Contrôle du dioxyde de carbone dans l'eau d'un aquarium

Bac S 2018 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 À l'aide du diagramme de distribution, montrer que $\text{p}K_{A1} = 6{,}4$, puis déterminer $\text{p}K_{A2}$.

Données utiles couples $(CO_2, H_2O)/HCO_3^-$ ($\text{p}K_{A1}$) et HCO_3^-/CO_3^{2-} ($\text{p}K_{A2}$) ; diagramme de distribution du sujet

Pour un couple acide/base : $\text{pH} = \text{p}K_A + \log\dfrac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$.

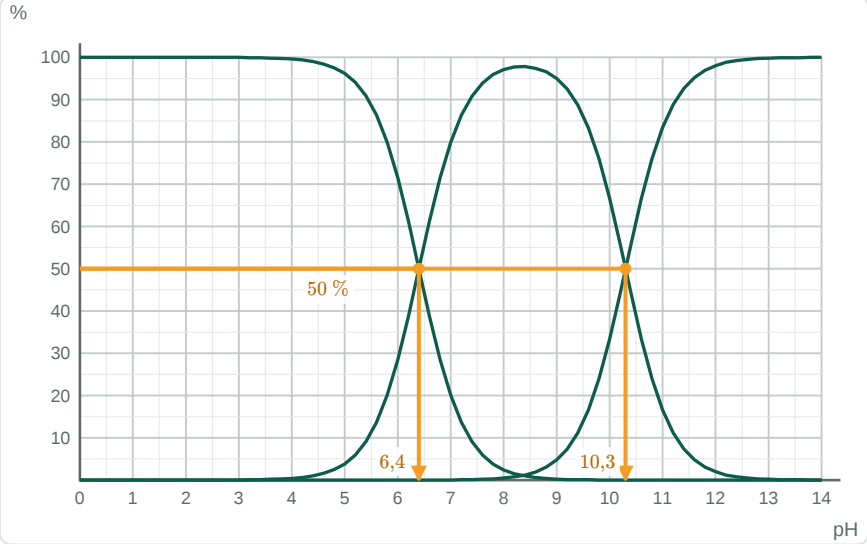
Quand l'acide et la base du couple sont en proportions égales, $[\text{base}] = [\text{acide}]$ et $\log 1 = 0$, donc $\text{pH} = \text{p}K_A$. Sur le diagramme, c'est l'abscisse du point où les deux courbes du couple se coupent, à 50 %.

- Les courbes de (CO_2, H_2O) et de HCO_3^- se coupent à $\text{pH} = 6{,}4$: on retrouve bien $\text{p}K_{A1} = 6{,}4$.
- Les courbes de HCO_3^- et de CO_3^{2-} se coupent à $\text{pH} = 10{,}3$.

$\text{p}K_{A1} = 6{,}4$ (valeur attendue) et $\text{p}K_{A2} = 10{,}3$

PIÈGE
Lire le pH au sommet de la courbe de HCO_3^- (vers 8,3). Le $\text{p}K_A$ se lit à un croisement de deux courbes, à l'ordonnée 50 %.

COMPRENDRE
Une graduation horizontale vaut 0,2 unité de pH : la lecture se fait au dixième, d'où 6,4 et 10,3.



1.1 · Diagramme de distribution du sujet (de gauche à droite : (CO_2, H_2O), HCO_3^-, CO_3^{2-}) et lecture des deux croisements à 50 %

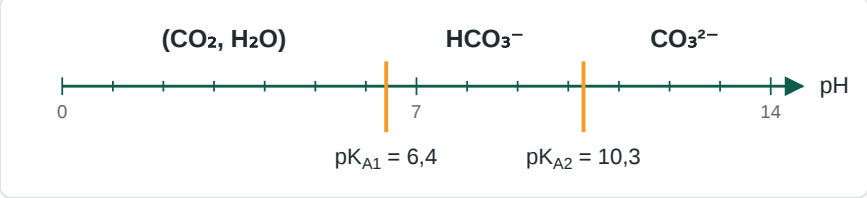
1.2 Sur un même axe gradué de pH, faire figurer les domaines de prédominance de (CO_2, H_2O), HCO_3^- et CO_3^{2-}.

Données utiles $\text{p}K_{A1} = 6{,}4$ et $\text{p}K_{A2} = 10{,}3$ (1.1)

L'acide d'un couple prédomine si $\text{pH} < \text{p}K_A$, sa base conjuguée si $\text{pH} > \text{p}K_A$. Les frontières sont donc placées à 6,4 et à 10,3 (voir l'axe ci-contre).

(CO_2, H_2O) prédomine pour $\text{pH} < 6{,}4$; HCO_3^- pour $6{,}4 < \text{pH} < 10{,}3$; CO_3^{2-} pour $\text{pH} > 10{,}3$.

COMPRENDRE
L'ion HCO_3^- est une espèce amphotère : base du premier couple et acide du second. Son domaine se trouve donc entre les deux $\text{p}K_A$.



1.2 · Domaines de prédominance sur un axe de pH

1.3 Le pH d'une eau vaut 7,4. Par un raisonnement qualitatif, indiquer comment il évolue lorsqu'on y introduit du dioxyde de carbone.

Le dioxyde de carbone qui se dissout forme l'espèce (CO_2, H_2O), qui est un acide. Il réagit avec l'eau en lui cédant un ion H^+ :

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

La concentration en ions oxonium H_3O^+ augmente. Comme $pH = -\log \dfrac{[H_3O^+]}{c^\circ}$, le pH diminue.

L'ajout de dioxyde de carbone fait **diminuer** le pH de l'eau (il devient inférieur à 7,4).

MÉTHODE
Autre raisonnement possible : $pH = pK_{A1} + \log \dfrac{[HCO_3^-]}{[CO_2, H_2O]}$. Ajouter l'acide du couple diminue le quotient, donc le pH.

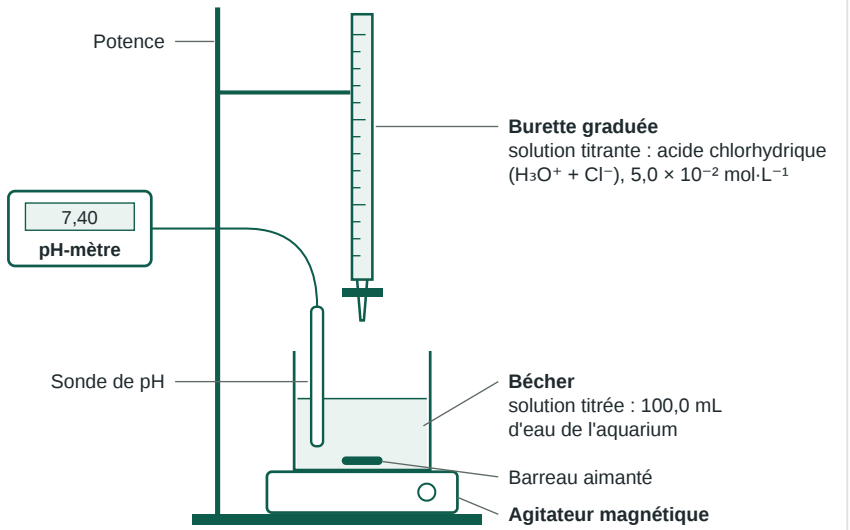
2.1 Faire un schéma légendé du dispositif expérimental de titrage.

Données utiles prise d'essai : 100,0 mL d'eau de l'aquarium ; solution titrante : acide chlorhydrique à $5{,}0 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$; suivi par pH-métrie

Le schéma ci-contre doit montrer et nommer : la burette graduée et la solution titrante qu'elle contient, le bécher et la solution titrée, la sonde reliée au pH-mètre, l'agitateur magnétique et son barreau aimanté.

Burette : acide chlorhydrique (solution titrante) ; bécher : 100,0 mL d'eau de l'aquarium (solution titrée) ; pH-mètre et agitation magnétique.

PIÈGE
Schéma sans légende complète : il faut indiquer la nature des deux solutions (titrante dans la burette, titrée dans le bécher), pas seulement le nom de la verrerie. Ne pas oublier le pH-mètre, propre à ce suivi.



2.1 · Montage du titrage suivi par pH-métrie

2.2 Déterminer l'espèce prédominante dans l'eau de l'aquarium, puis dans la solution à l'équivalence du titrage.

Données utiles figure 1 (pH en fonction du volume d'acide versé) ; domaines de prédominance (1.2)

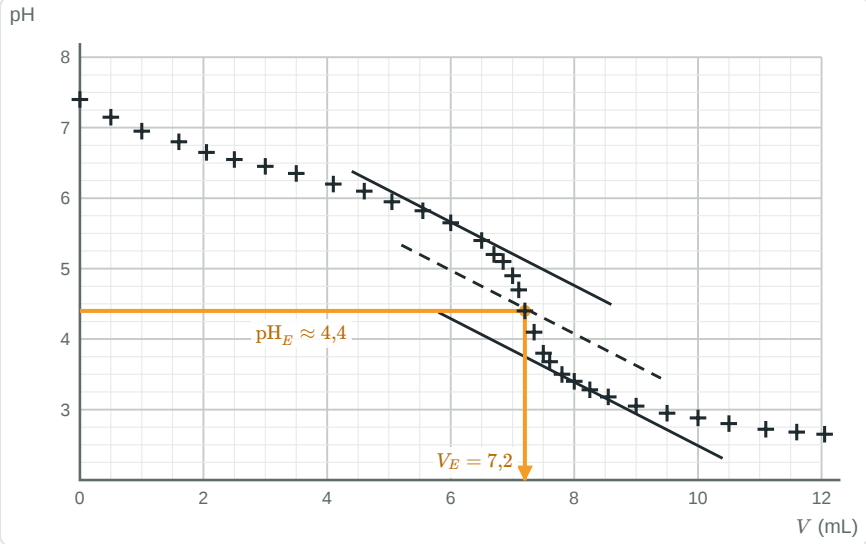
Eau de l'aquarium. Son pH est celui lu avant tout ajout d'acide ($V = 0$) : $\mathrm{pH}_i = 7{,}4$. Comme $6{,}4 < 7{,}4 < 10{,}3$, l'espèce prédominante est l'ion hydrogénocarbonate $\mathrm{HCO_3^-}$.

Équivalence. Par la méthode des tangentes parallèles sur la figure 1, le point d'équivalence a pour coordonnées $V_E = 7{,}2\ \mathrm{mL}$ et $\mathrm{pH}_E \approx 4{,}4$. Comme $4{,}4 < 6{,}4$, l'espèce prédominante est $(\mathrm{CO_2, H_2O})$.

Dans l'aquarium : $\mathrm{HCO_3^-}$ ($\mathrm{pH}_i = 7{,}4$) ; à l'équivalence : $(\mathrm{CO_2, H_2O})$ ($\mathrm{pH}_E \approx 4{,}4$).

COMPRENDRE
À l'équivalence, le pH se lit à quelques dixièmes près : toute valeur entre 4 et 5 est acceptable et mène à la même espèce.

MÉTHODE
Tangentes parallèles : tracer deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis la parallèle équidistante. Elle coupe la courbe au point d'équivalence.



2.2 · Figure 1 du sujet : méthode des tangentes parallèles et lecture du point d'équivalence

2.3 Écrire l'équation de la réaction support du titrage des ions hydrogénocarbonate par l'acide chlorhydrique.

L'ion $\mathrm{HCO_3^-}$, qui prédomine au départ, est transformé en $(\mathrm{CO_2, H_2O})$, qui prédomine à l'équivalence : il joue le rôle de base et capte un ion $\mathrm{H^+}$ cédé par l'ion oxonium $\mathrm{H_3O^+}$ de l'acide chlorhydrique.

$$\mathrm{HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow (CO_2, H_2O)\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

PIÈGE
Faire figurer les ions chlorure $\mathrm{Cl^-}$: ils sont spectateurs. Une réaction support de titrage est totale, elle s'écrit avec une flèche simple.

2.4 Estimer la concentration molaire des ions hydrogénocarbonate dans l'eau prélevée dans l'aquarium.

Données utiles $V = 100{,}0\ \mathrm{mL}$; $c_A = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_E = 7{,}2\ \mathrm{mL}$ (2.2)

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation du titrage (un pour un) :

$$n(\mathrm{HCO_3^-})_{\text{initial}} = n(\mathrm{H_3O^+})_{\text{versé}} \quad \text{soit} \quad [\mathrm{HCO_3^-}] \times V = c_A \times V_E$$

$$[\mathrm{HCO_3^-}] = \frac{c_A \times V_E}{V} = \frac{5{,}0 \times 10^{-2} \times 7{,}2}{100{,}0}$$

$$[\mathrm{HCO_3^-}] = 3{,}6 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

PIÈGE
Diviser par le volume total du mélange ou par V_E. La concentration cherchée est celle de la prise d'essai : on divise par $V = 100{,}0\ \mathrm{mL}$.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c_A et V_E, les données les moins précises. Les deux volumes peuvent rester en mL : seul leur rapport intervient.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{5.0 \times 10^{-2} \times 7.2}{100.0}$

≈ 0.0036

2.5 Déterminer la concentration massique en dioxyde de carbone dissous dans l'eau de l'aquarium.

Données utiles $[CO_2, H_2O] = [HCO_3^-] \times 10^{(pK_{A1} - pH)}$; $[HCO_3^-] = 3{,}6 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$ (2.4) ; $pK_{A1} = 6{,}4$; $pH = 7{,}4$ (2.2) ; $M(CO_2) = 44{,}0\ g \cdot mol^{-1}$

Le pH de l'eau de l'aquarium vaut 7,4, donc :

$$[CO_2\ \text{dissous}] = [HCO_3^-] \times 10^{(pK_{A1} - pH)} = 3{,}6 \times 10^{-3} \times 10^{(6{,}4 - 7{,}4)}$$

$$[CO_2\ \text{dissous}] = 3{,}6 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$$

La concentration massique est $t = [CO_2\ \text{dissous}] \times M(CO_2)$:

$$t = 3{,}6 \times 10^{-4} \times 44{,}0 = 1{,}6 \times 10^{-2}\ g \cdot L^{-1}$$

$t = 1{,}6 \times 10^{-2}\ g \cdot L^{-1} = 16\ mg \cdot L^{-1}$

PIÈGE
Utiliser le pH à l'équivalence (4,4) : c'est l'eau de l'aquarium qui est étudiée, donc $pH = 7{,}4$. Autre erreur : inverser l'exposant et écrire $10^{(7{,}4 - 6{,}4)}$.

COMPRENDRE
La relation fournie est $pH = pK_{A1} + \log \dfrac{[HCO_3^-]}{[CO_2, H_2O]}$ réarrangée. La « concentration massique » de l'ancien programme s'appelle aujourd'hui concentration en masse.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$3.6 \times 10^{-3} \times 10^{6.4-7.4}$

$\approx 3.6 \times 10^{-4}$

$3.6 \times 10^{-4} \times 44.0$

≈ 0.01584

2.6 Les conditions pour les plantes et les poissons sont-elles optimales ? Justifier.

Données utiles $pH = 7{,}4$ (2.2) ; $t = 16\ mg \cdot L^{-1}$ (2.5) ; tableau du sujet (cellules grisées : conditions optimales)

Dans le tableau, sur la ligne $pH = 7{,}4$, les cellules grisées vont de 11 à $23\ mg \cdot L^{-1}$. La concentration massique trouvée, $16\ mg \cdot L^{-1}$, appartient à cet intervalle.

Oui : avec $pH = 7{,}4$ et $16\ mg \cdot L^{-1}$ de dioxyde de carbone dissous, les conditions sont optimales pour les plantes et les poissons.

PIÈGE
Comparer $1{,}6 \times 10^{-2}$ aux valeurs du tableau sans convertir : le tableau est en $mg \cdot L^{-1}$.