Les pluies acides

Bac 2025 Métropole Septembre Jour 2 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

Q1 Écrire l'équation de la réaction acide-base entre le dioxyde de carbone dissous et l'eau. Justifier que le dioxyde de carbone puisse rendre les pluies acides.

Le dioxyde de carbone dissous est l'acide du couple $CO_2\,(aq)/HCO_3^-\,(aq)$; l'eau est la base du couple $H_3O^+\,(aq)/H_2O\,(l)$:

$$CO_2\,(aq) + 2\,H_2O\,(l) \rightleftharpoons HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

Cette réaction produit des ions oxonium H_3O^+ : leur concentration augmente, donc le pH de l'eau de pluie diminue et la pluie devient acide.

PIÈGE
Écrire une flèche simple : la réaction est limitée (le sujet parle d'équilibre et de K_A), il faut la double flèche. Vérifier aussi les deux molécules d'eau, sinon les atomes H et O ne sont pas conservés.

Q2 En utilisant la figure 1, vérifier que le pK_A du couple $CO_2\,(aq)/HCO_3^-\,(aq)$ est voisin de 6,4 à 25 °C.

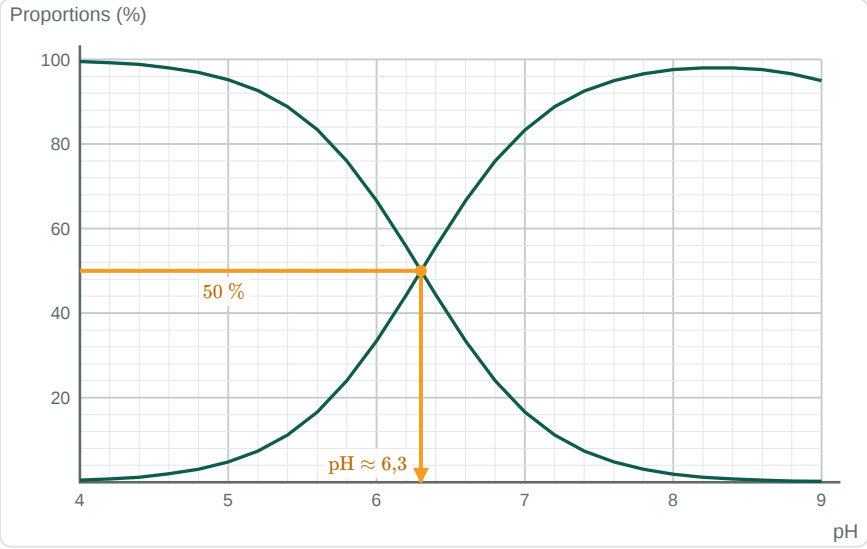
Pour ce couple : $pH = pK_A + \log\dfrac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}$.

Quand l'acide et sa base conjuguée sont en proportions égales (50 % chacun), $[HCO_3^-] = [CO_2]$, donc $pH = pK_A + \log 1 = pK_A$.

Sur la figure 1, les courbes de $CO_2\,(aq)$ et de $HCO_3^-\,(aq)$ se croisent à 50 % pour un pH compris entre 6,2 et 6,4.

$pK_A \approx 6{,}3$, valeur bien voisine de 6,4.

MÉTHODE
Sur un diagramme de distribution, le pK_A d'un couple est l'abscisse du point où les courbes de l'acide et de la base se croisent. Le second croisement, vers 10,3, donne celui du couple HCO_3^-/CO_3^{2-}.



Q2 · Figure 1 du sujet, zone du croisement : $CO_2\,(aq)$ décroît, $HCO_3^-\,(aq)$ croît

Q3 Donner la relation entre $[HCO_3^-]$ et $[H_3O^+]$ à l'équilibre, puis montrer que $K_A = \dfrac{[H_3O^+]^2}{[CO_2] \cdot c^\circ}$.

Seule la réaction de Q1 a lieu : elle forme un ion HCO_3^- pour un ion H_3O^+, donc à l'équilibre

$$[HCO_3^-] = [H_3O^+]$$

La constante d'acidité est la constante d'équilibre de cette réaction (l'eau, solvant, n'y figure pas) :

$$K_A = \frac{\dfrac{[HCO_3^-]}{c^\circ} \times \dfrac{[H_3O^+]}{c^\circ}}{\dfrac{[CO_2]}{c^\circ}} = \frac{[HCO_3^-] \times [H_3O^+]}{[CO_2] \cdot c^\circ}$$

En remplaçant $[HCO_3^-]$ par $[H_3O^+]$: $K_A = \dfrac{[H_3O^+]^2}{[CO_2] \cdot c^\circ}$

COMPRENDRE
L'égalité $[HCO_3^-] = [H_3O^+]$ néglige les ions oxonium apportés par l'autoprotolyse de l'eau et la seconde acidité : c'est le sens de la phrase « seule la réaction entre $CO_2\,(aq)$ et l'eau a lieu ».

Q4 Retrouver que le pH de l'eau de pluie non polluée à 25 °C est de 5,6.

Données utiles $[CO_2] = 1{,}3 \times 10^{-5}$ mol · L^{-1} ; p$K_A = 6{,}4$; $c^\circ = 1$ mol · L^{-1}

D'après Q3, avec $K_A = 10^{-pK_A}$:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_A \times [CO_2] \times c^\circ} = \sqrt{10^{-6{,}4} \times 1{,}3 \times 10^{-5} \times 1}$$

soit $[H_3O^+] = 2{,}3 \times 10^{-6}$ mol · L^{-1}.

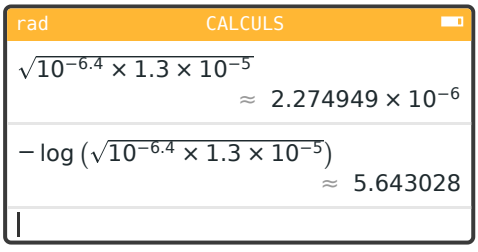
$$pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{c^\circ} = -\log\left(2{,}3 \times 10^{-6}\right) = 5{,}6$$

$pH = 5{,}6$: on retrouve la valeur annoncée pour une eau de pluie non polluée.

PIÈGE
Oublier la racine carrée : on trouverait un pH de 11,3, absurde pour une solution acide.

COMPRENDRE
La concentration est donnée avec deux chiffres significatifs : on en garde deux pour $[H_3O^+]$. Avec la valeur lue en Q2, p$K_A = 6{,}3$, on obtient $2{,}6 \times 10^{-6}$ mol · L^{-1} et encore $pH = 5{,}6$.

À LA CALCULATRICE



Q5 Indiquer, en précisant les volumes, la verrerie à utiliser pour préparer 2,00 L de solution S à partir de la solution commerciale S_0.

Données utiles $V_S = 2{,}00$ L ; facteur de dilution $F = 400$

Diluer ne change pas la quantité de soluté prélevée : $c_0 \times V_0 = c_S \times V_S$, avec $c_S = \dfrac{c_0}{F}$. Le volume de solution commerciale à prélever est donc

$$V_0 = \frac{V_S}{F} = \frac{2{,}00}{400} = 5{,}00 \times 10^{-3}\ \text{L} = 5{,}00\ \text{mL}$$

Une pipette jaugée de 5,00 mL pour prélever S_0 et une fiole jaugée de 2,00 L, complétée à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

PIÈGE
Citer une éprouvette graduée ou un bécher : seule la verrerie jaugée (pipette et fiole) garantit la précision d'une dilution. Les deux volumes sont attendus.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{2.00}{400}$ ≈ 0.005

Q6 Déterminer, en justifiant, si le pH mesuré (1,42) est cohérent avec le fait que l'acide nitrique est un acide fort dans l'eau.

Données utiles $c_0 = 15{,}2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $F = 400$; $\text{pH}_{\text{mesuré}} = 1{,}42$

Concentration en acide apporté de la solution S :

$$c_S = \frac{c_0}{F} = \frac{15{,}2}{400} = 3{,}80 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Si l'acide nitrique est fort, sa réaction avec l'eau est totale, $HNO_3\,(aq) + H_2O\,(l) \longrightarrow NO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$, donc $[H_3O^+] = c_S$ et

$$\text{pH} = -\log\frac{c_S}{c^\circ} = -\log\left(3{,}80 \times 10^{-2}\right) = 1{,}42$$

Le pH calculé pour un acide fort (1,42) est égal au pH mesuré : la mesure est cohérente avec le caractère fort de l'acide nitrique.

MÉTHODE
Tester « acide fort » : calculer $-\log(c/c^\circ)$ et comparer au pH mesuré. Égalité : acide fort. Un pH mesuré plus grand signalerait un acide faible, partiellement dissocié.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{15.2}{400}$ ≈ 0.038

$-\log\left(\frac{15.2}{400}\right)$ ≈ 1.420216

Q7 Montrer que la quantité de matière théorique maximale de dioxyde de carbone gazeux dans l'expérience n°1 est $n_{CO_2,\text{max}} = 2{,}5 \times 10^{-3}$ mol.

Données utiles $m(CaCO_3) = 2{,}0$ g ; $M(CaCO_3) = 100{,}1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $c = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_{\text{sol}} = 50$ mL

Quantités initiales des réactifs :

$$n_i(CaCO_3) = \frac{m}{M} = \frac{2{,}0}{100{,}1} = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$$n_i(H_3O^+) = c \times V_{\text{sol}} = 1{,}0 \times 10^{-1} \times 50 \times 10^{-3} = 5{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

D'après l'équation, une mole de $CaCO_3$ réagit avec deux moles de H_3O^+ :

$$\frac{n_i(H_3O^+)}{2} = 2{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol} < \frac{n_i(CaCO_3)}{1} = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

L'ion oxonium est le réactif limitant et $x_{\text{max}} = 2{,}5 \times 10^{-3}$ mol. La réaction étant totale et formant une mole de CO_2 par mole d'avancement :

$n_{CO_2,\text{max}} = x_{\text{max}} = \frac{n_i(H_3O^+)}{2} = 2{,}5 \times 10^{-3}$ mol, valeur attendue.

PIÈGE
Comparer directement $5{,}0 \times 10^{-3}$ et $2{,}0 \times 10^{-2}$ mol sans diviser par les nombres stœchiométriques, ou oublier de convertir 50 mL en litres.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{2.0}{100.1}$ ≈ 0.01998002

$\frac{1.0 \times 10^{-1} \times 50 \times 10^{-3}}{2}$ ≈ 0.0025

Q8 Estimer la quantité de matière de dioxyde de carbone gazeux réellement présente dans la fiole dans l'état final de l'expérience n°1. Commenter.

Données utiles figure 3 : $P_f \approx 2{,}2 \times 10^4$ Pa ; $V = 280$ mL ; $T = 295$ K ; $R = 8{,}31$ J · K^{-1} · mol^{-1}

Sur la figure 3, la pression n'évolue presque plus en fin d'enregistrement : elle tend vers $P_f \approx 2{,}2 \times 10^4$ Pa.

Loi des gaz parfaits, avec $V = 280\ \text{mL} = 280 \times 10^{-6}\ \text{m}^3$:

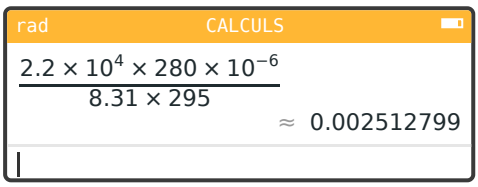
$$n_{CO_2,f} = \frac{P_f \times V}{R \times T} = \frac{2{,}2 \times 10^4 \times 280 \times 10^{-6}}{8{,}31 \times 295}$$

$n_{CO_2,f} \approx 2{,}5 \times 10^{-3}$ mol : c'est la valeur maximale de Q7, la transformation peut donc bien être considérée comme totale.

PIÈGE
Laisser le volume en mL ou en L : dans $PV = nRT$, il s'exprime en m^3, et $1\ \text{mL} = 10^{-6}\ \text{m}^3$. Prendre 330 mL au lieu des 280 mL disponibles pour le gaz fausse aussi le résultat.

COMPRENDRE
La lecture graphique limite la précision à deux chiffres. À 2500 s, la courbe monte encore très légèrement : l'accord avec Q7 est une estimation, pas une égalité stricte.

À LA CALCULATRICE



Q9 Estimer, en expliquant la démarche, le temps de demi-réaction de la transformation dans l'expérience n°1.

Données utiles $P_f \approx 2{,}2 \times 10^4$ Pa (Q8)

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $n_{CO_2}(t_{1/2}) = \frac{n_{CO_2,f}}{2}$.

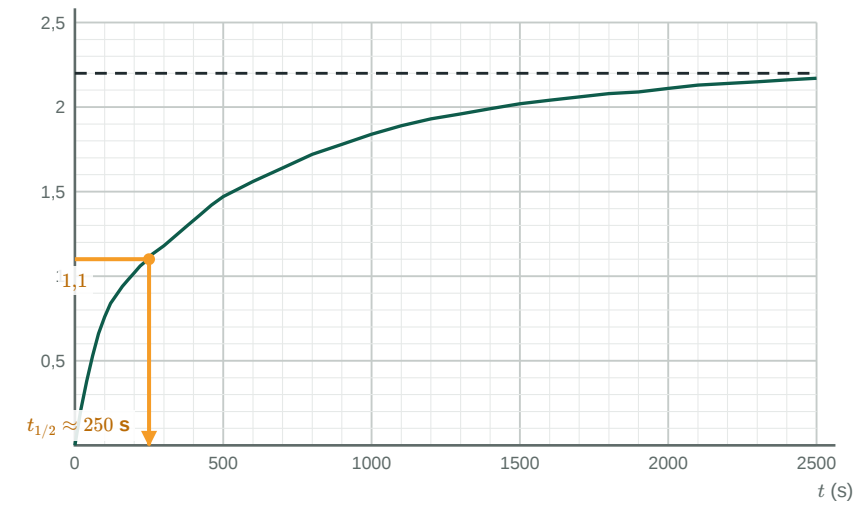
À V et T constants, la pression est proportionnelle à n_{CO_2}, donc

$$P_{CO_2}(t_{1/2}) = \frac{P_f}{2} = \frac{2{,}2 \times 10^4}{2} = 1{,}1 \times 10^4\ \text{Pa}$$

Sur la figure 3, on lit l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée $1{,}1 \times 10^4$ Pa.

$t_{1/2} \approx 2{,}5 \times 10^2$ s

PIÈGE
Lire la pression à la moitié de la durée de l'expérience (1250 s), ou prendre la moitié de $2{,}5 \times 10^4$ Pa, sommet de l'axe. C'est la valeur finale de la pression que l'on divise par deux.



Q9 · Figure 3 du sujet : palier estimé à $2{,}2 \times 10^4$ Pa (tirets) et lecture de $t_{1/2}$

Q10 En exploitant les résultats des trois expériences, indiquer un facteur qui influence la cinétique de la détérioration des bâtiments et des statues.

Données utiles $t_{1/2}$: 250 s (expérience 1, Q9) ; 80 s (expérience 2) ; $1{,}6 \times 10^{3}$ s (expérience 3)

Les expériences 1 et 2 ne diffèrent que par la concentration de l'acide : quand elle double (de $1{,}0 \times 10^{-1}$ à $2{,}0 \times 10^{-1}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), le temps de demi-réaction passe de 250 s à 80 s. La transformation est plus rapide.

La concentration en ions H_3O^+ est un facteur cinétique : plus la pluie est acide, plus le calcaire des bâtiments et des statues est attaqué rapidement.

COMPRENDRE
Les expériences 2 et 3 montrent un second facteur : l'état de division. En poudre, la surface de contact est plus grande et $t_{1/2}$ est vingt fois plus court. Une pierre poreuse ou déjà fissurée se dégrade donc plus vite.

MÉTHODE
Pour isoler un facteur cinétique, comparer deux expériences qui ne diffèrent que par un seul paramètre : jamais les expériences 1 et 3.

Q11 Déterminer la relation entre la quantité de matière $n(\text{SO}_2)$ de dioxyde de soufre présent dans l'air analysé et la quantité $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ d'ions oxonium contenus dans la solution S_a.

La transformation est totale et le peroxyde d'hydrogène est en excès : le dioxyde de soufre est le réactif limitant, il est entièrement consommé. D'après l'équation, une mole de SO_2 consommée forme deux moles de H_3O^+ :

$$n(\text{SO}_2) = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{2}$$

PIÈGE
Inverser le facteur 2 et écrire $n(\text{SO}_2) = 2\,n(\text{H}_3\text{O}^+)$. Il se forme deux fois plus d'ions oxonium qu'il n'y avait de dioxyde de soufre.

Q12 Déterminer si les 18,5 m³ d'air analysé respectent les normes de qualité concernant le dioxyde de soufre. Commenter le protocole et les hypothèses du raisonnement.

Données utiles $c_b = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_E = 4{,}0\ \text{mL}$; $V_{\text{air}} = 18{,}5\ \text{m}^3$; $M(\text{SO}_2) = 64{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; normes : 50, 125 et 300 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

Titrage. Réaction support : $\text{H}_3\text{O}^+\,(\text{aq}) + \text{HO}^-\,(\text{aq}) \longrightarrow 2\,\text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = c_b \times V_E = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 4{,}0 \times 10^{-3} = 4{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol}$$

Dioxyde de soufre. D'après Q11 : $n(\text{SO}_2) = \dfrac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{2} = 2{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol}$, soit

$$m(\text{SO}_2) = n(\text{SO}_2) \times M(\text{SO}_2) = 2{,}0 \times 10^{-5} \times 64{,}1 = 1{,}3 \times 10^{-3}\ \text{g}$$

Concentration en masse dans l'air.

$$c_m = \frac{m(\text{SO}_2)}{V_{\text{air}}} = \frac{c_b \times V_E \times M(\text{SO}_2)}{2 \times V_{\text{air}}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-2} \times 4{,}0 \times 10^{-3} \times 64{,}1}{2 \times 18{,}5}$$

soit $c_m = 6{,}9 \times 10^{-5}\ \text{g} \cdot \text{m}^{-3} = 69\ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Comparaison aux normes. Cette valeur est une moyenne sur 7 jours. Si la concentration est restée constante, chaque moyenne journalière et chaque moyenne horaire vaut aussi $69\ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$: la valeur limite ($125\ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) et le seuil d'information ($300\ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) sont respectés. En revanche, elle dépasse l'objectif de qualité ($50\ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) : il ne serait pas atteint si l'air restait ainsi toute l'année.

Commentaires.

- Concentration supposée constante : une moyenne sur 7 jours peut masquer un pic, une journée ou une heure, au-delà de 125 ou de $300\ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Une semaine ne suffit pas non plus pour juger une moyenne annuelle.
- Dissolution supposée complète : si une partie du SO_2 traverse la solution sans réagir, c_m est sous-estimée.
- SO_2 supposé seule espèce acide : d'autres gaz acides de l'air (oxydes d'azote, CO_2) fourniraient aussi des ions H_3O^+, et c_m serait surestimée.
- Le volume $V_E = 4{,}0$ mL est faible : son incertitude relative est grande. Une solution titrante plus diluée donnerait un volume équivalent plus grand.

$c_m \approx 69\ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$: valeur limite et seuil d'information respectés (à concentration constante), mais objectif de qualité annuel de $50\ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ dépassé.

PIÈGE

Oublier le facteur 2 de Q11 double le résultat ($139\ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) et inverse la conclusion sur la valeur limite. Convertir V_E en litres, puis les grammes en microgrammes : $1\ \text{g} = 10^6\ \mu\text{g}$.

MÉTHODE

Question ouverte : annoncer le plan (titrage, quantité de SO_2, masse, concentration, comparaison), puis confronter le résultat à chaque norme en précisant sur quelle durée porte la moyenne.

À LA CALCULATRICE

