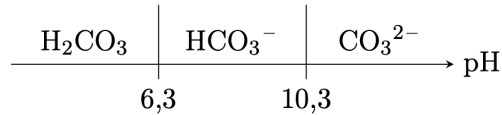
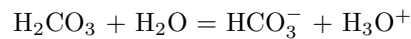


Exercice I - Acidification des océans

1. Le diagramme est donné ci-dessous.

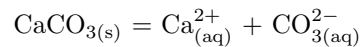


2. Réaction de l'acide carbonique avec l'eau (toutes les espèces sont en phase aqueuse) :



Ainsi l'augmentation de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère entraîne la dissolution de davantage de H_2CO_3 dans l'eau, c'est-à-dire une augmentation de la concentration en H_2CO_3 , et donc l'équilibre de la réaction ci-dessus est déplacé dans le sens direct : ceci produit des ions H_3O^+ et diminue donc le pH de l'eau.

3. Équation de dissolution du calcaire dans l'eau :



Dressons le tableau d'avancement de la réaction :

mol/L	$\text{CaCO}_{3(s)}$	=	$\text{Ca}_{(aq)}^{2+}$	+	$\text{CO}_{3(aq)}^{2-}$
État initial	excès		0		0
État d'équilibre	excès		s		s

D'après la loi d'action des masses, $K_s = s^2$ soit :

$$s = \sqrt{K_s} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

4. (a) Expérimentalement, on trouve une valeur différente car il faut prendre en compte le fait que CO_3^{2-} participe à des réactions acide-base. À $\text{pH} = 7$ on est dans le domaine de prédominance de HCO_3^- , donc le carbonate CO_3^{2-} provenant du solide est majoritairement consommé pour former HCO_3^- , ce qui permet de repousser la limite de saturation et d'augmenter s.

4. (b) Si le pH diminue, alors l'équilibre de la réaction $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$ est déplacé dans le sens direct, ce qui permet de repousser la limite de saturation, et donc d'augmenter la solubilité.

5. (a) Soit $\xi_{\text{éq}}$ la quantité de matière de CaCO_3 dissout. La solubilité est définie comme $s = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}$.

Ainsi, on a directement $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V} = s$.

5. (b) Cette fois, les $\xi_{\text{éq}}$ moles de CO_3^{2-} , qui se répartissent entre les trois formes acide/base possibles. Ainsi, $s = [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{éq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}$.

6. En présence du solide, on a d'après la loi d'action des masses :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}$$

Or, dans cette zone de pH, c'est la forme HCO_3^- qui est prédominante. Ainsi, on peut écrire d'après la question précédente : $s \simeq [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}$. Remplaçons la concentration en CO_3^{2-} dans l'expression du produit de solubilité par celle en HCO_3^- , à l'aide de $K_{A,2}$:

$$K_s = s \times \frac{[\text{HCO}_3^-] K_{A,2}}{[\text{H}^+]} = s^2 \times \frac{K_{A,2}}{10^{-\text{pH}}}$$

On en déduit ainsi, en notant $h = 10^{-\text{pH}}$:

$$s = \sqrt{\frac{h \times K_s}{K_{A,2}}}$$

7. Il y a trois segments dans ce graphe : chacun correspond à la prédominance de H_2CO_3 , ou HCO_3^- , ou CO_3^{2-} . Pour $\text{pH} > 10,3$ la forme prédominante est CO_3^{2-} , et on retrouve la valeur de s calculée question 3. Pour $6,3 < \text{pH} < 10,3$ on est dans le cadre de la question précédente où l'on a démontré l'expression de s.

8. On constate que $\text{pS} = 3$ et donc $s = 10^{-3}$ mol/L pour $\text{pH} = 8$. Ensuite, on perd 0,5 unité de pS pour une unité de pH, donc on perd $0,3 \times 0,5$ unités de pS pour 0,3 unités de pH. On a donc, pour $\text{pH} = 7,7$: $\text{pS}' = 3 - 0,3 \times 0,5 = 2,85$ et $s' = 1,4 \times 10^{-3}$ mol/L.

Ainsi, $s' - s = 4,0 \times 10^{-4}$ mol/L, ce qui donne la quantité supplémentaire de calcaire dissout dans l'eau, par litre d'eau, suite à la variation de pH. Ceci implique que les coraux sont en partie dissout par l'acidification.

Exercice II - Cinétique d'une réaction de dismutation

1. Dans l'hypothèse où la réaction admet un ordre, la vitesse s'écrit :

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^p$$

où p désigne l'ordre partiel par rapport à H_2O_2 .

La vitesse de réaction s'écrit également en fonction de la vitesse de disparition du peroxyde d'hydrogène :

$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$$

2. Supposons $p = 1$. Dans ce cas, on peut écrire :

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2]$$

Il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre, que l'on peut mettre sous la forme

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} + k[\text{H}_2\text{O}_2] = 0$$

Compte-tenu de la condition initiale ($[\text{H}_2\text{O}_2](t = 0) = [\text{H}_2\text{O}_2]_0$), on en déduit :

$$[\text{H}_2\text{O}_2](t) = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 e^{-kt}$$

3. Supposons $p = 2$. Dans ce cas, on peut écrire :

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2]^2$$

Séparons ensuite les variables :

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2} = k dt$$

qui s'intègre en :

$$\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} + kt$$

4. Si la réaction est d'ordre 1, alors le tracé $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]) = f(t)$ donne une droite, de pente $-k$. Réciproquement, si la réaction est d'ordre 2, alors le

tracé de $1/[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$ donne une droite de pente k . En utilisant le papier millimétré à disposition et les valeurs données dans le tableau, on trace des deux courbes.

On voit nettement que le tracé de $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]) = f(t)$ est une droite : **on en déduit ainsi que la réaction est d'ordre 1**. Le coefficient directeur nous donne une valeur approchée de la constante de vitesse : on lit sur le graphique $k \approx 6,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

5. Le temps de demi-réaction est le temps pour lequel la moitié du réactif (ici, H_2O_2) a été consommé. Ainsi,

$$[\text{H}_2\text{O}_2](t = t_{1/2}) = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{2} = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 e^{-kt_{1/2}}$$

On en déduit ainsi :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \approx 12 \text{ min}$$

6. On peut tracer directement $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$ et repérer graphiquement l'abscisse du point pour lequel $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/2$.

7. D'après la loi d'Arrhénius,

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

où E_A désigne l'énergie d'activation de la réaction, et A une constante. Si l'on suppose $E_A > 0$, alors k est une fonction croissante de la température : la constante de vitesse et donc la vitesse de réaction auraient été plus élevées. Le temps de demi-réaction aurait donc été plus court.