

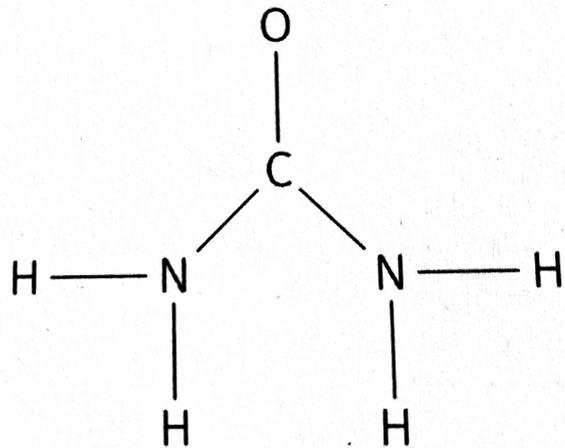
DS PHYSIQUE 10

EC : Chimie

Durée : 2h. **Aucun document autorisé. Calculatrice interdite.** Encadrez les résultats.

1 Structure de l'urée

L'urée est un composé organique de formule $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, de squelette :



1. Présenter la ou les formes mésomères les plus probables de l'urée, en précisant (et justifiant) la stabilité relative de chacune d'elles.
2. Cette molécule est légèrement polarisée. Préciser la position approximative du barycentre des charges positives et négatives dans cette molécule.

On rappelle les numéros atomiques des éléments suivants : $Z_{\text{C}} = 6$, $Z_{\text{N}} = 7$, $Z_{\text{O}} = 8$.

2 Acidité des eaux de pluie

Utile pour cet exercice : $\log_{10}(3) \approx 0,5$, $\log_{10}(4) \approx 0,6$, $\log_{10}(5) \approx 0,7$.

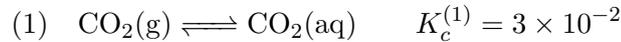
Dans cet exercice, toutes les données sont établies à 25°C .

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, en particulier le **gaz carbonique** et le **dioxyde de soufre**.

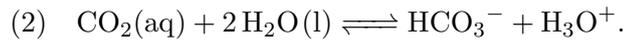
$$\begin{aligned} pK_{a1}(\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-) &= 6,5, & pK_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) &= 10, \\ pK_{a3}(\text{SO}_2(\text{aq})/\text{HSO}_3^-) &= 2, & pK_{a4}(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) &= 7. \end{aligned}$$

Acidité due au dioxyde de carbone gazeux

1. À quelle réaction chimique correspond la grandeur K_{a1} ? On précise que $\text{CO}_2(\text{aq})$ est l'acide du couple $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-$. Équilibrer au besoin avec de l'eau.
2. Le dioxyde de carbone gazeux se solubilise dans l'eau selon l'équilibre (1) :



puis réagit avec l'eau (seule la première acidité considérée) :

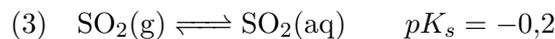


Exprimer la constante $K_c^{(2)}$ de l'équilibre (2) en fonction de $K_c^{(1)}$ et de K_{a1} . Donner la valeur numérique de $pK_c^{(2)}$.

3. La pression partielle moyenne en CO_2 au sommet du Mauna Loa (Hawaï) est d'environ 40 Pa. On suppose que la réaction (2) est la réaction prépondérante lorsqu'on met en contact de l'eau pure avec l'air contenant du dioxyde de carbone. On néglige toutes les autres réactions. S'agit-il d'une réaction quantitative ou de contrôle ?
4. Déterminer l'expression du pH de l'eau de pluie dans cette hypothèse. Faire l'application numérique. Commenter.
5. Déterminer les expressions des concentrations de $\text{CO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- et CO_3^{2-} .
6. Était-il pertinent de négliger la deuxième acidité du CO_2 ?

Acidité due au dioxyde de soufre gazeux

Le dioxyde de soufre gazeux se solubilise selon l'équilibre (3) :



puis réagit avec l'eau de façon similaire au CO_2 .

7. Calculer K_4 . Pour une pression partielle en SO_2 de 10^{-9} bar, calculer le pH en supposant qu'il n'est dû qu'à SO_2 (en l'absence de CO_2). On néglige la deuxième acidité du dioxyde de soufre. Commenter.

3 Dosages

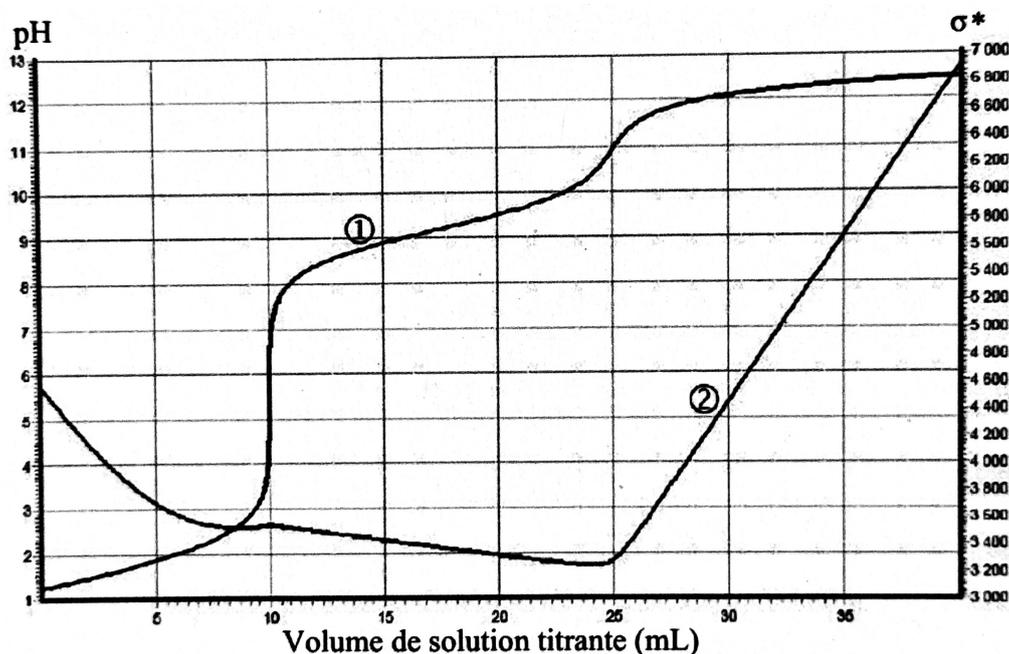
On dispose d'une solution \mathcal{S} constituée d'un mélange :

- d'acide sulfurique H_2SO_4 , di-acide fort de concentration c_1 ;
- de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$), acide faible de concentration c_2 .

On titre un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ de solution \mathcal{S} par une solution de soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $c_b = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. On note V le volume de solution titrante ajoutée.

Deux techniques de dosage sont utilisées :

- dosage pH-métrique : courbe $pH(V)$;
- dosage conductimétrique : courbe $\sigma^*(V) = \sigma \frac{V_0 + V}{V_0}$, où σ est la conductivité (σ et σ^* en mS m^{-1}).



Conductivités molaires ioniques :

λ ($\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$)	H^+	HO^-	Na^+	Cl^-	NH_4^+	SO_4^{2-}
	35	20	5,0	7,6	?	16

1. Déterminer l'expression de $pH(V)$ de la solution, pour $V < V_{e1}$. Préciser l'expression de V_{e1} .
2. De même, déterminer l'expression de $\sigma^*(V)$, pour $V < V_{e1}$, en prenant soin de négliger les contributions ostensiblement minoritaires à la conductivité. Mettre votre résultat sous la forme $\sigma^* = \alpha - \beta V$.
3. La courbe expérimentale de σ^* est-elle en accord avec votre prédiction ?
4. Déterminer $pH(V)$ pour $V_{e1} \leq V \leq V_{e2}$, en précisant l'expression de V_{e2} .
5. Utiliser le graphique pour déterminer c_1 et c_2 .

6. Utiliser le graphique pour déterminer le pK_a du couple $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$.
7. On se propose de négliger la conductivité des ions H^+ et HO^- lorsque $V_{e1} < V < V_{e2}$. Pourquoi cette hypothèse serait-elle valide ?
8. En déduire si $\lambda_{\text{NH}_4^+}$ est plus ou moins grand que λ_{Na^+} (justifier votre réponse).