

DM n°7 Chimie des solutions : Acide-base et précipitation

Exercice 1 : Prédiction d'une réaction acido-basique (6 pts)

On considère les couples acido-basiques $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $pK_{a1} = 9,1$ et $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$: $pK_{a2} = 13,1$.

Soit une solution de $V = 100 \text{ mL}$ d'eau pure, dans laquelle on dissout $n = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{(s)}$, qui donne immédiatement dans l'eau les ions (2 NH_4^+ , S^{2-}).

- 1) Tracer les diagrammes de prédominance de ces espèces. **1 pt**
- 2) Calculer les concentrations initiales en NH_4^+ et S^{2-} . **1 pt**
- 3) Identifier la réaction qui a lieu et donner l'expression de sa constante d'équilibre. Faire l'application numérique. Peut-on la considérer comme très avancée ? **2 pts**
- 4) Déterminer l'état final de la solution, ainsi que son pH. **1 pt**
- 5) Déterminer la concentration finale en S^{2-} . **1 pt**

Exercice 2 : Réchauffement et acidification des océans (14 pts)

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.

Partie 1 : Origine de l'acidification des océans (3 pts)

Les océans absorbent une proportion du $\text{CO}_{2(g)}$ 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 : $(\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2)$, que l'on notera $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$. Il s'agit d'un triacide : $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$, $pK_{a1} = 6,3$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, $pK_{a2} = 10,3$.

- 1) Construire le diagramme de prédominance associé à ces couples. **1 pt**
- 2) Ecrire l'équation de la réaction de l'acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ avec l'eau. Expliquer pourquoi l'augmentation de la concentration en $\text{CO}_{2(g)}$ dans l'atmosphère entraîne une acidification des océans. **2 pts**

Partie 2 : Conséquence de l'acidification sur les espèces calcaires (11 pts)

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 importantes pour certaines espèces comme les coraux. Ceux-ci sont hôtes de tout un écosystème, et sont faits d'un squelette de calcaire $\text{CaCO}_{3(s)}$.

On donne le produit de solubilité du calcaire : $K_s = 10^{-8,4}$ à **25°C**.

3) Dans cette question on ignore les propriétés basiques de l'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$. Ecrire la réaction de dissolution du calcaire dans l'eau. Calculer alors la solubilité s du calcaire dans l'eau pure. **2 pts**

4) La valeur expérimentale de la solubilité dans l'eau pure à $\text{pH} = 7$ est $s = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

a. Expliquez qualitativement pourquoi la valeur expérimentale est différente de celle prédite à la question précédente. **1 pt**

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. **1 pt**

5) 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 ξ_{eq} la quantité de matière de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ qui s'est dissoute à l'équilibre.

a. Rappeler la définition de la solubilité s de $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Exprimer s en fonction de ξ_{eq} et de V . **1 pt**

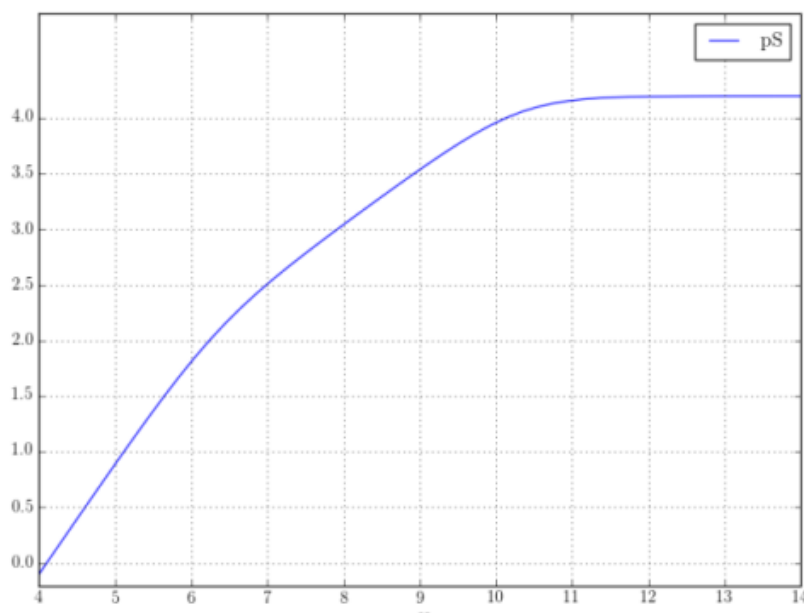
b. Exprimer s en fonction de la concentration en ions $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ à l'équilibre. **0,5 pt**

c. Exprimer s en fonction des concentrations des ions carbonates et de ses dérivés à l'équilibre. **1 pt**

6) On se place dans la zone de pH où la forme $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ est prédominante, on peut alors simplifier la relation obtenue ci-dessus par $s \approx [\text{HCO}_3^-]$. Etablir l'expression de la solubilité s en fonction de K_s , K_{a2} et de $[\text{H}_3\text{O}^+]$. **2,5 pts**

7) Un calcul complet mène au graphique donné en fin d'énoncé, qui donne l'évolution de $\text{pS} = -\log s$ en fonction du pH . Identifier trois zones dans ce graphique et les commenter en fonction de ce qui a été fait précédemment. **1 pt**

8) 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. **1 pt**



Solubilité du calcaire en fonction du pH