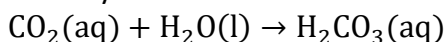


## EXERCICE 1 - Les pluies acides

### 1. Origine des pluies acides

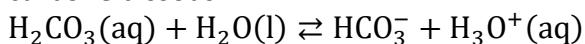
#### Q1.

Le dioxyde de carbone dissous se combine avec l'eau



On pourrait également écrire :  $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$

Équation de la réaction acide-base modélisant la transformation chimique entre le dioxyde de carbone dissous :



On pourrait également écrire :  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

Des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont libérés lors de cette réaction.

Or lorsque la concentration des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  augmente, le pH diminue.

Ainsi, en réagissant avec l'eau de la pluie, le dioxyde de carbone peut rendre acides les pluies.

#### Q2.

Remarque : le sujet nous donne le couple acide base  $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ . Or pour passer de la forme acide à la forme basique on enlève un ion  $\text{H}^+$  ce qui n'est pas le cas ici.

Le bon couple est  $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ .

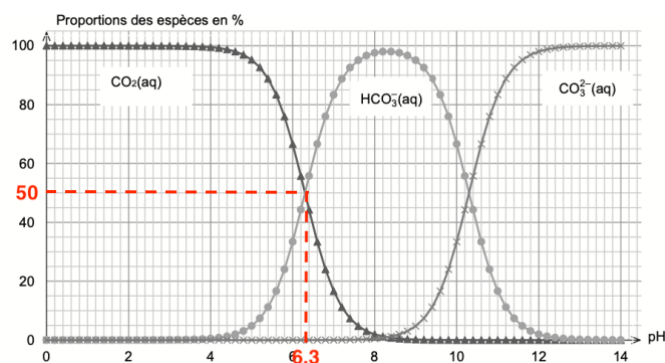
Lorsque  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2]_{\text{eq}}$

$$\text{pH} = \text{pK}_A$$

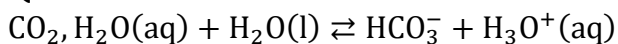
Graphiquement  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2]_{\text{eq}}$  pour  $\text{pH} = 6,3$

On en déduit que  $\text{pK}_A = 6,3$ .

Ainsi, la valeur du  $\text{pK}_A$  du couple  $\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$  est voisine de 6,4 à 25 °C.



#### Q3.



$$K_A = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2]_{\text{eq}} \times c^0}$$

Or pour chaque ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  formé un ion  $\text{HCO}_3^-$  est formé également :  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$

D'où

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2]_{\text{eq}} \times c^0}$$

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{[\text{CO}_2]_{\text{eq}} \times c^0}$$

**Q4.**

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)$$

Or

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{[\text{CO}_2]_{\text{eq}} \times c^0}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{[\text{CO}_2]_{\text{eq}} \times c^0} = K_A$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 = K_A \times [\text{CO}_2]_{\text{eq}} \times c^0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \sqrt{K_A \times [\text{CO}_2]_{\text{eq}} \times c^0}$$

D'où

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{\sqrt{K_A \times [\text{CO}_2]_{\text{eq}} \times c^0}}{c^0}\right)$$

Or

$$K_A = 10^{-\text{p}K_A}$$

D'où

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{\sqrt{10^{-\text{p}K_A} \times [\text{CO}_2]_{\text{eq}} \times c^0}}{c^0}\right)$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{\sqrt{10^{-6,4} \times 1,3 \times 10^{-5} \times 1}}{1}\right)$$

$$\text{pH} = 5,6$$

**Q5.**

D'après l'énoncé : « on prépare un volume de 2,00 L d'une solution aqueuse S d'acide nitrique diluée 400 fois à partir d'une solution commerciale  $S_0$  »

$$F = \frac{V_1}{V_0}$$

$$F \times V_0 = V_1$$

$$V_0 = \frac{V_1}{F}$$

$$V_0 = \frac{2,00}{400}$$

$$V_0 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$V_0 = 5,0 \text{ mL}$$

On choisit :

- une fiole jaugée  $V_1=2,00 \text{ L}$
- une pipette jaugée  $V_0=5 \text{ mL}$

**Q6.**

Calculons la concentration  $c$  de l'acide nitrique dans la solution S :

$$F = \frac{C_0}{C}$$

$$F \times C = C_0$$

$$C = \frac{C_0}{F}$$

$$C = \frac{15,2}{400}$$

$$C = 3,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour un acide fort  $\text{pH} = -\log(c)$ . Avec  $c$  la concentration de l'acide fort.

$$-\log c = -\log(3,8 \times 10^{-2})$$

$$-\log c = 1,42$$

$$\text{Or } \text{pH} = 1,42$$

$$\text{Donc } \text{pH} = -\log c$$

L'acide nitrique est donc un acide fort.

La mesure du pH est cohérente avec le fait que l'acide nitrique est un acide fort dans l'eau.

**2. Conséquences des pluies acides****Q7.**

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$+2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$+ \text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	$+3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
État initial	$n_{\text{CaCO}_3}^i$	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i$	0	0	Solvant
État intermédiaire	$n_{\text{CaCO}_3}^i - x$	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i - 2x$	x	x	Solvant
État final	$n_{\text{CaCO}_3}^i - x_f$	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i - 2x_f$	$x_f$	$x_f$	Solvant

$$n_{\text{CaCO}_3}^i = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}}$$

$$n_{\text{CaCO}_3}^i = \frac{2,0}{100,1}$$

$$n_{\text{CaCO}_3}^i = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i = 1,0 \times 10^{-1} \times 50 \times 10^{-3}$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CaCO}_3}^i - x_{\text{max } 1} = 0$$

$$-x_{\text{max } 1} = -n_{\text{CaCO}_3}^i$$

$$x_{\text{max } 1} = n_{\text{CaCO}_3}^i$$

$$x_{\text{max } 1} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i - 2x_{\text{max } 2} = 0$$

$$-2x_{\text{max } 2} = -n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i$$

	Concentration de la solution d'acide chlorhydrique utilisée	État de division du carbonate de calcium	Temps de demi-réaction $t_{1/2}$
Expérience n°1	$1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	en poudre	à déterminer
Expérience n°2	$2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	en poudre	80 s
Expérience n°3	$2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	en morceaux	$1,6 \times 10^3 \text{ s}$

$$x_{\max 2} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i}{2}$$

$$x_{\max 2} = \frac{5,0 \times 10^{-3}}{2}$$

$$x_{\max 2} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x_{\max 2} < x_{\max 1}$$

$$x_{\max} = x_{\max 2} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Calculons la quantité de matière théorique maximale de dioxyde de carbone gazeux

$$n_{\text{CO}_2, \max} = x_{\max}$$

$$n_{\text{CO}_2, \max} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

**Q8.**

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} \times R \times T}{V}$$

$$\frac{n_{\text{CO}_2} \times R \times T}{V} = P_{\text{CO}_2}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} \times V}{R \times T}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{2,18 \times 10^4 \times 280 \times 10^{-3} \times 10^{-3}}{8,31 \times 295}$$

$$n_{\text{CO}_2, \text{reel}} = 2,49 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

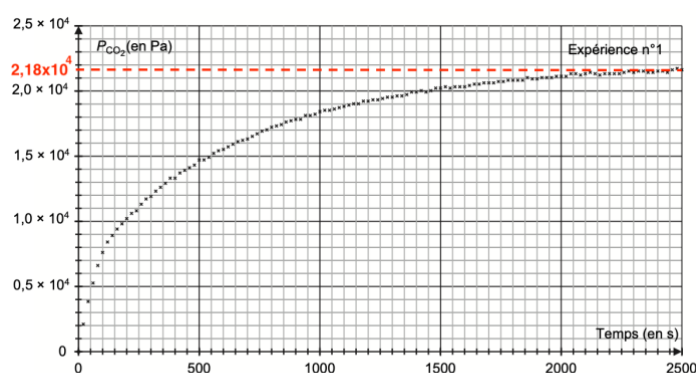


Figure 3. Évolution de la pression  $P_{\text{CO}_2}$  de dioxyde de carbone gazeux en fonction du temps  $t$  pour l'expérience n°1

$$n_{\text{CO}_2, \text{reel}} = n_{\text{CO}_2, \max} : \text{la réaction est totale.}$$

**Q9.**

$t_{1/2}$  est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale :

$$x(t_{1/2}) = x_f/2.$$

$$P_{\text{CO}_2}(t_{1/2}) = \frac{P_{\text{CO}_2}(f)}{2}$$

$$P_{\text{CO}_2}(t_{1/2}) = \frac{2,18 \times 10^4}{2}$$

$$P_{\text{CO}_2}(t_{1/2}) = 1,09 \times 10^4 \text{ Pa}$$

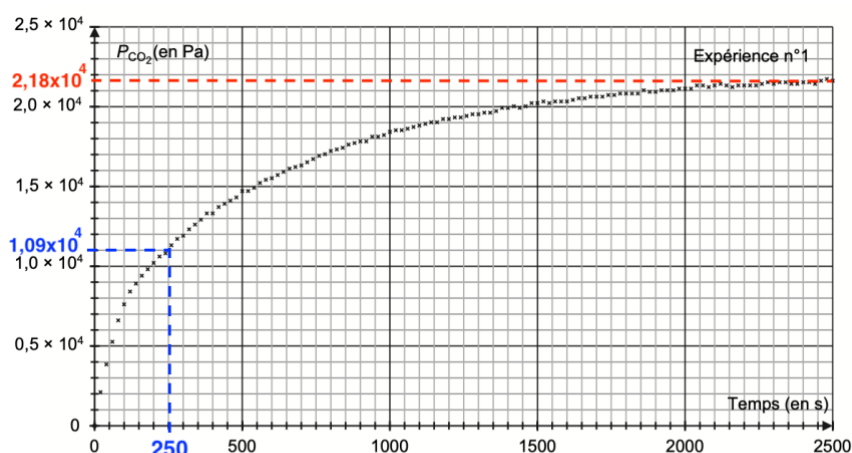


Figure 3. Évolution de la pression  $P_{\text{CO}_2}$  de dioxyde de carbone gazeux en fonction du temps  $t$  pour l'expérience n°1

$$\text{Graphiquement : } t_{1/2} = 250 \text{ s}$$

**Q10.**

Comparons les expériences 1 et 2 :

L'état de division du carbonate de calcium est identique.

La concentration de la solution d'acide

chlorhydrique utilisée dans l'expérience 2 est supérieure à celle de l'expérience 1.

On observe que le temps de demi réaction dans l'expérience 2 est inférieur à celui de l'expérience 1.

Ainsi, la concentration est un facteur cinétique. (Lorsque la concentration de la solution d'acide chlorhydrique augmente la réaction est plus rapide).

	Concentration de la solution d'acide chlorhydrique utilisée	État de division du carbonate de calcium	Temps de demi-réaction $t_{1/2}$
Expérience n°1	$1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	en poudre	à déterminer 250 s
Expérience n°2	$2,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	en poudre	80 s
Expérience n°3	$2,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	en morceaux	$1,6 \times 10^3 \text{ s}$

**On nous demande qu'un facteur qui influence la cinétique.**

Comparons les expériences 2 et 3 :

La concentration de la solution d'acide chlorhydrique utilisée dans l'expérience 2 est identique à celle de l'expérience 1.

	Concentration de la solution d'acide chlorhydrique utilisée	État de division du carbonate de calcium	Temps de demi-réaction $t_{1/2}$
Expérience n°1	$1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	en poudre	à déterminer <b>250 s</b>
Expérience n°2	$2,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	en poudre	80 s
Expérience n°3	$2,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	en morceaux	$1,6 \times 10^3 \text{ s}$

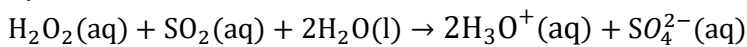
L'état de division du carbonate de calcium est différent : en poudre dans l'expérience 2 et en morceaux dans l'expérience 3.

On observe que le temps de demi réaction dans l'expérience 2 est inférieur à celui de l'expérience 3.

Ainsi, l'état de division est un facteur cinétique. (Lorsque le carbonate de calcium est en poudre la réaction est plus rapide). **La surface de contact est un facteur cinétique.**

### 3. Prévention des pluies acides : contrôle de la qualité de l'air

**Q11.**



Le peroxyde d'hydrogène a été introduit en excès, l'eau est le solvant et la réaction est totale.

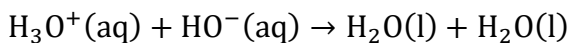
$$\frac{n_{\text{SO}_2}^{\text{initial}}}{1} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{formé}}}{2}$$

$$n_{\text{SO}_2}^{\text{initial}} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{formé}}}{2}$$

**Q12.**

Déterminons la quantité en ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la solution Sa :

On titre les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la solution Sa par une solution aqueuse Sb d'hydroxyde de sodium



A l'équivalence :

$$\frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{i}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-}^{\text{eq}}}{1}$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{i}} = C_B \times V_{\text{eq}}$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{i}} = 1,0 \times 10^{-2} \times 4,0 \times 10^{-3}$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{i}} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Déterminons la quantité de matière de dioxyde de soufre présent dans l'air analysé :

D'après la question Q11 :

$$n_{\text{SO}_2}^{\text{initial}} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{formé}}}{2}$$

$$n_{\text{SO}_2}^{\text{initial}} = \frac{4,0 \times 10^{-5}}{2}$$

$$n_{\text{SO}_2}^{\text{initial}} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Calculons la concentration en masse de dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  dans l'air

$$C_m = \frac{m_{\text{SO}_2}}{V_{\text{air}}}$$

Or

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{m_{\text{SO}_2}}{M_{\text{SO}_2}}$$

$$\frac{m_{\text{SO}_2}}{M_{\text{SO}_2}} = n_{\text{SO}_2}$$

$$m_{\text{SO}_2} = n_{\text{SO}_2} \times M_{\text{SO}_2}$$

D'où

$$C_m = \frac{n_{\text{SO}_2} \times M_{\text{SO}_2}}{V_{\text{air}}}$$

$$C_m = \frac{2,0 \times 10^{-5} \times 64,1}{18,5}$$

$$C_m = 6,9 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$C_m = 69 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$$

Objectif de qualité	50 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	en moyenne annuelle
Valeur limite	125 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	en moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 3 jours par an
Seuil d'information et de recommandation	300 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	en moyenne horaire

La concentration en masse de dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  dans l'air est supérieure à l'objectif de qualité et inférieure à la valeur limite.

Le protocole suppose que tout le  $\text{SO}_2$  présent dans l'air barboté est totalement dissous et réagit avec l'eau oxygénée.

En réalité, une partie du  $\text{SO}_2$  peut rester dans l'air. L'expérience donne donc une valeur qui peut sous-estimer la concentration réelle en  $\text{SO}_2$ .

De plus, la mesure repose sur un titrage unique, il faudrait répéter le protocole pour une mesure plus précise.