

/43 **E1** Dioxyde de carbone en solution aqueuse**I/A** Les pluies acides

Le dioxyde de carbone gazeux  $\text{CO}_2(\text{g})$  a un caractère acide. Il réagit avec l'eau pour former « l'acide carbonique » que nous noterons  $\text{CO}_2(\text{aq})$ . On considère de l'eau de pluie en équilibre avec le  $\text{CO}_2(\text{g})$  de l'atmosphère à 298 K, la pression totale étant de 1 bar et la pression partielle en  $\text{CO}_2(\text{g})$  étant  $P(\text{CO}_2(\text{g})) = 35 \times 10^{-5}$  bar.

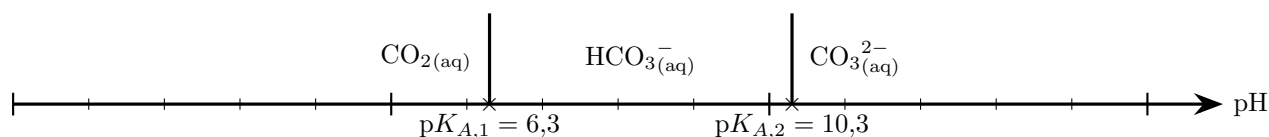
La concentration de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  dans l'eau de pluie vaut  $1,19 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Données :

- ◇ Couple  $\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$  :  $\text{p}K_{a1} = 6,3$
- ◇ Couple  $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  :  $\text{p}K_{a2} = 10,3$

- /2 **1** Sur une même échelle en pH, représenter le diagramme de prédominance du dioxyde de carbone et de ses composés dérivés.

Réponse



- /10 **2** Calculer le pH de l'eau de pluie, en considérant que le dioxyde de carbone est le seul responsable de la valeur que prend le pH de l'eau de pluie. Pour ce calcul, on pourra émettre l'hypothèse que l'on peut n'envisager que la première acidité. On vérifiera *a posteriori* cette hypothèse.

Réponse

Équation		$\text{CO}_2(\text{aq})$	+	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	=	$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	①+①
Initial	$x = 0$	$c_0$		excès		0		0	①
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	$c_0 - x_{\text{eq}} \approx c_0$		excès		$x_{\text{eq}}$		$x_{\text{eq}}$	①

Comme  $K_{a1} \ll 1$ , on peut faire l'hypothèse d'une réaction faiblement avancée, soit  $x_{\text{eq}} \ll c_0$  ①  $= 1,19 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Loi d'action de masse  $K_{a1} \approx \frac{x_{\text{eq}}^2}{c_0 c^\circ}$  soit  $x_{\text{eq}} \approx \sqrt{c^\circ c_0 K_{a1}}$  ①  $\Leftrightarrow x_{\text{eq}} = 2,44 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

D'où

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{x_{\text{eq}}}{c^\circ}\right) \Rightarrow \text{pH} = 5,6 \text{ ①}$$

On vérifie que la valeur de pH obtenue appartient bien au domaine de prédominance de  $\text{CO}_2$ , ① d'où la validité d'une réaction faiblement avancée.

De plus, ce pH est très éloigné du domaine de prédominance de  $\text{CO}_3^{2-}$ , donc cette espèce est minoritaire ①. Cette constatation est cohérente avec l'hypothèse de ne considérer que la première acidité du dioxyde de carbone.

**I/B** Le dioxyde de carbone au laboratoire

- /3 **3** Donner la position de l'hydrogène, du carbone et de l'oxygène dans le tableau périodique. Préciser leur nombre d'électrons de valence. On donne les numéros atomiques :

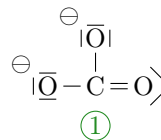
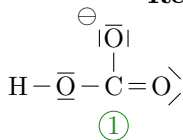
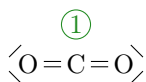
$$\text{H} : Z = 1 \quad ; \quad \text{C} : Z = 6 \quad ; \quad \text{O} : Z = 8$$

Réponse

- ① ◇ H : première ligne première colonne, 1 électron de valence.
- ① ◇ C : deuxième ligne et deuxième colonne du bloc p, 4 électrons de valence.
- ① ◇ O : deuxième ligne et seizième colonne, 6 électrons de valence.

- /3 [4] Donner une représentation de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , et des ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  et carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Réponse



- /7 [5] En vous aidant du diagramme établi à la question [1], calculer les concentrations molaires en  $\text{CO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  et  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  contenues dans des solutions tamponnées de 1,0 L à un pH donné (cf. tableau ci-dessous) quand on y a introduit 0,10 mol de  $\text{CO}_2(\text{aq})$ . Vous recopierez le tableau ci-dessous et le complèterez.

pH	2	6,3	8	10,3	14
$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}}$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$					
$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$					
$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$					

Réponse

On exploite la conservation de la matière

$$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = C_0 \quad (0)$$

ainsi que les relations entre le pH et les constantes d'acidité

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_1} + \log \left( \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}}} \right) \quad (1)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_2} + \log \left( \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}} \right) \quad (2)$$

Le diagramme de prédominance va nous aider à simplifier ce système de 3 équations à 3 inconnues.

- [1] ◇ Pour  $\text{pH} = 2$ ,  $\text{CO}_2$  prédomine. On fait alors l'hypothèse que  $[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} \approx C_0$  (d'après l'équation (0)). L'équation (1) donne

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = [\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a_1}} \quad \text{soit} \quad [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'équation (2) donne

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a_2}} \quad \text{soit} \quad [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = 2,5 \times 10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- [1] ◇ Pour  $\text{pH} = 6,3 = \text{p}K_{a_1}$ ,  $[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = C_0/2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et on en déduit la concentration en ion carbonate à l'aide de l'équation (2) :

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a_2}} \quad \text{soit} \quad [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- [1] ◇ Pour  $\text{pH} = 8$ ,  $\text{HCO}_3^-$  prédomine. On fait alors l'hypothèse que  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \approx C_0$  (d'après l'équation (0)). L'équation (1) donne

$$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{p}K_{a_1} - \text{pH}} \quad \text{soit} \quad [\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'équation (2) donne

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a_2}} \quad \text{soit} \quad [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- [1] ◇ Pour  $\text{pH} = 10,3 = \text{p}K_{a_2}$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = C_0/2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et on en déduit la concentration en ion carbonate à l'aide de l'équation (1) :

$$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{p}K_{a_1} - \text{pH}} \quad \text{soit} \quad [\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- [1] ◇ Pour  $\text{pH} = 14$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  prédomine. On fait alors l'hypothèse que  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \approx C_0$  (d'après l'équation (0)). L'équation (2) donne

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \times 10^{\text{p}K_{a_2} - \text{pH}} \quad \text{soit} \quad [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'équation (1) donne

$$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{p}K_{a_1} - \text{pH}} \quad \text{soit} \quad [\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = 4,0 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

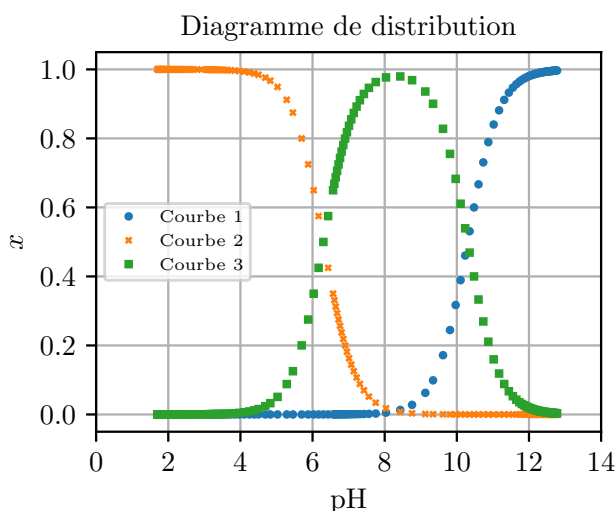
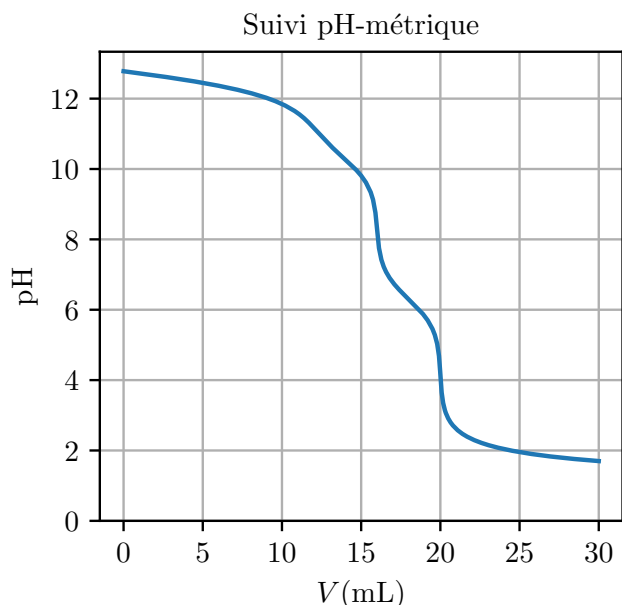
pH	2	6,3	8	10,3	14
$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}}$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-13}$
$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-5}$
$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$2,5 \times 10^{-14}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$



Une solution de soude de concentration  $C_B$  a été abandonnée dans un laboratoire pendant plusieurs jours, dans un flacon débouché de volume  $V_{\text{tot}} = 1 \text{ L}$ . Lorsqu'on récupère le flacon, on décide de doser un volume  $V_0 = 20 \text{ mL}$  de la solution contenue dans le flacon par de l'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Le suivi pH-métrique donne la courbe qui suit. Il apparaît sur cette courbe deux points d'inflexion correspondant aux volumes  $V_1 = 15,8 \text{ mL}$  et  $V_2 = 20,1 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique versé.

On donne aussi le diagramme de distribution en fonction du pH pour les espèces  $\text{CO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ .



/2 [6] Quelles sont les espèces présentes dans la solution avant le titrage ?

### Réponse

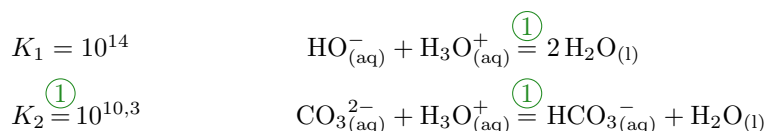
La solution de soude est composée des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$  ①. Le dioxyde de carbone de l'air s'est dissous dans la solution. Comme le pH initial vaut 13, le dioxyde de carbone dissous se trouve sous la forme  $\text{CO}_3^{2-}$ . Il y a bien sûr de l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ . ①



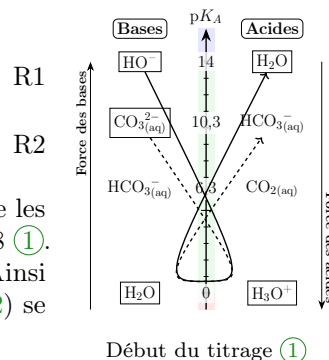
/10 [7] Quelles sont les réactions susceptibles de se produire au cours du titrage ? On précisera la valeur des constantes d'équilibre, et on analysera les valeurs de ces constantes au regard de la courbe de titrage et du diagramme de distribution donnés. Indiquer notamment lesquelles sont successives ou non.

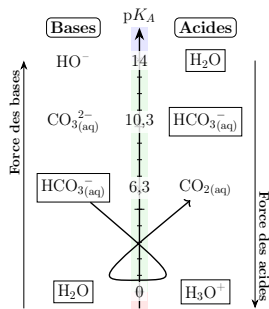
### Réponse

On trace une échelle en  $\text{p}K_A$ . Initialement, il peut y avoir deux réactions :

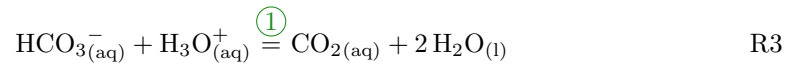


Ces deux réactions sont totales ①, mais comme  $K_1/K_2 \approx 10^4$ , on n'est pas sûr que les titrages soient successifs. Pour cela, on lit le pH à la première équivalence :  $\text{pH}(V_1) \approx 8$  ①. D'après le diagramme de distribution,  $[\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-]$  et  $[\text{CO}_2(\text{aq})] \ll [\text{HCO}_3^-]$ . Ainsi la réaction (R2) est finie au volume d'acide  $V_1$  versé. Donc les réactions (R1) et (R2) se font simultanément ①.





La deuxième réaction de titrage forme  $\text{HCO}_3^-$  qui est une base faible. Elle peut donc réagir avec  $\text{H}_3\text{O}^+$  selon la réaction



Cette réaction est quantitative. Elle se produit après les deux autres,  $\textcircled{1}$  pour  $V \in [V_1, V_2]$ .

Fin du titrage  $\textcircled{2}$



- /6 8 En déduire la concentration  $C_B$  de la solution de soude et la quantité de matière de dioxyde de carbone dissous dans le flacon de volume  $V_{\text{tot}} = 1,00 \text{ L}$ .

### Réponse

D'après la réaction de titrage ( $??$ ), en notant  $[\text{CO}_2]$  la concentration de dioxyde de carbone dissous dans le flacon :

$$C_A(V_2 - V_1) \stackrel{\textcircled{1}}{=} V_0 \quad \text{soit} \quad [\text{CO}_2] \stackrel{\textcircled{1}}{=} 2,15 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit la quantité dans le volume total

$$\boxed{n(\text{CO}_2)_{\text{tot}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \times V_{\text{tot}}} \quad \text{soit} \quad \underline{n(\text{CO}_2)_{\text{tot}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 21,5 \text{ mmol}}$$

Pour déterminer la concentration en  $\text{HO}^-$ , on utilise la première équivalence. Les réactions de titrage ( $\text{R1}$ ) et ( $\text{R2}$ ) se faisant simultanément, on dose la quantité de soude et celle de dioxyde de carbone dissous. La relation à l'équivalence s'écrit

$$C_A V_1 = (C_B + [\text{CO}_2]) V_0 \quad \text{soit} \quad \boxed{C_B \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{C_A V_1}{V_0} - [\text{CO}_2]} \Rightarrow \underline{C_B \stackrel{\textcircled{1}}{=} 5,75 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

