Dans le lait, les bactéries présentes transforment le lactose en acide lactique. L'état de fraîcheur d'un lait est contrôlé en mesurant son acidité totale en acide lactique. En effet, un lait frais ne contient pas d'acide lactique, mais au cours du temps les bactéries lactiques présentes dans le lait provoquent la transformation d'une partie du lactose en acide lactique. Le lait devient alors de plus en plus acide.

L'acide lactique a pour formule :  $CH_3-CHOH-COOH$ .

La présence d'acide lactique dans un lait est un indice de l'état de fraîcheur de ce lait. Plus la concentration d'acide lactique est élevée, moins le lait est frais. Par convention, dans l'industrie agroalimentaire, l'acidité d'un lait s'exprime en degré Dornic ( $^{\circ}\text{D}$ ) . Un lait bien conservé (lait frais) présente une acidité Dornic inférieure à  $18^{\circ}\text{D}$ , ce qui correspond à une concentration massique de  $1,8\text{ g/L}$  d'acide lactique dans le lait.

Un laborantin du service d'hygiène se propose de déterminer l'état de fraîcheur d'un lait retrouvé sur le marché. Il dose  $20,0\text{ mL}$  du lait par une solution d'hydroxyde de potassium ( $\text{K}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration molaire volumique  $C_b = 0,10\text{ mol/L}$  en présence de phénolphthaléine. Le virage de l'indicateur est obtenu après addition d'un volume  $V_{\text{BE}} = 8,4\text{ mL}$  de base.

**Q16.** Faire le schéma annoté du dispositif de dosage.

**Q17.** Quel est le nom de la verrerie utilisée pour prélever les  $20,0\text{ mL}$  de lait?

**Q18.** Ecrire l'équation-bilan de la réaction support de dosage du lait. Montrer, par un calcul, que cette réaction est totale.

**Q19.** Définir l'équivalence acido-basique puis en déduire la concentration massique  $C_m$  en acide lactique du lait étudié. Conclure sur l'état de fraîcheur du lait dosé.

**Q20.** Etant donnée la transformation, au cours du temps, d'une partie du lactose en acide lactique, sur quel facteur cinétique peut-on agir et comment afin d'avoir un lait frais?

#### Exercice n°4 (30 min)

La solubilité de l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  dans l'eau vaut  $s = 1,5\text{ mg/L}$  à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Données: masses molaires

$M_{\text{Fe}} = 56\text{ g/mol}$ ;  $M_{\text{O}} = 16\text{ g/mol}$  ;  $M_{\text{H}} = 1\text{ g/mol}$

**Q21.** Ecrire la réaction de précipitation.

**Q22.** Déterminer l'expression et la valeur du produit de solubilité.

**Q23.** Déterminer le pH de cette solution.

**Q24.** Prévoir comment évolue la solubilité dans une solution de soude ( $\text{Na}^+, \text{OH}^-$ ) à  $0,001\text{ mol/L}$ , puis la calculer.

#### Exercice n°5 (15 min)

**Q 25.** On mélange une solution de ( $\text{Pb}^{2+}, \text{NO}_3^-$ ) à  $0,01\text{ mol/L}$  à une solution de ( $\text{K}^+, \text{Cl}^-$ ) à  $0,20\text{ mol/L}$ .

Y aura-t-il un précipité de  $\text{PbCl}_2$  sachant que le  $K_s$  de  $\text{PbCl}_2$  vaut  $1,5 \cdot 10^{-5}$  ?

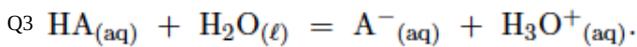
**Exercice n°1**

Q1 Selon la définition de Brønsted, un acide est une espèce susceptible de céder un ou plusieurs protons.

Q2 Pour le couple (H<sub>2</sub>A<sup>+</sup>/HA), l'espèce H<sub>2</sub>A<sup>+</sup> est l'acide, conjugué de la forme basique HA ;

Pour le couple (HA/A<sup>-</sup>), l'espèce HA est l'acide conjugué de la base A<sup>-</sup>.

On remarque que HA tient deux rôles différents dans deux couples différents : c'est un ampholyte (ou amphotère).



Q4 
$$K = \frac{[A^{-}]_{\text{éq}}[H_3O^{+}]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$$

La réaction précédente est la dissociation de l'acide dans l'eau ; sa constante d'équilibre est appelée constante d'acidité, et notée K<sub>a2</sub>. Par définition :

$$K_{a2} = 10^{-pK_{a2}} = 10^{-7}$$

Q5 On effectue un produit en croix :

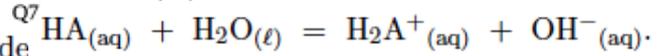
$$K = \frac{[A^{-}]_{\text{éq}}[H_3O^{+}]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} \Leftrightarrow \frac{[A^{-}]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} = \frac{K}{[H_3O^{+}]_{\text{éq}}}$$

En utilisant les définitions du pH et du pK<sub>A</sub> :

$$\frac{[A^{-}]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-pK_{a2}}}{10^{-pH}} = \frac{10^{-7}}{10^{-10}} = 10^3$$

Q6

[A<sup>-</sup>]<sub>éq</sub> ≫ [HA]<sub>éq</sub> donc A<sup>-</sup> est l'espèce prédominante. La solution est de couleur bleue, teinte de l'ion A<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> en solution aqueuse.



Q8

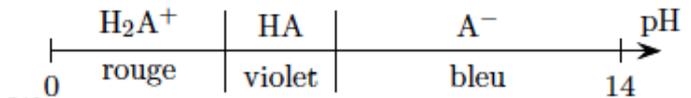
$$K' = \frac{[H_2A^{+}]_{\text{éq}}[OH^{-}]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$$

On multiplie numérateur et dénominateur par la concentration en ions oxonium [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>éq</sub> :

$$K' = \underbrace{\frac{[H_2A^{+}]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}[H_3O^{+}]_{\text{éq}}}}_{\frac{1}{K_{a1}}} \times \underbrace{[OH^{-}]_{\text{éq}}[H_3O^{+}]_{\text{éq}}}_{K_e}$$

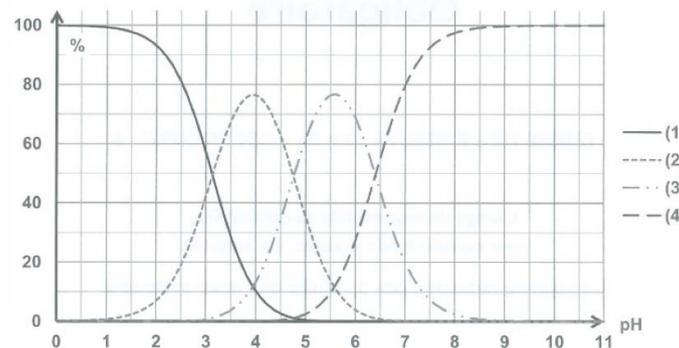
$$\Rightarrow K' = \frac{K_e}{K_{a1}}$$

Q9

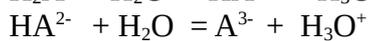
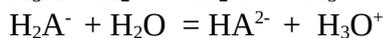
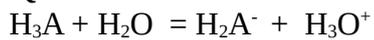


Q10 Selon le pH du sol, l'ensemble de la plante et donc les pétales de ses fleurs sont plus ou moins acides ou basiques. Les différentes formes d'anthocyanines changeant de couleur avec le pH, du coup les pétales peuvent avoir des couleurs différentes selon la composition du sol.

**Exercice n°2**



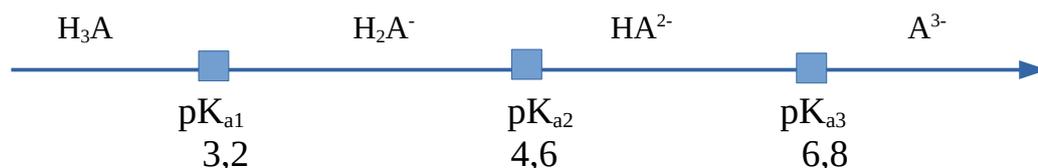
Q11.



$\text{H}_3\text{A}$  peut libérer 3 protons c'est donc un triacide.

Q12.

a est celle qui prédomine en milieu très acide et d est celle qui prédomine en milieu très basique.



Q13.

a, 1      b, 2      c, 3      d, 4

Q14.

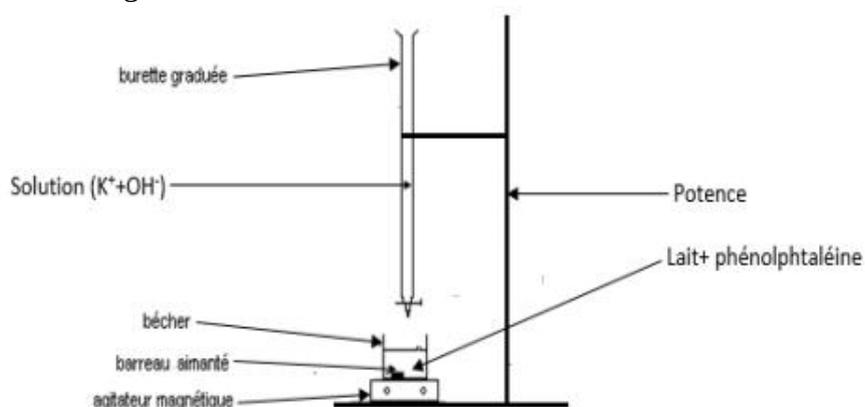
$\text{PH} = 2,5 < 3,2$   $\text{H}_3\text{A}$  prédomine (80%).

Q15.

pH à 3.2 correspond à  $\text{pK}_{a1}$ .

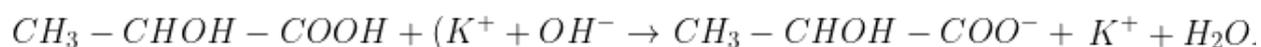
### Exercice n°3

Q16. Schéma annoté du dispositif de dosage :



Q17. On utilise une pipette jaugée de 20 mL.

Q18. Equation-bilan de la réaction support du dosage du lait :



$K^+$  est un ion spectateur

Déterminons la constante de réaction :

Si on note l'acide lactique AH et  $A^-$  sa base conjuguée on a :

$$K = \frac{[A^-]}{[AH][OH^-]} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH][OH^-][H_3O^+]} = \frac{K_a(AH/A^-)}{K_a(H_2O/OH^-)} = \frac{10^{-3,9}}{10^{-14}} = 10^{10,1} = 1,26 \cdot 10^{10}$$

$K > 10^4$  donc la réaction est totale.

### Q19.

Définition de l'équivalence acido-basique : il y a équivalence acido-basique lorsque les réactifs (acide et base) sont mélangés dans des proportions stœchiométriques.

Calcul de la concentration massique :

A l'équivalence on a :

$$\frac{n_A}{1} = \frac{n_{OH^-}}{1} \implies C_A \cdot V_A = C_b \cdot V_{bE}$$

$$C_A = \frac{C_m}{M_A} \implies \frac{C_m}{M_A} V_A = C_b \cdot V_{bE} \implies C_m = \frac{C_b \cdot V_{bE} \cdot M_A}{V_A}$$

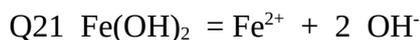
A.N:  $C_m = \frac{0,1 \times 8,4 \times 90}{20} = 3,8$        $C_m = 3,8g \cdot L^{-1} > 1,8g \cdot L^{-1}$

Le lait dosé n'est donc pas frais.

### Q20.

Afin d'avoir un lait frais, il faut ralentir la transformation du lactose en acide lactique par abaissement de la température : on peut conserver le lait au réfrigérateur. (voir cinétique chimique).

## Exercice n°4



Q22 La solubilité molaire  $s$  s'obtient à partir de la solubilité massique  $S$  par

$$s = \frac{S}{M_{\text{Fe(OH)}_2}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Tableau d'avancement de la réaction de dissolution, exprimé en concentrations et supposant la présence du précipité :

	$\text{Fe(OH)}_2$	$=$	$\text{Fe}^{2+}$	$+$	$2 \text{HO}^-$
état initial	excès		0		0
état d'équilibre	excès		$s$		$2s$

On déduit de la LAM

$$K_s = s \times (2s)^2 \quad \text{d'où} \quad \boxed{K_s = 4s^3 = 1,9 \cdot 10^{-14}}$$

Q23 D'après le bilan de matière, tant qu'il existe du solide,

$$[\text{HO}^-] = 2s \quad \text{donc} \quad \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2s \quad \text{soit} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{2s}.$$

Finalement,

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_e + \log(2s) = 9,5.}$$

Q24 La soude contient des ions  $\text{HO}^-$  : par effet d'ion commun, la solubilité de  $\text{Fe(OH)}_2$  va donc diminuer. En présence de soude à concentration  $c$ , le tableau d'avancement devient

	$\text{Fe(OH)}_2$	$=$	$\text{Fe}^{2+}$	$+$	$2 \text{HO}^-$
état initial	excès		0		$c$
état d'équilibre	excès		$s'$		$c + 2s'$

D'après la LAM et comme  $s' < s \ll c$ ,

$$K_s = s' \times (c + 2s')^2 \simeq s' c^2$$

d'où on déduit

$$\boxed{s' = \frac{K_s}{c^2} = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.}$$

On vérifie que le résultat est bien cohérent avec l'hypothèse  $s' \ll c$ .

LAM : loi d'action des masses (expression de K)

## Exercice n°5

Q25.

$$[\text{Pb}^{2+}]_i = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{Cl}^-]_i = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ donc}$$

$$Q_{r,i} = 1 \cdot 10^{-2} \times (2 \cdot 10^{-1})^2 = 4 \cdot 10^{-4} > K_s.$$

Il y a un précipité.