

23 mars– 27 mars
30 mars– 3 avril

Préparation

Exercice 1

Les principaux constituants connus de la pomme sont en pourcentage massique de la totalité (pulpe, pelure, pépins) : eau (84 % à 93 %), sucres (8.3 %), saccharose (1.6 % à 4 %), cellulose, pentacosane, acides, protides, matières grasses. Les acides sont presque essentiellement l'acide malique avec des traces d'acides acétiques, d'acide formique, d'acide caproïque, d'acide panthoténique, l'acide gallotannique, d'acide ascorbique (vitamine C).

Cet exercice a pour but d'étudier l'acidité d'un jus de pomme, considérée comme due uniquement à l'acide malique.

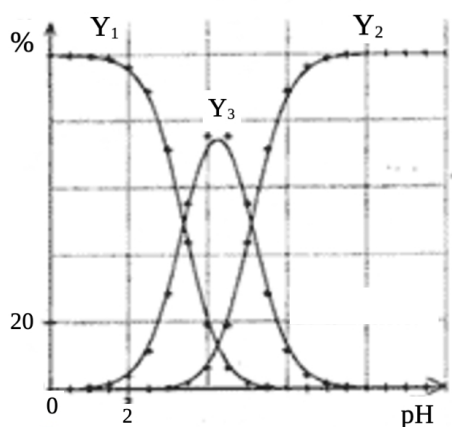
Données : $\text{HOOC-CHOH-CH}_2\text{-COOH}$ (acide malique).

Masse molaire de l'acide malique : 134 g/mol

Valeurs des pK_A des couples acide-base associés à l'acide malique : $\text{pK}_{\text{A}1} = 3,4$ et $\text{pK}_{\text{A}2} = 5,1$.

L'acide malique est un diacide que l'on notera de façon simplifiée H_2A .

1. Ecrire les équations-bilan de réactions observées lors de la mise en solution dans l'eau de l'acide malique ; les différentes espèces acido-basiques seront notées H_2A , HA^- et A^{2-} .
2. Comment qualifie-t-on la forme HA^- ? Justifier la réponse.
3. Indiquer sur un axe gradué en pH, les domaines de prédominance de H_2A , HA^- et A^{2-} .
4. Sur le document ci-dessous, on représente l'évolution des pourcentages molaires respectivement des espèces en fonction du pH. Retrouver les valeurs des pK_A . Et attribuer les différentes courbes aux espèces H_2A , HA^- et A^{2-} .



Exercice 2

Le vinaigre s'obtient par fermentation bactérienne de jus alcoolisés où le phénomène principal qui nous intéresse est l'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque(acide acétique) et l'on assimilera le vinaigre à une solution aqueuse de cet acide.

On s'intéresse à un vinaigre de pH égal à 3.

1. Connaissant le pK_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- : 4,75 ; déterminer le K_A de ce couple.
2. Calculer la concentration molaire des différentes espèces chimiques en solution aqueuse.

Exercice 3

On introduit du sulfure d'ammonium $(NH_4)_2S_{(s)}$ dans 100mL d'eau. Le sulfure d'ammonium se dissocie totalement dans l'eau en ion NH_4^+ et S^{2-} .

On donne: $pK_A(H_2S/HS^-) = pK_{A1} = 7$ et $pK_A(HS^-/S^{2-}) = pK_{A2} = 13$; $pK_A(NH_4^+/NH_3) = pK_{A3} = 9,2$.

1. Superposer les diagrammes de prédominance des différentes espèces en solution.
2. Que peut-on dire de la réaction entre NH_4^+ et S^{2-} ?
3. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

Exercice 4

Les conservateurs sont des substances qui prolongent la durée de conservation des denrées alimentaires en les protégeant des altérations dues aux micro-organismes. La présence d'un conservateur dans les aliments et les boissons est repérée par un code européen (E200 à E297).

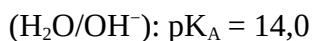
L'acide benzoïque C_6H_5COOH (E210) et le benzoate de sodium C_6H_5COONa (E211) sont utilisés dans l'industrie comme conservateurs alimentaires pour leurs propriétés fongicides et antibactériennes. Ils sont présents en particulier dans de nombreuses boissons « light ».

Données :

– Propriétés de l'acide benzoïque :

solide blanc d'aspect soyeux ; masse molaire : $M(C_6H_5COOH) = 122 \text{ g.mol}^{-1}$.

– Couples acide-base à 25°C : $(C_6H_5COOH/ C_6H_5COO^-)$: $pK_{A1} = 4,2$



On introduit une masse $m_0 = 0,12 \text{ g}$ d'acide benzoïque dans un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'eau distillée. Après dissolution totale, on obtient une solution aqueuse d'acide benzoïque notée S_0 de concentration $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Le pH-mètre indique 3,1 pour le pH de la solution S_0 .

1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.
2. Justifier la valeur de m_0 choisie pour obtenir la solution S_0 de concentration $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

3. Tracer le diagramme de prédominance du couple acide benzoïque/ion benzoate. En déduire l'espèce prédominante dans la solution S_0 .

On fait maintenant réagir une masse $m_1 = 3,00$ g d'acide benzoïque avec 150 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c = 2,50 \cdot 10^{-1}$ mol/L.

4. Calculer la constante K de cette réaction. Pourquoi peut-on la considérer comme quasi-totale?
5. Etablir le tableau d'avancement correspondant à cette transformation chimique, Déterminer l'avancement maximal $x_{\max}$.

À PARTIR DE MARDI 24 MARS

pH de début de précipitation

On considère une solution de chlorure de magnésium $MgCl_2$ à 10^{-2} mol.L⁻¹.

1. À partir de quel pH observe-t-on l'apparition du précipité d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$?
2. Si on fixe le pH à 12, quelle est la concentration résiduelle en ions Mg^{2+} ?

Donnée : $pK_s(Mg(OH)_2) = 10,7$.

Solubilité du sulfate de baryum

Le sulfate de baryum $BaSO_{4(s)}$ est utilisé comme produit de contraste en radiologie X. On étudie sa solubilité dans deux milieux différents.

1. Calculer la solubilité s_0 (en mol.L⁻¹) du sulfate de baryum dans l'eau pure.
2. On place maintenant ce solide dans une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) à $0,10$ mol.L⁻¹.
 - Quelle est l'espèce chimique qui apporte l'ion commun ?
 - Calculer la nouvelle solubilité s_1 dans ce milieu.

3. Comparer s_0 et s_1 . Conclure sur l'effet de l'ajout de sulfate de sodium.

Donnée : $pK_s(BaSO_4) = 10,0$.

Précipitation sélective des halogénures d'argent

Une solution contient des ions chlorure Cl^- et des ions iodure I^- à la même concentration $c_0 = 10^{-2}$ mol.L⁻¹. On ajoute progressivement, sans variation de volume, du nitrate d'argent $AgNO_3$ solide.

1. Lequel des deux sels, $AgCl_{(s)}$ ou $AgI_{(s)}$, précipite en premier ?

Indication : pour qu'un précipité apparaisse, il faut que le produit ionique dépasse le K_s . Calculer la concentration minimale en Ag^+ nécessaire pour chaque sel et conclure.

2. Quelle est la concentration en ions iodure I^- lorsque le premier grain de $AgCl_{(s)}$ apparaît ?

Données : $pK_s(AgCl) = 9,7$; $pK_s(AgI) = 16,1$.

