

CHIMIE2 - Réactions acido-basiques

Travaux dirigés

Exercice 1: Transformation totale ou non ? *

On considère les couples acido-basiques suivants, dont on donne les pK_A :

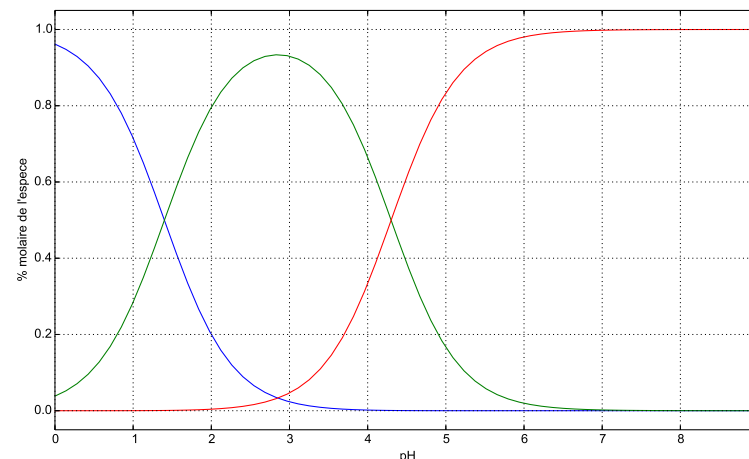
- $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ (acide nitreux/ion nitrite) ; $pK_{A1}=3,30$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (ion anilinium/aniline) ; $pK_{A2}=4,50$
- $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (ion ammonium/ammoniac) ; $pK_{A3}=9,3$
- $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ (acide éthanoïque/ion éthanoate) ; $pK_{A4}=4,75$

1. Tracer le diagramme de prédominance de chacun de ces couples.
2. Écrire les équations de réaction modélisant les transformations entre les réactifs suivants, puis déterminer à l'aide des diagrammes précédents si on peut raisonnablement les considérer comme totales ou très peu avancées. Calculer la constante d'équilibre thermodynamique de ces réactions et vérifier la cohérence avec vos résultats.

- l'ion nitrite et l'ion ammonium
- l'ammoniac et l'eau
- l'ammoniac et l'acide chlorhydrique (on rappelle que l'acide chlorhydrique est un acide fort)
- l'acide acétique et l'ammoniac
- l'acide acétique et l'aniline.

Exercice 2: L'acide oxalique **

L'acide oxalique est un diacide faible dont la formule brute est donnée par $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Son diagramme de distribution molaire est donné par :



1. Identifier les espèces correspondant à chacune des courbes et déterminer les pK_{A1} et pK_{A2} de l'acide oxalique en justifiant précisément.

On mélange dans un bécher un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide oxalique de concentration $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ au même volume d'une solution ammoniacale (solution aqueuse d'ammoniac NH_3) de concentration $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On donne $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)=9,2$.

2. En se basant sur des diagramme de prédominance, justifier que la transformation qui se produit est totale. Écrire l'équation modélisant cette transformation en considérant les espèces majoritaires à l'état final.
3. En déduire la composition en concentration de la solution à l'état final.

Exercice 3: Calculs de concentrations à l'équilibre **

La glycine $(\text{NH}_2)-(\text{CH}_2)-\text{COOH}$, noté AH_2 est un acide aminé. C'est l'un des vingt-deux acides aminés constituant des protéines.

Il s'agit d'un diacide. On donne $pK_{a1}(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-)=2,35$ et $pK_{a2}(\text{HA}^-/\text{A}^{2-})=9,8$.

On prépare une solution aqueuse contenant de la glycine à la concentration c_0 .

1. Justifier qu'à tout instant on a $[\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] + [\text{A}^{2-}] = c_0$
2. En déduire les concentrations molaires volumiques en AH_2 , AH^- et A^{2-} contenues dans des solutions tampon¹ quand on y a introduit une concentration apportée en glycine de $c_0=0,1 \text{ mol par litre}$. Vous présenterez les résultats dans le tableau

1. Une solution tampon est une solution dont le pH varie très peu avec lors d'une dilution limitée ou un faible ajout d'un acide ou d'une base. On peut les fabriquer en utilisant un mélange d'acide et de base qui va fixer le pH de la solution.

ci-dessous reproduit. On négligera certaines espèces si, en ordre de grandeur, leur concentration est inférieure à $\frac{c_0}{100}$.

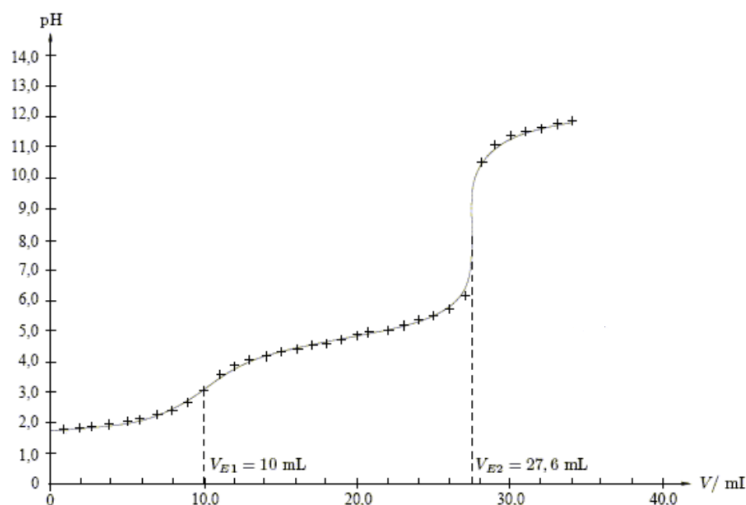
pH	2,35	3,0	6,0	9,2
$[\text{H}_2\text{A}]$ en mol.L^{-1}				
$[\text{HA}^-]$ en mol.L^{-1}				
$[\text{A}^{2-}]$ en mol.L^{-1}				

Exercice 4: Dosage d'un mélange d'acides **

On veut réaliser le dosage pH-métrique d'un mélange d'acide fort, l'acide chlorhydrique, de concentration C_1 et d'acide éthanóïque ($K_a=10^{-4,8}$) de concentration C_2 par une solution de soude de concentration $C_B=0,100 \text{ mol/L}$. On prélève $V_0=25,0 \text{ mL}$ du mélange et on ajoute $V_0=25,0 \text{ mL}$ d'eau distillée dans un bécher de 150 mL.

1. Représenter un schéma légendé du montage permettant de réaliser le dosage.
2. Écrire les réactions de titrage, calculer leur constante d'équilibre.

La courbe du pH de la solution en fonction du volume de soude versée est donnée par :



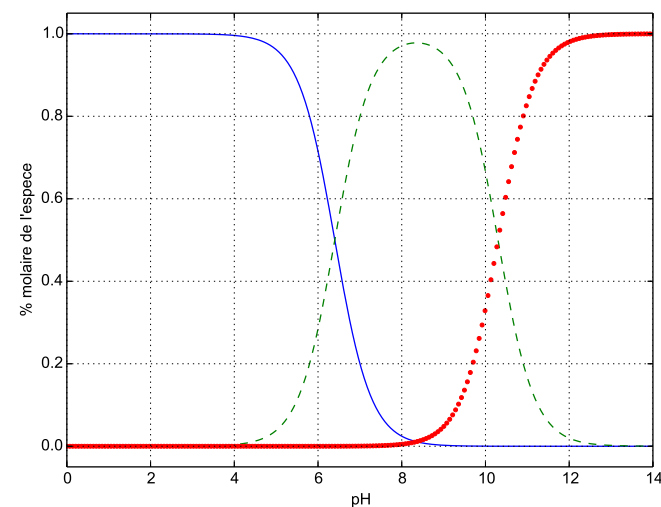
3. En comparant les valeurs du pH au pK_A sur chacune des portions de cette courbe, justifier que l'acide chlorhydrique est dosé en premier et l'acide éthanóïque ensuite.
4. En déduire les valeurs numériques de C_1 et C_2 .

Exercice 5: Acidité des eaux de pluie **

Le pH des eaux de pluie est généralement compris entre 4 et 5,5. Cette acidité est due aux constituants et polluants de l'atmosphère, notamment le dioxyde de carbone et le dioxyde de soufre (ce dernier présent notamment lors des pics de pollutions). Une "sur-acidité" des eaux de pluie peut avoir des conséquences dramatiques :

- En décembre 1952 le smog londonien (brouillard très acide dû à des concentrations anormalement élevées de dioxyde de soufre) provoqua une surmortalité de plus de 4000 personnes ;
- Dans les lacs de montagne l'acidification des eaux peut solubiliser les sels d'aluminium toxiques pour la faune aquatique ;
- L'acidité des pluies peut endommager certains monuments, en solubilisant notamment le carbonate de calcium.

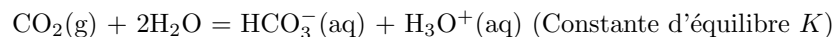
On donne le diagramme de répartition de H_2CO_3 :



1. Que savez-vous sur les principaux polluants de l'atmosphère ? Quelle sont les principaux polluants lors des pics de pollutions ? Quel est le rôle du dioxyde de carbone ?
2. Déterminer la valeur des deux pK_A de l'acide carbonique.

Le dioxyde de carbone gazeux se solubilise dans l'eau (selon l'équation $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, réaction de constance d'équilibre $K_{\text{diss}} = 3,6 \cdot 10^{-2}$

à 25°C). Seule la première acidité de H_2CO_3 sera considérée. L'acidité due au dioxyde de carbone gazeux peut donc s'interpréter à partir de l'équation chimique globale :



On admettra que $a(\text{CO}_2(\text{g})) = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\circ}$ où $p(\text{CO}_2)$ est la pression partielle en CO_2 et $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

3. Déterminer la valeur de K à 25°C.
4. La pression partielle moyenne en CO_2 au sommet du Mauna Loa à Hawaii est actuellement de 39,5 Pa. En déduire, dans l'hypothèse où seul le dioxyde de carbone de l'atmosphère est responsable de l'acidité, la valeur du pH de l'eau de pluie se formant au sommet du Mauna Loa. Commenter le résultat obtenu.
5. En 2100 la pression partielle de CO_2 pourrait atteindre 50 Pa. Quelle variation de pH de l'eau accompagnera cette évolution de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère ? Commenter. Est-ce que cette acidification de l'eau est dangereuse, à votre connaissance ?