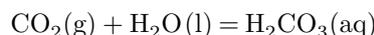


Pluies acides

L'eau de pluie est naturellement acide : en effet lorsque le dioxyde de carbone de l'air $\text{CO}_2(\text{g})$ se dissout dans l'eau, il se présente sous la forme d'un diacide selon l'équation



Cet équilibre se note aussi $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$.

Le CO_2 dissous dans l'eau se note donc $\text{CO}_2(\text{aq})$ ou $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ en chimie. Par la suite, pour simplifier, on pourra remplacer $\text{CO}_2(\text{aq})$ par $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$.

Les couples considérés sont donc :

- ▷ $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ (équivalent à $\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-$) de constante d'acidité K_{a1} (avec $pK_{a1} = 6,4$).
- ▷ $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ de constante d'acidité K_{a2} (avec $pK_{a2} = 10,3$).

La teneur en dioxyde de carbone de l'air, naturellement de 0,033%, varie avec la température, la pression et le milieu (agglomération, industries, ...) et peut atteindre 0,10 %.

Les pluies constituées d'une eau ainsi acidifiée peuvent être néfastes sur la faune et la flore, mais aussi sur les bâtiments et édifices élaborés par les hommes.

Les rejets de dioxyde de carbone liés à l'activité humaine entraînent une acidification des océans qui pourrait avoir de lourds impacts sur la survie des organismes marins calcaires. Actuellement, l'eau de mer a un pH compris entre 8,1 et 8,3 mais les scientifiques s'attendent à une diminution du pH de 0,3 dans cent ans.

- 1/ En citant les règles utilisées, donner la configuration électronique de l'oxygène ($Z = 8$) et du calcium ($Z = 20$).
- 2/ En déduire en justifiant la position de ces éléments dans le tableau périodique.
- 3/ Quels ions monoatomiques ont-ils tendance à donner ?
- 4/ Donner un schéma de Lewis de l'ion carbonate CO_3^{2-} et de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- .
- 5/ Tracer le diagramme de prédominance des couples du dioxyde de carbone en fonction du pH. On justifiera par le calcul les frontières des domaines de prédominance.
- 6/ Définir et exprimer les constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} en fonction des concentrations adéquates.
- 7/ Comment qualifier l'ion HCO_3^- ?
- 8/ Sous quelle forme prédomine le dioxyde de carbone dissous dans l'océan ?

Eau des pluies acides

On considère de l'eau de pluie en équilibre avec le $\text{CO}_2(\text{g})$ de l'atmosphère, à 25°C , la pression totale P_{tot} étant de 1 bar et la teneur en $\text{CO}_2(\text{g})$ de 0,033 %.

On rappelle que la pression partielle p_i d'un gaz dans un mélange de gaz parfaits est liée à sa fraction molaire x_i et à la pression totale P_{tot} par :

$$p_i = x_i \cdot P_{TOT}$$

- 9/ Quelle est la pression partielle de $\text{CO}_2(\text{g})$ à l'équilibre ?
- 10/ L'équilibre $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$ a pour constante d'équilibre à 25°C , $K_1^\circ = 3 \cdot 10^{-2}$. Calculer à 25°C la concentration en $\text{CO}_2(\text{aq})$ dans l'eau de pluie à l'équilibre.
- 11/ À partir de la concentration en $\text{CO}_2(\text{aq})$ à l'équilibre calculée précédemment, et de K_{a1} , exprimer la concentration en ions oxonium à l'équilibre. En déduire le pH de l'eau de pluie.

De la chaux pour limiter l'acidité

Pour limiter le pH des océans, certains scientifiques proposent d'y dissoudre de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$. On donne le $K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 4 \cdot 10^{-6}$.

On donne $\log(2) \simeq 0,3$.

I.12 Écrire la réaction de dissolution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

I.13 Déterminer la solubilité de la chaux dans de l'eau pure.

I.14 Déterminer le pH d'une solution d'eau distillée dans laquelle on a dissout de la chaux en excès.

I.15 Après avoir déterminé qualitativement l'évolution de la solubilité de la chaux dans une eau de pH=10, calculer cette solubilité.

Effet des pluies acides sur les organismes calcaires

Le carbonate de calcium CaCO_3 est le composé majeur des roches calcaires comme la craie mais également le marbre. C'est le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots.

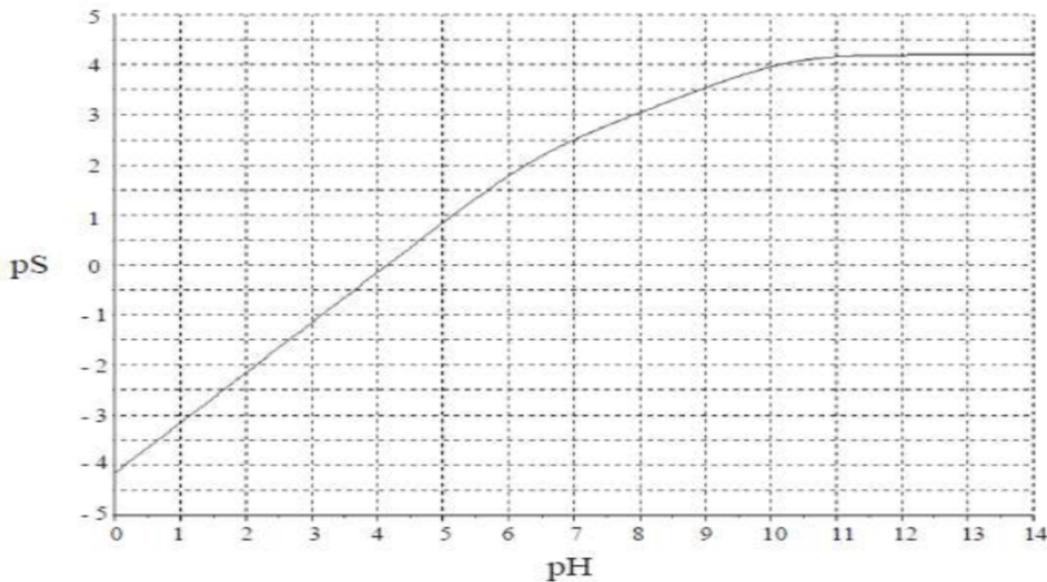
Pour simplifier, on assimile le calcaire au carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(s)$. On note s la solubilité molaire du carbonate de calcium et $p_s = -\log(s)$.

- 16/ Rappeler la définition de la solubilité s d'une espèce chimique.
- 17/ Définir et exprimer le produit de solubilité K_s de CaCO_3 en fonction des concentrations adéquates.
- 18/ Etablir une relation simple entre la solubilité s de CaCO_3 et K_s dans l'eau sans tenir compte des propriétés basiques des ions carbonates. Donner sa valeur numérique, sachant que $pK_s = 8,4$.

On tient maintenant compte des propriétés basiques des ions carbonates.

- 19/ Montrer qualitativement qu'une diminution de pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.

Le graphe représentant p_s en fonction du pH pour la solubilité du carbonate de calcium est représenté ci-dessous :



On cherche à retrouver l'équation de la courbe $p_s = -\log(s)$ en fonction du pH dans les différents domaines de prédominances de CO_3^{2-} , HCO_3^- et $\text{CO}_2(\text{aq})$.

- 20/ Faire apparaître ces domaines de prédominance sur le document 1 en annexes.
- 21/ Retrouver la valeur du produit de solubilité de CaCO_3 à l'aide du graphe.
- 22/ Écrire l'équation de la dissolution de CaCO_3 lorsque HCO_3^- est majoritaire. Établir la relation entre p_s , pK_{a2} et pH dans le domaine de majorité des ions hydrogénécarbonates HCO_3^- .
- 23/ Écrire l'équation de la dissolution de CaCO_3 lorsque $\text{CO}_2(\text{aq})$ est majoritaire. Établir la relation entre p_s , pK_{a1} , pK_{a2} et pH dans le domaine de majorité du dioxyde de carbone.
- 24/ Pour toute valeur de pH, on a $s = [\text{Ca}^{2+}]_{eq} = [\text{CO}_2(\text{aq})]_{eq} + [\text{HCO}_3^-]_{eq} + [\text{CO}_3^{2-}]_{eq}$. Montrer que pour toute valeur de pH, la solubilité de CaCO_3 s'écrit

$$s = \sqrt{K_s + \frac{K_s \cdot h}{K_{a2}} + \frac{K_s \cdot h^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}}$$

avec $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

- 25/ Dédire qualitativement du graphe précédent l'effet d'une augmentation de la concentration en dioxyde de carbone sur les organismes calcaires de l'océan.