L'eau distillée et son pH

Bac S 2009 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Écrire l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

Une molécule d'eau cède un ion H^+ à une autre molécule d'eau :

$$2\,H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + HO^-\,(aq)$$

COMPRENDRE
L'eau est un ampholyte : acide du couple H_2O / HO^- et base du couple H_3O^+ / H_2O. Elle réagit donc sur elle-même, de façon très limitée.

1.2 Exprimer la constante d'équilibre K_e associée à cette équation. Quel nom lui donne-t-on ?

L'eau est le solvant : elle n'apparaît pas dans l'expression.

$K_e = [H_3O^+]_{éq} \times [HO^-]_{éq}$: c'est le **produit ionique de l'eau**.

COMPRENDRE
Les concentrations sont en réalité divisées par $c^\circ = 1\ mol \cdot L^{-1}$: K_e n'a pas d'unité. Elle ne dépend que de la température.

1.3.1 Calculer la valeur de K_e à 25 °C.

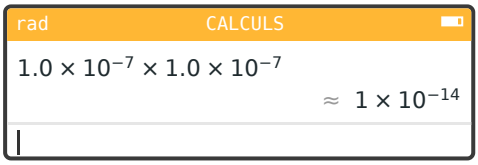
Données utiles $[H_3O^+]_{éq} = [HO^-]_{éq} = 1{,}0 \times 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$

$$K_e = [H_3O^+]_{éq} \times [HO^-]_{éq} = 1{,}0 \times 10^{-7} \times 1{,}0 \times 10^{-7}$$

$K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$ à 25 °C

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les concentrations données.

À LA CALCULATRICE



1.3.2 Calculer la valeur du pH de l'eau pure à 25 °C.

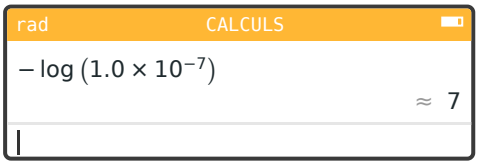
Données utiles $[H_3O^+]_{éq} = 1{,}0 \times 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$

$$pH = -\log[H_3O^+]_{éq} = -\log\left(1{,}0 \times 10^{-7}\right)$$

$pH = 7{,}0$

PIÈGE
La valeur 7,0 n'est le pH de l'eau pure qu'à 25 °C : K_e varie avec la température, le pH de neutralité aussi.

À LA CALCULATRICE



2.1 Écrire les couples acido-basiques mis en jeu dans l'équation de la réaction entre le dioxyde de carbone dissous et l'eau.

CO_2,H_2O cède un ion H^+ (acide) et H_2O le capte (base).

Couples acide / base : CO_2,H_2O / HCO_3^- et H_3O^+ / H_2O

PIÈGE
Un couple s'écrit toujours acide / base. Ici l'eau joue le rôle de base : son couple est H_3O^+ / H_2O, et non H_2O / HO^-.

2.2 Exprimer la constante d'acidité K_A associée à l'équation précédente.

$$K_A = \frac{[HCO_3^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[CO_2,H_2O]_{éq}}$$

MÉTHODE
Constante d'acidité : base du couple fois H_3O^+ au numérateur, acide du couple au dénominateur, jamais le solvant.

2.3 Montrer qu'à partir de l'expression de K_A on peut écrire la relation (1) : $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \dfrac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$.

On prend l'opposé du logarithme décimal de K_A, avec $\log(a \times b) = \log a + \log b$:

$$-\log K_A = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} - \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$$

Or $\text{p}K_A = -\log K_A$ et $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$, donc $\text{p}K_A = \text{pH} - \log \dfrac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$.

$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \dfrac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$: c'est la relation (1).

PIÈGE
Dans la relation, c'est la base qui est au numérateur du quotient. L'inverser change le signe du logarithme.

2.4 Calculer la valeur du quotient $\dfrac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$ pour de l'eau distillée de pH = 5,7. Quelle espèce prédomine ? Justifier.

Données utiles $\text{p}K_A = 6{,}4$; $\text{pH} = 5{,}7$

D'après la relation (1) : $\log \dfrac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} = \text{pH} - \text{p}K_A$, donc

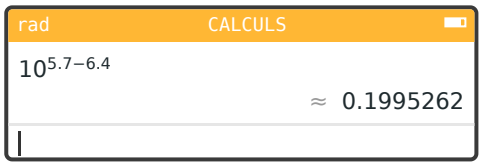
$$\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_A} = 10^{5{,}7-6{,}4} = 10^{-0{,}7} = 0{,}20$$

Ce quotient est inférieur à 1 : $[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} < [\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}$.

Quotient égal à 0,20 : l'espèce $\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}$ prédomine (environ 5 fois plus concentrée que HCO_3^-).

MÉTHODE
Pour isoler un quotient placé dans un logarithme décimal, on utilise $\log y = a \Leftrightarrow y = 10^a$.

À LA CALCULATRICE

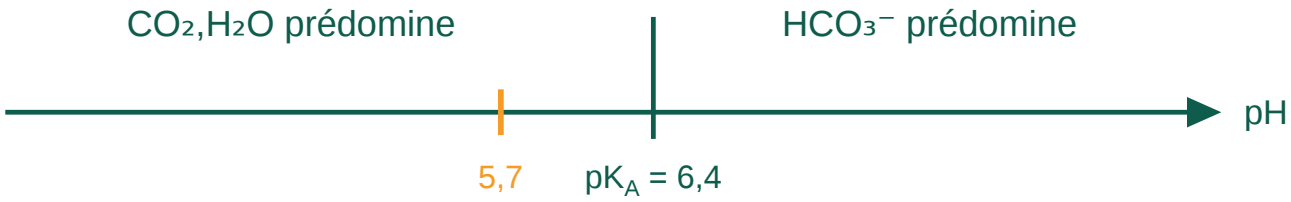


2.5 Tracer le diagramme de prédominance des espèces $\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}$ et HCO_3^-.

Données utiles $\text{p}K_A = 6{,}4$

Si $\text{pH} < \text{p}K_A$, le quotient de la relation (1) est inférieur à 1 : l'acide $\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}$ prédomine. Si $\text{pH} > \text{p}K_A$, c'est la base HCO_3^-. La frontière est à $\text{pH} = \text{p}K_A = 6{,}4$.

$\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}$ prédomine pour $\text{pH} < 6{,}4$; HCO_3^- prédomine pour $\text{pH} > 6{,}4$ (voir le diagramme).



2.5 · Diagramme de prédominance du couple ; en orange, l'eau distillée de pH 5,7

2.6.1 Compléter littéralement le tableau d'avancement donné en annexe, en fonction de V et de c.

La quantité de dioxyde de carbone apportée est $n_0 = c \times V$. Chaque mole de $\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}$ qui réagit forme une mole de HCO_3^- et une mole de H_3O^+.

À l'équilibre : $n(\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}) = cV - x_{\text{éq}}$ et $n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = x_{\text{éq}}$ (tableau complété ci-dessous).

Équation de la réaction		CO_2,H_2O + $H_2O(\ell)$ = $HCO_3^-(aq)$ + H_3O^+			
État du système chimique	Avancement (mol)				
État initial (mol)	0	c·V	solvant	0	0
État intermédiaire (mol)	x	c·V − x	solvant	x	x
État final, équilibre (mol)	$x_{éq}$	c·V − $x_{éq}$	solvant	$x_{éq}$	$x_{éq}$

2.6.1 · Annexe complétée (en orange, ce que l'élève écrit)

2.6.2 Quelle est la relation entre $[HCO_3^-]_{éq}$ et $[H_3O^+]_{éq}$? En déduire la valeur de $[HCO_3^-]_{éq}$.

Données utiles $pH = 5{,}7$; tableau d'avancement (2.6.1)

D'après le tableau, à l'équilibre $n(HCO_3^-) = n(H_3O^+) = x_{éq}$, dans le même volume V :

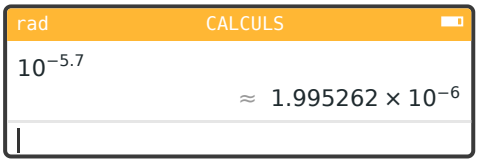
$$[HCO_3^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = \frac{x_{éq}}{V}$$

Or $[H_3O^+]_{éq} = 10^{-pH} = 10^{-5{,}7} = 2{,}0 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\boxed{[HCO_3^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = 2{,}0 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

COMPRENDRE
L'égalité suppose que les ions H_3O^+ viennent tous de cette réaction : on néglige l'autoprotolyse de l'eau, et l'énoncé écarte la réaction de HCO_3^- avec l'eau.

À LA CALCULATRICE



2.6.3 Déterminer la valeur de $[CO_2,H_2O]_{éq}$ en utilisant l'expression de la constante d'acidité établie à la question 2.2.

Données utiles $pK_A = 6{,}4$; $[HCO_3^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = 2{,}0 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.6.2)

De l'expression de K_A (2.2) : $[CO_2,H_2O]_{éq} = \dfrac{[HCO_3^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{K_A}$,

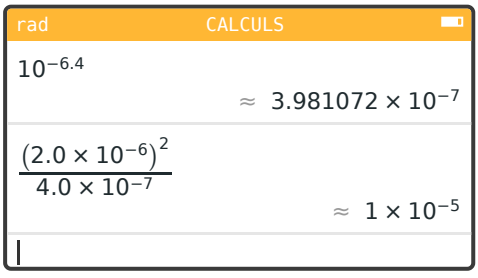
avec $K_A = 10^{-pK_A} = 10^{-6{,}4} = 4{,}0 \times 10^{-7}$.

$$[CO_2,H_2O]_{éq} = \frac{(2{,}0 \times 10^{-6})^2}{4{,}0 \times 10^{-7}}$$

$$\boxed{[CO_2,H_2O]_{éq} = 1{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

MÉTHODE
Contrôle par les exposants : $[CO_2,H_2O]_{éq} = 10^{pK_A - 2\,pH} = 10^{6{,}4-11{,}4} = 10^{-5{,}0}$. On vérifie aussi le quotient de 2.4 : $2{,}0 \times 10^{-6} \div 1{,}0 \times 10^{-5} = 0{,}20$.

À LA CALCULATRICE



2.6.4 En déduire la valeur de c.

Données utiles $[CO_2,H_2O]_{éq} = 1{,}0 \times 10^{-5}$ mol · L^{-1} (2.6.3) ; $[HCO_3^-]_{éq} = 2{,}0 \times 10^{-6}$ mol · L^{-1} (2.6.2)

D'après le tableau : $n(CO_2,H_2O)_{éq} = cV - x_{éq}$. En divisant par V :

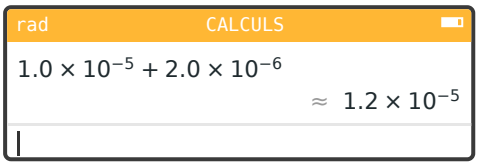
$$[CO_2,H_2O]_{éq} = c - \frac{x_{éq}}{V} = c - [HCO_3^-]_{éq}.$$

$$c = [CO_2,H_2O]_{éq} + [HCO_3^-]_{éq} = 1{,}0 \times 10^{-5} + 2{,}0 \times 10^{-6}$$

$$\boxed{c = 1{,}2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

COMPRENDRE
c est la concentration apportée : tout le dioxyde de carbone dissous, qu'il soit resté sous la forme CO_2,H_2O ou transformé en HCO_3^-. C'est une conservation de la matière.

À LA CALCULATRICE



3.1 Pour une pression atmosphérique de $1{,}013 \times 10^5$ Pa, à quelle pression partielle p_{CO_2} correspond un pourcentage moyen en quantité de CO_2 de 0,038 % ?

Données utiles $P_{atm} = 1{,}013 \times 10^5$ Pa ; pourcentage en quantité de CO_2 : 0,038 %

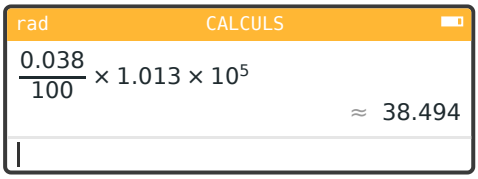
La pression partielle est la même fraction de la pression totale que le pourcentage en quantité :

$$p_{CO_2} = \frac{0{,}038}{100} \times P_{atm} = \frac{0{,}038}{100} \times 1{,}013 \times 10^5$$

$$\boxed{p_{CO_2} = 38 \text{ Pa}}$$

PIÈGE
Oublier de diviser le pourcentage par 100 : on trouverait $3{,}8 \times 10^3$ Pa, cent fois trop.

À LA CALCULATRICE



3.2 Calculer la concentration $[CO_2,H_2O]_{éq}$ dans une solution aqueuse en équilibre avec une atmosphère contenant 0,038 % de CO_2.

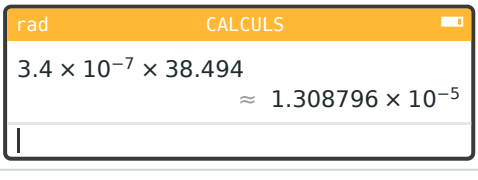
Données utiles $[CO_2,H_2O]_{éq} = k\,p_{CO_2}$; $k = 3{,}4 \times 10^{-7}$ mol · L^{-1} · Pa^{-1} ; $p_{CO_2} = 38{,}494$ Pa (3.1, valeur non arrondie)

$$[CO_2,H_2O]_{éq} = k \times p_{CO_2} = 3{,}4 \times 10^{-7} \times 38{,}494$$

$$\boxed{[CO_2,H_2O]_{éq} = 1{,}3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

MÉTHODE
Dans un calcul en chaîne, on reprend la valeur non arrondie du résultat précédent et on n'arrondit qu'à la fin, ici à deux chiffres significatifs comme k.

À LA CALCULATRICE



3.3 En comparant cette valeur à celle de la question 2.6.3, indiquer sans calcul si l'air du laboratoire possède un pourcentage en dioxyde de carbone plus petit ou plus grand que 0,038 %.

Données utiles laboratoire : $[CO_2,H_2O]_{éq} = 1{,}0 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$ (2.6.3) ; air à 0,038 % : $1{,}3 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$ (3.2)

$[CO_2,H_2O]_{éq}$ est proportionnelle à p_{CO_2}, elle-même proportionnelle au pourcentage de CO_2 dans l'air.

Au laboratoire, $1{,}0 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1} < 1{,}3 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$: la pression partielle de CO_2 y est plus faible.

L'air du laboratoire contient un pourcentage de dioxyde de carbone **plus petit** que 0,038 %.

COMPRENDRE

L'écart reste faible : le pH n'est connu qu'au dixième, et un pH de 5,65 donnerait déjà $1{,}3 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$. La conclusion est celle qu'attend le sujet, sans être très robuste.