Adaptation du pH de l'eau d'un aquarium

Bac S 2016 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Déterminer la valeur du pH de la solution « pH minus » diluée 50 fois, telle qu'elle est versée dans l'aquarium.

Données utiles $[H_3O^+]_0 = 3{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; facteur de dilution $F = 50$

Diluer d'un facteur F divise la concentration par F :

$$[H_3O^+] = \frac{[H_3O^+]_0}{F} = \frac{3{,}0}{50} = 6{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

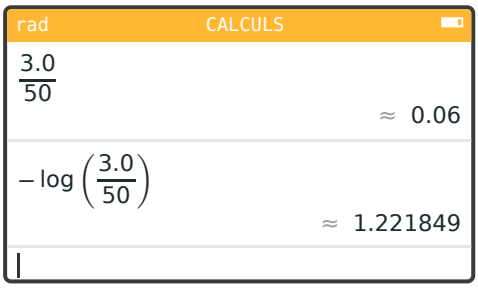
Par définition, $\text{pH} = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right)$ avec $c^\circ = 1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $\text{pH} = -\log(6{,}0 \times 10^{-2})$.

$\boxed{\text{pH} = 1{,}2}$

PIÈGE
Calculer le pH de la solution commerciale ($-\log 3{,}0$, négatif) puis lui ajouter ou lui retrancher quelque chose. On dilue d'abord la concentration, on prend le logarithme ensuite.

COMPRENDRE
La concentration a deux chiffres significatifs : le pH se donne avec une décimale. L'eau de l'aquarium qui sert à diluer n'apporte presque rien : elle contient environ $10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions oxonium.

À LA CALCULATRICE



2.1 À l'aide des couples acide/base mis en jeu, écrire l'équation de la réaction entre l'acide carbonique et l'eau.

Données utiles couples H_2CO_3/HCO_3^- et H_3O^+/H_2O

L'acide H_2CO_3 cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base :

$$H_2CO_3\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

PIÈGE
Mettre une flèche simple. Avec un pK_a de 6,3, l'acide carbonique est un acide faible : sa réaction avec l'eau est limitée, d'où la double flèche.

2.2 Quel est l'effet de l'injection de dioxyde de carbone sur le pH de l'eau de l'aquarium ? Est-elle à conseiller à l'aquariophile débutant ?

Données utiles pH de l'aquarium : 6,7 le matin, 7,5 le soir ; pH maximal toléré par les néons cardinal et les scalaires : 7,0

Le dioxyde de carbone dissous forme de l'acide carbonique, qui réagit avec l'eau en produisant des ions H_3O^+ (Q2.1). La concentration $[H_3O^+]$ augmente, donc le pH diminue.

Le soir, le pH (7,5) dépasse la limite de 7,0 supportée par les néons et les scalaires : il faut le faire baisser. L'acide carbonique étant faible, la baisse est progressive, et le kit peut être piloté par une électrovanne et un pH-mètre.

L'injection de CO_2 fait diminuer le pH ; elle est à conseiller, à condition de la réguler avec un pH-mètre.

COMPRENDRE
Les deux équilibres s'enchaînent : plus de CO_2 dissous donne plus de H_2CO_3, donc plus de H_3O^+. Toute réponse argumentée à partir des documents (intérêt et risque d'un excès) est recevable.

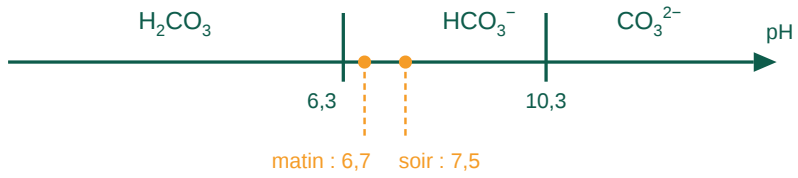
2.3 Tracer, sur un axe gradué, les domaines de prédominance de H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-}. Déterminer l'espèce prédominante le matin et le soir dans l'eau de l'aquarium.

Données utiles $pK_{a1}(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6{,}3$; $pK_{a2}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10{,}3$; pH = 6,7 le matin et 7,5 le soir

Pour un couple, l'acide prédomine si $pH < pK_a$ et la base si $pH > pK_a$. On obtient le diagramme ci-contre.

Le matin comme le soir, $6{,}3 < pH < 10{,}3$.

L'espèce prédominante est l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-, le matin et le soir.



2.3 · Domaines de prédominance, avec les pH du matin et du soir

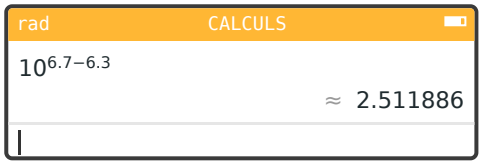
COMPRENDRE

Prédominante ne veut pas dire seule. Le matin, $\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 10^{pH-pK_{a1}} = 10^{0,4} \approx 2{,}5$: il reste beaucoup d'acide carbonique, car le pH est proche de pK_{a1}.

MÉTHODE

Placer les pK_a par ordre croissant sur l'axe des pH ; l'espèce la plus acide occupe la gauche, puis on avance d'une espèce à chaque pK_a franchi.

À LA CALCULATRICE



3.1 L'ajout d'un quart de bâton de craie dans un aquarium de 100 L à pH = 3,0 permet-il d'obtenir une solution neutre ? La réaction entre les ions carbonate et les ions oxonium, formant de l'acide carbonique et de l'eau, est supposée totale.

Données utiles $V = 100$ L ; $pH_i = 3{,}0$; masse d'un bâton : environ 10 g ; $M(CaCO_3) = 100$ g · mol^{-1}

Équation de la réaction :

$$CO_3^{2-}(aq) + 2\,H_3O^+(aq) \longrightarrow H_2CO_3(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Ions carbonate apportés par un quart de bâton ($m = 10 \div 4 = 2{,}5$ g), une mole de $CaCO_3$ libérant une mole de CO_3^{2-} :

$$n(CO_3^{2-}) = \frac{m}{M(CaCO_3)} = \frac{2{,}5}{100} = 2{,}5 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

Ions oxonium présents au départ : $n_i(H_3O^+) = 10^{-pH_i} \times V = 10^{-3,0} \times 100 = 0{,}10$ mol.

Comme $\frac{n_i(H_3O^+)}{2} = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} > n(CO_3^{2-})$, l'ion carbonate est le réactif limitant. Il consomme $2 \times 2{,}5 \times 10^{-2} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol d'ions oxonium ; il en reste :

$$n_f(H_3O^+) = 0{,}10 - 5{,}0 \times 10^{-2} = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{n_f(H_3O^+)}{V} = \frac{5{,}0 \times 10^{-2}}{100} = 5{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D'où $pH_f = -\log(5{,}0 \times 10^{-4}) = 3{,}3$.

$pH_f = 3{,}3$, très inférieur à 7 : un quart de bâton de craie ne suffit pas à rendre la solution neutre.

PIÈGE

Oublier le coefficient 2 : chaque ion carbonate capte deux ions oxonium. Sans lui, on trouve 0,075 mol restante et un pH faux.

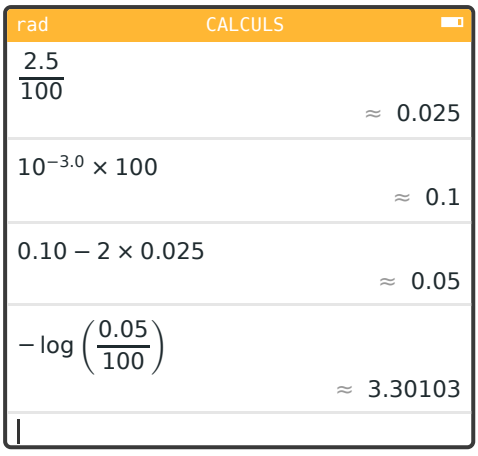
COMPRENDRE

La moitié des ions oxonium a disparu et le pH ne monte que de $\log 2 \approx 0{,}3$. L'échelle de pH est logarithmique : gagner une unité demande de diviser $[H_3O^+]$ par 10.

MÉTHODE

Question ouverte : 1) équation de la réaction ; 2) quantités initiales des deux réactifs ; 3) réactif limitant ; 4) quantité restante, concentration puis pH ; 5) réponse à la question posée.

À LA CALCULATRICE



3.2 Déterminer l'espèce prédominante après traitement. La modélisation choisie est-elle pertinente ?

Données utiles $\mathrm{pH}_f = 3{,}3$ (Q3.1) ; diagramme de prédominance (Q2.3)

Après traitement, $\mathrm{pH}_f = 3{,}3 < \mathrm{p}K_{a1} = 6{,}3$: l'espèce prédominante est l'acide carbonique $\mathrm{H_2CO_3}$.

Le modèle suppose que chaque ion carbonate est transformé jusqu'à $\mathrm{H_2CO_3}$. C'est cohérent avec le diagramme : à pH = 3,3, les ions $\mathrm{HCO_3^-}$ et $\mathrm{CO_3^{2-}}$ sont ultra-minoritaires.

En revanche, la situation étudiée (pH = 3,0) est très éloignée de l'aquarium réel, dont le pH vaut 6,7 à 7,5 : dans ce domaine, c'est $\mathrm{HCO_3^-}$ qui prédomine et la transformation s'arrêterait surtout à cet ion.

$\mathrm{H_2CO_3}$ prédomine : le modèle est cohérent pour une eau à pH = 3,0, mais il ne décrit pas l'aquarium réel (pH voisin de 7).

COMPRENDRE
Une modélisation se juge en confrontant son résultat à ses hypothèses. Ici l'hypothèse (produit : $\mathrm{H_2CO_3}$) s'accorde avec le pH final ; c'est la situation de départ choisie qui n'est pas réaliste.

4 Compléter le tableau de l'annexe en indiquant les numéros des techniques qui font diminuer ou augmenter le pH.

Les techniques n° 1 (ions $\mathrm{H_3O^+}$) et n° 2 ($\mathrm{CO_2}$, qui forme un acide) apportent une espèce acide ; les techniques n° 3 (ions $\mathrm{HO^-}$) et n° 4 (ions $\mathrm{CO_3^{2-}}$) apportent une base, qui consomme des ions $\mathrm{H_3O^+}$.

Diminuer le pH : techniques n° 1 et n° 2. Augmenter le pH : techniques n° 3 et n° 4.

Techniques permettant de diminuer le pH de l'eau	**n° 1 et n° 2**
Techniques permettant d'augmenter le pH de l'eau	**n° 3 et n° 4**

4 · Annexe complétée

5 Synthèse : expliquer la variation de pH de 6,7 à 7,5 observée en journée, puis indiquer laquelle des quatre techniques convient pour réguler le pH de l'aquarium considéré.

Données utiles pH toléré : néon cardinal 5,0 à 7,0 ; scalaire 4,5 à 7,0 ; guppy 6,0 à 8,0 ; variation maximale admise : 0,5 unité de pH

Variation du pH. Le jour, les plantes éclairées absorbent par photosynthèse plus de CO_2 que la respiration (plantes et poissons) n'en rejette : la concentration en CO_2 dissous diminue. L'équilibre $CO_2\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_2CO_3\,(aq)$ évolue alors dans le sens de la disparition de H_2CO_3, puis l'équilibre $H_2CO_3\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$ évolue dans le sens inverse, ce qui consomme des ions H_3O^+. Le pH augmente donc du matin au soir. La nuit, seule la respiration subsiste : le CO_2 s'accumule et le pH redescend.

Choix de la technique. L'écart est de $7{,}5 - 6{,}7 = 0{,}8$ unité, supérieur à 0,5, et le pH du soir dépasse 7,0, maximum toléré par les néons et les scalaires. Pour convenir aux trois espèces, le pH doit rester entre 6,0 et 7,0 : il faut limiter sa hausse en journée. Les techniques n° 3 et n° 4 l'augmenteraient. La technique n° 1 l'abaisse, mais brutalement (acide fort). La technique n° 2 remplace le CO_2 consommé par les plantes ; programmée en journée et asservie à un pH-mètre, elle agit sur la cause même de la hausse.

La hausse du pH vient de la consommation de CO_2 par photosynthèse ; la technique n° 2 (injection de CO_2 régulée) convient.

PIÈGE

Se contenter de « les plantes consomment du CO_2 donc le pH monte ». La consigne demande de s'appuyer sur les équilibres : il faut citer les deux équations et le sens d'évolution de chacune.

MÉTHODE

Synthèse : une idée par phrase, dans l'ordre cause, équilibre, conséquence sur le pH ; puis éliminer les techniques une à une avec un argument tiré des documents, et conclure sur celle qui reste.