Spécialité : Dioxyde de carbone dans l'atmosphère

Bac S 2019 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Calculer la quantité de matière en ions hydroxyde dans 100 mL de S_0.

Données utiles prise d'essai $V_0 = 100{,}0$ mL de S_0 ; acide chlorhydrique $c_A = 0{,}100\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; courbe de titrage (figure 2)

Réaction support du titrage : $\text{H}_3\text{O}^+\,(\text{aq}) + \text{HO}^-\,(\text{aq}) \longrightarrow 2\,\text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$.

Sur la figure 2, le saut de pH se produit pour un volume versé $V_E = 100$ mL : c'est le volume à l'équivalence.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n(\text{HO}^-)_{S_0} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versé}} = c_A \times V_E$$

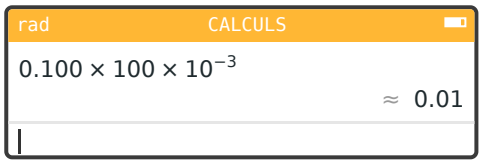
$$n(\text{HO}^-)_{S_0} = 0{,}100 \times 100 \times 10^{-3}$$

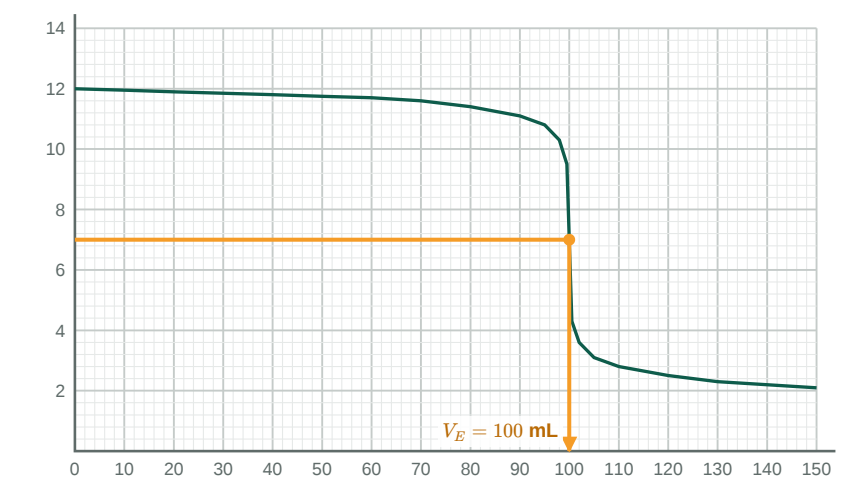
$n(\text{HO}^-)_{S_0} = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol dans 100 mL de S_0

PIÈGE
Laisser V_E en millilitres : on obtiendrait 10 mol, valeur absurde pour 100 mL de solution.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme c_A. Ces 100 mL sont exactement le volume total de soude placé dans les erlenmeyers 1 et 2 ($2 \times 50{,}0$ mL) : c'est la quantité initiale utile au problème.

À LA CALCULATRICE





1 · Figure 2 du sujet : repérage du volume à l'équivalence

2 Parmi les espèces $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{HCO}_3^-$ et CO_3^{2-}, déterminer la forme prédominante dans la solution S_1.

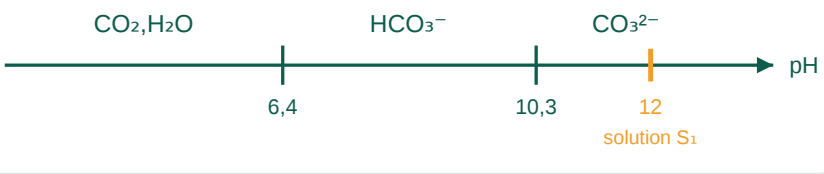
Données utiles $\text{p}K_{a1}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} \,/\, \text{HCO}_3^-) = 6{,}4$; $\text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^- \,/\, \text{CO}_3^{2-}) = 10{,}3$; pH de S_1 : environ 12

Pour un couple acide/base, la base prédomine dès que $\text{pH} > \text{p}K_a$.

Le pH de S_1 vaut environ 12 : il est supérieur à $\text{p}K_{a1} = 6{,}4$ et à $\text{p}K_{a2} = 10{,}3$. La solution se situe donc dans le dernier domaine du diagramme de prédominance, celui de la base du second couple.

Dans S_1, l'espèce prédominante est l'ion carbonate CO_3^{2-}.

MÉTHODE
Deux couples successifs : tracer un axe de pH, y placer les deux $\text{p}K_a$, écrire les trois espèces de la plus acide à la plus basique, puis situer le pH de la solution.



2 · Diagramme de prédominance des espèces carbonatées

3 En déduire, parmi les propositions (1) et (2), l'équation de la réaction ayant lieu dans les erlenmeyers 1 et 2 lors du barbotage de l'air. Justifier.

Dans S_1, à pH voisin de 12, le dioxyde de carbone dissous se retrouve sous forme d'ions carbonate CO_3^{2-} (question 2) et non d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^-, qui ne prédominent qu'entre pH 6,4 et pH 10,3.

L'équation à retenir est celle dont le produit est CO_3^{2-} :

Équation (1) :
$CO_2, H_2O\,(aq) + 2\,HO^-\,(aq) \longrightarrow CO_3^{2-}\,(aq) + 2\,H_2O\,(l)$

PIÈGE
Choisir (2) fausse tout le problème : une mole de CO_2 consomme deux moles de HO^-, et non une seule.

COMPRENDRE
Les ions hydroxyde restent en large excès (le pH ne baisse pas) : un ion HCO_3^- formé réagirait aussitôt avec HO^- pour donner CO_3^{2-}. Le bilan est bien l'équation (1).

P Problème. Déterminer le taux de dioxyde de carbone de l'air atmosphérique au moment de l'expérience. Commenter le résultat obtenu.

Données utiles $n(\mathrm{HO^-})_{S_0} = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol (question 1) ; $n(\mathrm{HO^-})_{\text{restant}} = 7{,}2 \times 10^{-3}$ mol ; débit $D = 51 \pm 2\ \mathrm{L \cdot h^{-1}}$; $\Delta t = 1$ h 30 min ; $V_m = 23\ \mathrm{L \cdot mol^{-1}}$; 1 ppm : 1 L de $\mathrm{CO_2}$ pour 10^6 L d'air

Ions hydroxyde consommés. Les erlenmeyers 1 et 2 contiennent au départ $2 \times 50{,}0 = 100{,}0$ mL de S_0, soit $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol d'ions $\mathrm{HO^-}$.

$$n(\mathrm{HO^-})_{\text{consommé}} = 1{,}00 \times 10^{-2} - 7{,}2 \times 10^{-3} = 2{,}8 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

Dioxyde de carbone piégé. D'après l'équation (1), une mole de $\mathrm{CO_2}$ réagit avec deux moles de $\mathrm{HO^-}$:

$$n(\mathrm{CO_2}) = \frac{n(\mathrm{HO^-})_{\text{consommé}}}{2} = 1{,}4 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

Volume correspondant : $V(\mathrm{CO_2}) = n(\mathrm{CO_2}) \times V_m = 1{,}4 \times 10^{-3} \times 23 = 3{,}22 \times 10^{-2}\ \mathrm{L}$

Volume d'air traité. $V_{\text{air}} = D \times \Delta t = 51 \times 1{,}5 = 76{,}5\ \mathrm{L}$

Taux de dioxyde de carbone. Le taux en ppm est le volume de $\mathrm{CO_2}$, en litres, contenu dans 10^6 L d'air :

$$\tau = \frac{V(\mathrm{CO_2})}{V_{\text{air}}} \times 10^6 = \frac{3{,}22 \times 10^{-2}}{76{,}5} \times 10^6 = 421\ \mathrm{ppm}$$

$\tau \approx 4{,}2 \times 10^2$ ppm : environ 420 ppm de $\mathrm{CO_2}$ dans l'air prélevé.

Commentaire. Avec un débit connu à $\pm 2\ \mathrm{L \cdot h^{-1}}$, le taux se situe entre 405 ppm et 438 ppm environ. Ce résultat est cohérent avec les mesures faites à Paris fin 2015 (figure 3 : entre 400 et 435 ppm) et avec la moyenne mondiale, qui dépasse 400 ppm en 2016 et continue d'augmenter (figure 4). Il est nettement supérieur aux 370 ppm de l'an 2000 : le taux de $\mathrm{CO_2}$ atmosphérique a bien augmenté, et il est un peu plus élevé en ville, près des sources d'émission.

PIÈGE
Oublier de convertir 1 h 30 min en 1,5 h (et non 1,30 h), ou utiliser $7{,}2 \times 10^{-3}$ mol, quantité restante, comme quantité ayant réagi.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs au résultat, comme $7{,}2 \times 10^{-3}$ mol, 51 et 23. On garde la valeur non arrondie $3{,}22 \times 10^{-2}$ L dans le calcul : arrondir trop tôt à $3{,}2 \times 10^{-2}$ L donnerait 418 ppm.

MÉTHODE
Remonter depuis la grandeur cherchée : taux → volumes de $\mathrm{CO_2}$ et d'air → quantité de $\mathrm{CO_2}$ → quantité de $\mathrm{HO^-}$ consommée. Puis rédiger dans l'ordre inverse, une étape par ligne.

À LA CALCULATRICE

