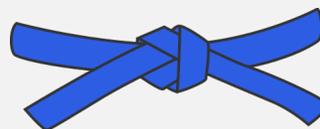


# DEVOIR LIBRE N°1

## Transformations chimiques



Le devoir libre est là pour vous familiariser avec la difficulté et les exigences du concours, à travers des problèmes généralement tirés d'annales. Il est chaudement conseillé de travailler avec le cours, ainsi que le TD. En scannant le QR code ci-contre, vous accéderez à certains éléments de réponse, pour les questions signalées par une ★. À utiliser avec parcimonie !

### Exercice I - L'acidification des océans

*Ce problème est adapté du concours Banque PT 2019.*

Les activités humaines sont une source importante de rejet de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Ceci amplifie l'effet de serre et entraîne une augmentation de la température moyenne de l'atmosphère. Mais il y a également des conséquences sur les océans, que nous explorons dans cet exercice.

#### I.A - Pourquoi une acidification des océans ?

Les océans absorbent une proportion du  $\text{CO}_2(\text{g})$  contenu dans l'atmosphère. Plus il y en a dans l'atmosphère, plus il y en a dans les océans. Dans l'eau, le dioxyde de carbone est sous forme dissoute ou hydratée, que l'on notera  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ . Il s'agit d'un diacide. On donne  $\text{p}K_{A,1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,3$ ;  $\text{p}K_{A,2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$ .

- Q1.** Construire le diagramme de prédominance associé à ces couples.
- Q2.** Écrire l'équation de la réaction de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  avec l'eau. Expliquer pourquoi l'augmentation de la concentration en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère entraîne une acidification des océans.

#### I.B - Conséquences sur les espèces calcaires

Aujourd'hui le pH des océans est compris entre 8,1 et 8,3, mais les scientifiques s'attendent à une diminution de 0,3 environ dans cent ans. Ceci a des conséquences fâcheuses pour certaines espèces comme les coraux. Ceux-ci sont hôtes de tout un écosystème, et sont faits d'un squelette de calcaire  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ . On donne le produit de solubilité du calcaire :  $K_s = 10^{-8,4}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

- Q3.** Dans cette question on ignore les propriétés basiques de l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ . Écrire la réaction de dissolution du calcaire dans l'eau. Calculer alors la solubilité  $s$  du calcaire dans l'eau pure.
- Q4.** La valeur expérimentale, pour de l'eau pure à  $\text{pH} = 7$ , est  $s = 3 \times 10^{-3}$  mol/L.
- (a) Expliquez qualitativement pourquoi on trouve une valeur différente de celle prédite à la question précédente.
- (b) ★ Expliquez qualitativement pourquoi, dans la zone où  $\text{pH} \approx 7$ , une diminution du pH de l'eau entraîne une augmentation de la solubilité du calcaire.
- Q5.** On prend maintenant en compte les propriétés basiques de l'ion carbonate. On introduit  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  en excès dans un volume  $V$  d'eau, et on note  $\xi_{\text{éq}}$  la quantité de matière de  $\text{CaCO}_3$  qui s'est dissoute à l'équilibre.
- (a) ★ Exprimer  $s$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  à l'équilibre.
- (b) ★ Exprimer  $s$  en fonction des concentrations des ions carbonates et de ses dérivés à l'équilibre.

On se place dans la zone de pH où la forme  $\text{HCO}_3^-$  est prédominante. On peut alors écrire la relation obtenue en 5.b) ci-dessus comme  $s \approx [\text{HCO}_3^-]$ .

**Q6.** ★ Établir alors l'expression de la solubilité  $s$  en fonction de  $K_s$ ,  $K_{A,2}$  et de  $h = 10^{-\text{pH}}$ .

Un calcul complet mène au graphique ci-dessous, qui donne l'évolution de  $\text{pS} = -\log(s)$  en fonction du pH.

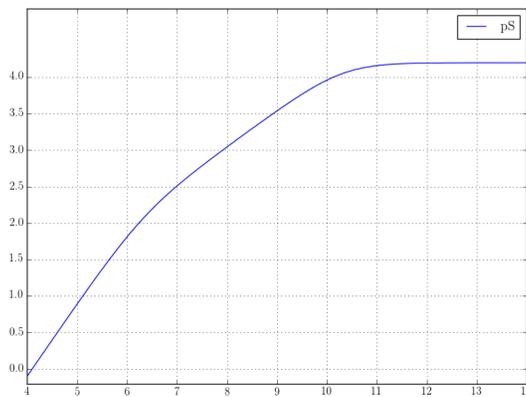


FIGURE 1 – Solubilité du calcaire en fonction du pH

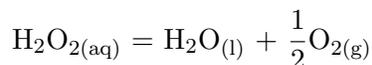
**Q7.** Identifier trois zones dans ce graphique et les commenter en fonction de ce qui a été fait précédemment.

**Q8.** ★ Pour un pH passant de 8 à 7,7, calculer à partir du graphique la quantité supplémentaire de calcaire dissous par litre d'eau. Expliquer le problème pour les coraux.

## Exercice II - Cinétique de la dismutation du peroxyde d'hydrogène

Ce problème est extrait du concours Banque PT 2018.

Dans certaines conditions, le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  (plus communément appelé eau oxygénée) est capable de réagir sur lui-même selon une réaction de dismutation, selon l'équation bilan :



On réalise la réaction précédente, et un titrage permet de déterminer la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$  au cours du temps. Le tableau suivant donne les résultats de mesure effectués.

t(min)	0	5	10	20	30	35
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol.L <sup>-1</sup>	$7,30 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-2}$	$4,20 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$0,90 \times 10^{-2}$
ln( $[\text{H}_2\text{O}_2]$ )	-2,6	-2,9	-3,2	-3,7	-4,4	-4,7
1/ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol <sup>-1</sup> L	13,7	18,9	23,8	41,6	83,3	111,1

- Q1.** ★ On suppose que la réaction admet un ordre et que la concentration de peroxyde d'hydrogène est la seule qui intervienne dans la loi de vitesse. Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration en eau oxygénée.
- Q2.** Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.
- Q3.** Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.
- Q4.** Expliciter la méthode utilisée pour établir l'ordre de la réaction. La mettre en œuvre et en déduire une valeur approchée de la constante de vitesse. **Vous devez utiliser le papier millimétré fourni.**
- Q5.** Donner la définition du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . Quelle est son expression en fonction de  $k$ ? Faire l'application numérique.
- Q6.** Expliciter une méthode permettant de déterminer graphiquement ce temps de demi-réaction.
- Q7.** Si la réaction avait été réalisée à une température plus élevée, comment auraient évolué la constante de vitesse et le temps de demi réaction? On supposera l'énergie d'activation de la réaction positive.