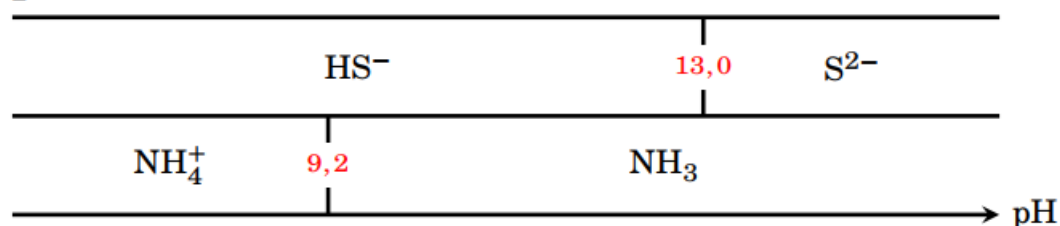


Exercice 1 : Prédiction d'une réaction acido-basique (6 pts)

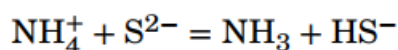
1 -



2 -

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{n}{V} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad ; \quad [\text{NH}_4^+] = \frac{2n}{V} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3 - NH_4^+ et S^{2-} sont tous les deux présents en solution : la réaction qui a lieu est donc



Leurs domaines sont disjoints, donc la réaction est totale ;
on le retrouve sur la constante d'équilibre $K^o = 10^{3,8}$.

4 - On dresse un tableau d'avancement :

	$\text{NH}_4^+ + \text{S}^{2-} = \text{NH}_3 + \text{HS}^-$			
E.I	$2c_1$	c_1	—	—
E.F	c_1	—	c_1	c_1

donc

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] = [\text{HS}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et

$$\text{pH} = \text{pK}_{A1} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9,2$$

5 - En s'appuyant sur la constante d'équilibre

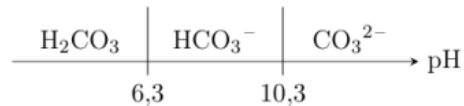
$$K^o = \frac{[\text{NH}_3][\text{HS}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{S}^{2-}]} \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{c_1}{K^o} = 1,0 \cdot 10^{-6,8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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)

1. Diagramme de prédominance :



2. Réaction de l'acide carbonique H_2CO_3 avec l'eau : $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$. 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.

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

Conséquence de l'acidification sur les espèces calcaires

3. Dissolution du calcaire dans l'eau et tableau d'avancement pour une dissolution dans un volume V :

	$\text{CaCO}_3(s)$	$=$	$\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$	$+$	$\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$
E.I.	n_0		0		0
E.F.	$n_0 - \xi_{\text{eq}}$		ξ_{eq}		ξ_{eq}

Par définition $s = \frac{\xi_{\text{eq}}}{V}$. À l'équilibre, $K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{V} \frac{\xi_{\text{eq}}}{V} = s^2$, d'où

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

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

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 pH = 7 on est dans le domaine de prédominance de HCO_3^- , donc le 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 .

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 (les ions CO_3^{2-} davantage transformé en HCO_3^-), et donc d'augmenter la solubilité.

5. On prend maintenant en compte les propriétés basiques de l'ion carbonate.

a Soit ξ_{eq} la quantité de matière de CaCO_3 dissout. La solubilité est définie comme $s = \frac{\xi_{\text{eq}}}{V}$.
 ξ_{eq} moles produisent :

b ξ_{eq} moles de Ca^{2+} , donc $n_{\text{Ca}^{2+}} = \xi_{\text{eq}}$ et en divisant par V : $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{V} = s$.
 ξ_{eq} moles de CO_3 , qui se répartissent entre les trois formes acide/base possibles :

c $\xi_{\text{eq}} = n_{\text{H}_2\text{CO}_3} + n_{\text{HCO}_3^-} + n_{\text{CO}_3^{2-}}$, soit en divisant par V : $s = [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$.

- 6 La réaction de dissolution est $\text{CaCO}_3(s) = \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$, donc à l'équilibre (présence du solide) on a

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

D'après la question précédente, $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} = s$ et $s = [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \simeq [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}$ car prédominance de HCO_3^- dans cette zone de pH. Il faut donc, dans l'expression de K_s , faire apparaître plutôt $[\text{HCO}_3^-]$ que $[\text{CO}_3^{2-}]$. Rappelons d'abord que

$$K_{A2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} [\text{H}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}.$$

Reprenons avec K_s :

$$\begin{aligned} K_s &= [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \\ &= s \times \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \times \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \\ &= s \times K_{A2} \times \frac{s}{10^{-\text{pH}}} \end{aligned}$$

On isole enfin s :

$$s = \sqrt{\frac{10^{-\text{pH}} K_s}{K_{A2}}} \quad \text{et} \quad \text{pS} = -\log s = \frac{1}{2} (\text{pH} + \text{pKs} - \text{pKa}_2).$$

- 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 K_s calculée question 3.
Pour $6,3 < \text{pH} < 10,3$ on est dans le cadre de la question 5.b où on a démontré l'expression de s .

- 8 On constate que $\text{pS} = 3$ et donc $s = 10^{-3} \text{ mol/L}$ 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 $s' = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. $s' - s = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, ce qui donne la quantité supplémentaire de calcaire dissous dans l'eau, par litre d'eau, suite à la variation de pH.
Ceci implique que les coraux sont en partie dissous par l'acidification.