

## BTS Métiers de l'eau 2009 : Le carbonate de calcium et les eaux souterraines

### A - L'élément calcium

**1° question** : Le symbole chimique du calcium étant  ${}_{20}^{40}\text{Ca}$ , justifier la forme stable  $\text{Ca}^{2+}$  de cet élément à partir de sa structure électronique.

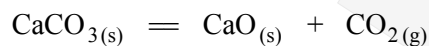
**2° question** : Le numéro atomique du carbone étant 6, celui de l'oxygène étant 8, donner la formule de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone.

Donner sa géométrie.

**3° question** : L'élément calcium est essentiellement présent sur Terre sous forme de carbonate de calcium (le calcaire).

Le carbonate de calcium est utilisé pour la fabrication de la chaux ( $\text{CaO}$ ) par calcination.

La transformation correspond à l'équilibre chimique décrit par l'équation chimique suivante :



Proposer un moyen simple de déplacer l'équilibre en faveur de la production de la chaux.

### B - Les eaux souterraines

L'objet de cet exercice est de suivre l'évolution des caractéristiques chimiques d'une eau souterraine et l'effet de son pompage en surface.

De l'eau initialement pure dans une région volcanique se retrouve dans une cavité calcaire profonde.

La température y est de  $25^\circ\text{C}$  et la pression partielle de dioxyde de carbone  $P(\text{CO}_2)$  est constante et égale à  $3,5 \times 10^{-1}$  bar.

Le calcaire se dissout partiellement dans cette eau de même que du dioxyde de carbone.

Les questions suivantes ont pour objectifs de déterminer le pH et les concentrations des différents ions dans cette eau une fois l'équilibre atteint.

*Notes :*

Le calcaire sera assimilé à du carbonate de calcium de formule  $\text{CaCO}_{3(s)}$ .

Dans cet exercice le terme « concentration » désigne la concentration molaire.

On ne considérera que les transformations chimiques décrites par les équations chimiques suivantes et leurs constantes d'équilibre à  $25^\circ\text{C}$  indépendantes de la pression.

Equations chimiques	Relations associées
$\text{CaCO}_{3(s)} = \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + \text{CO}_3^{2-}_{\text{aq}}$	$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] = 4,47 \times 10^{-9}$
$\text{CO}_{2(g)} = \text{CO}_{2\text{aq}}$	$P(\text{CO}_2) = D \times [\text{CO}_2]$ Constante de Henry : $D = 30,1 \text{ bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$
$\text{CO}_{2\text{aq}} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{HCO}_3^{-}_{\text{aq}} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{\text{aq}}$	$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^{-}] \times [\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{CO}_2]} = 4,25 \times 10^{-7}$
$\text{HCO}_3^{-}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{CO}_3^{2-}_{\text{aq}} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{\text{aq}}$	$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{HCO}_3^{-}]} = 5,61 \times 10^{-11}$

**1° question** : En considérant tous les ions présents y compris l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$ , écrire l'équation d'électroneutralité de cette solution.

**2° question** : Pour cette eau naturelle, le pH à l'équilibre est proche de la valeur 7.

On admettra que les valeurs des concentrations des ions hydroxyde  $[\text{HO}^-]$  et oxonium  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  sont négligeables par rapport à celle de l'hydrogencarbonate  $[\text{HCO}_3^-]$ . Que devient l'équation d'électroneutralité ?

**3° question** : Sur un axe de pH, porter les valeurs numériques de  $\text{pK}_{a1}$  et  $\text{pK}_{a2}$  puis indiquer les domaines de prédominances des espèces acides base  $\text{CO}_{2(g)}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . En déduire comment se simplifie encore l'équation d'électroneutralité pour un pH proche de 7.

**4° question** : Déterminer l'expression littérale de la concentration à l'équilibre de l'ion hydrogencarbonate  $[\text{HCO}_3^-]$  en fonction de D,  $K_{a1}$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $P(\text{CO}_2)$ .

**5° question** : Déterminer ensuite l'expression littérale de la concentration en ion calcium  $[\text{Ca}^{2+}]$  à l'équilibre, en fonction de D,  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $P(\text{CO}_2)$  et  $K_s$ .

**6° question** : L'équation trouvée à la question précédente a pour expression numérique  $[\text{Ca}^{2+}] = 1,61 \times 10^{10} [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ .

Les équations trouvées aux questions 3 et 4 donnent :  $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{2,47 \times 10^{-9}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ .

Déduire de ces deux équations la concentration en ion oxonium et la concentration en ion calcium, dans l'eau, à l'équilibre.

Déterminer ensuite le pH et la concentration de l'ion carbonate.

**7° question** : Cette même eau est pompée jusqu'à la surface où la pression partielle de dioxyde de carbone est plus faible et égale à  $3,5 \times 10^{-4}$  bar.

La température reste à  $25^\circ\text{C}$ .

a) En considérant le changement de pression partielle de dioxyde de carbone au-dessus de la solution, justifier l'apparition de bulles dans l'eau lorsque celle-ci arrive en surface.

b) Pendant le pompage, le pH de l'eau augmente jusqu'à une valeur proche de 8.

A l'aide des équilibres successifs, expliquer pourquoi la réponse précédente est cohérente avec l'augmentation du pH.

**8° question** : Pendant ce pompage, la concentration en ion calcium est passée de  $[\text{Ca}^{2+}]_1 = 4,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en profondeur à  $[\text{Ca}^{2+}]_2 = 3,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en surface.

On peut donc affirmer qu'une partie du calcium précipite sous forme de calcaire qui entartre les canalisations.

Déterminer la masse de calcaire  $\text{CaCO}_3$  qui se dépose pour un volume  $V = 1000 \text{ L}$  d'eau puisée, sachant que la masse molaire du carbonate de calcium est  $M = 100 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**9° question** : On rappelle que près de la surface, l'eau a un pH proche de 8.

Le produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$  est  $K'_s = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = 8,0 \times 10^{-6}$ .

Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde de calcium pour une concentration  $[\text{Ca}^{2+}]_2 = 3,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et justifier que, dans l'eau en surface, l'hydroxyde de calcium ne précipite pas.

## Corrigé

### A – Le calcium

#### 1° question :

Le symbole chimique  ${}^A_Z X$  d'un atome indique le nombre d'électrons ( $Z$ ) d'un atome. L'atome de calcium possède donc 20 électrons. La structure électronique est : K(2) L(8) M(8) **N(2)**.

Les deux électrons externes (de la couche N) seront facilement libérés par l'atome de calcium qui aura, de ce fait, la structure **en octet** plus stable ; structure électronique de l'atome de calcium  $\text{Ca}^{2+}$  : K(2) L(8) M(8) ~~N(2)~~

#### 2° question :

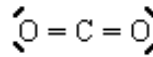
Schémas de Lewis de l'atome de carbone :



Schéma de Lewis de l'atome d'oxygène :



Schéma de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone :



La molécule de dioxyde de carbone est linéaire.

#### 3° question :

Pour déplacer l'équilibre dans le sens souhaité, il faut prélever le dioxyde de carbone formé ou bien la chaux formée au fur et à mesure de leur formation.

### B – Les eaux souterraines

1° question : Dans l'équation d'électroneutralité, les concentrations des espèces en solution sont des concentrations molaires volumiques (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ).

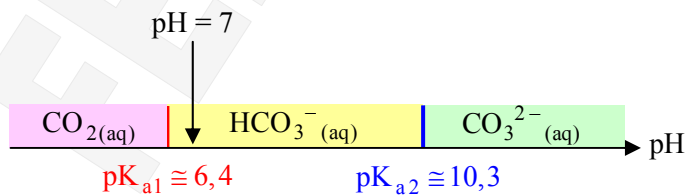


#### 2° question :

Si l'on tient compte des concentrations les plus importantes, l'équation s'écrit :

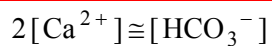


#### 3° question :



Rappel :  $\text{pK}_a = -\log K_a$

Le pH de l'eau est très éloigné du domaine de prédominance de l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  ; la concentration en ions carbonate de cette eau est très faible devant la concentration en ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  ; on obtient :



**4° question :** On écrit l'expression de la constante d'équilibre (équation prédominante compte tenu du pH de l'eau) en remplaçant la concentration en dioxyde de carbone dissous par son expression en fonction de la pression partielle en gaz :  $[\text{CO}_2] = \frac{P(\text{CO}_2)}{D}$

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{P(\text{CO}_2)} ; \text{ on en déduit : } [\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{a1} \times P(\text{CO}_2)}{D \times [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

**5° question :**

★ La concentration en ions carbonate est très faible devant celle des ions hydrogencarbonate car elle résulte de l'équilibre (non prédominant) entre les espèces  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{HCO}_3^-] \times K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

★ Les ions calcium et carbonate coexistent en solution avec le solide carbonate de calcium de sorte que l'on peut écrire :  $[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] = K_s$

★ On en déduit :  $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times K_s}{[\text{HCO}_3^-] \times K_{a2}}$  puis :  $[\text{Ca}^{2+}] \cong \frac{D \times K_s}{K_{a1} \times P(\text{CO}_2) \times K_{a2}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2$

**6° question :**

#### Remarque préliminaire

★ Application numérique de l'expression trouvée à la question précédente :

$$[\text{Ca}^{2+}] \cong \frac{30,1 \text{ bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \times 4,47 \times 10^{-9}}{4,25 \times 10^{-7} \times 3,5 \times 10^{-1} \text{ bar} \times 5,61 \times 10^{-11}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \text{ soit : } [\text{Ca}^{2+}] \cong 1,61 \times 10^{10} \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

★ Expression littérale puis numérique de la relation :  $2[\text{Ca}^{2+}] \cong [\text{HCO}_3^-]$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cong \frac{1}{2} \times \frac{K_{a1} \times P(\text{CO}_2)}{D \times [\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ puis : } [\text{Ca}^{2+}] \cong \frac{1}{2} \times \frac{4,25 \times 10^{-7} \times 3,5 \times 10^{-1} \text{ bar}}{30,1 \text{ bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \times [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

On obtient :  $[\text{Ca}^{2+}] \cong \frac{2,47 \times 10^{-9}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

**Conclusion :** Tout ceci confirme nos résultats.

#### Calcul des concentrations et du pH

► On a deux équations indépendantes à deux inconnues ; la résolution se fait sans difficulté :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong \frac{2,47 \times 10^{-9}}{[\text{Ca}^{2+}]} ; \text{ on a donc : } [\text{Ca}^{2+}] \cong 1,61 \times 10^{10} \times \left( \frac{2,47 \times 10^{-9}}{[\text{Ca}^{2+}]} \right)^2 \text{ puis :}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]^3 \cong 1,61 \times 10^{10} \times (2,47 \times 10^{-9})^2 \text{ et, enfin : } [\text{Ca}^{2+}] \cong 4,61 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong 5,35 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

► Calcul du pH de l'eau :  $\text{pH} \cong 6,3$

**Rappel :**  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

► Calcul de la concentration en ions carbonate :  $[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]}$   $[\text{CO}_3^{2-}] \cong 9,69 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

Vérification des hypothèses (a posteriori)

◆ Concentration en ions hydroxyde :  $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \cong 1,87 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

◆ Concentration en ions hydrogénocarbonate :

$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{a1} \times P(\text{CO}_2)}{D \times [\text{H}_3\text{O}^+]}$   $[\text{HCO}_3^-] \cong 9,24 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

On vérifie bien :

$[\text{OH}^-] \ll [\text{HCO}_3^-]$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{HCO}_3^-]$

Le pH correspond bien au domaine de prédominance des ions hydrogénocarbonate avec

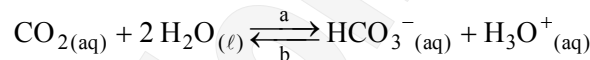
$[\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-]$

7° question :

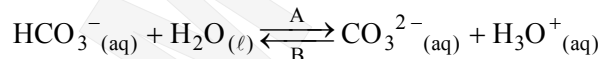
a) La concentration en dioxyde de carbone dans l'eau diminue avec la baisse de la pression partielle en dioxyde de carbone au-dessus de la solution. Une partie du dioxyde de carbone s'échappe donc de l'eau (sous forme de bulles de gaz) quand l'eau arrive à la surface.

b) La diminution de la concentration en dioxyde de carbone dans l'eau se traduit par un déplacement de l'équilibre ci-dessous dans le sens 1 (« production » de dioxyde de carbone dissous) :  $\text{CO}_{2(g)} \xrightleftharpoons[2]{1} \text{CO}_{2(aq)}$

L'équilibre ci-dessous est donc, lui, déplacé dans le sens a :



De sorte que l'équilibre suivant est déplacé dans le sens A :



Au final, la concentration en ions carbonate augmente ce qui agit sur l'augmentation du pH.

Notons que l'augmentation de la concentration en ions carbonate agit sur celle des ions calcium !

### Calculs supplémentaires (indice 2 pour les nouvelles concentrations)

★ La concentration en ions carbonate reste faible devant celle des ions hydrogénocarbonate si le pH du milieu est proche de 8 (le pH se trouve dans le domaine de prédominance des ions hydrogénocarbonate).

$$[\text{CO}_3^{2-}]_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]_2 \times K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_2}$$

★ Les ions calcium et carbonate coexistent en solution avec le solide carbonate de calcium (hypothèse de l'énoncé puisqu'on fait l'hypothèse d'une précipitation de carbonate de calcium) de sorte que l'on peut écrire :  $[\text{Ca}^{2+}]_2 \times [\text{CO}_3^{2-}]_2 = K_s$

★ On en déduit :  $[\text{Ca}^{2+}]_2 = \frac{K_s}{[\text{CO}_3^{2-}]_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_2 \times K_s}{[\text{HCO}_3^-]_2 \times K_{a2}}$  puis :

$[\text{Ca}^{2+}]_2 \cong \frac{D \times K_s}{K_{a1} \times P'(\text{CO}_2) \times K_{a2}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_2^2$

Avec :  $P'(\text{CO}_2) \cong 3,5 \times 10^{-4} \text{ bar}$

Le calcul numérique fournit :  $[\text{Ca}^{2+}]_2 \cong 1,61 \times 10^{13} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_2^2$

On obtient, alors :  $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 \cong 1,50 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  ce qui nous donne un pH proche de 7,8.

**8° question :**

Soit m la masse ce carbonate de calcium (calcaire) précipité.

Soit :  $m = ([\text{Ca}^{2+}]_1 - [\text{Ca}^{2+}]_2) \times V \times M(\text{CaCO}_3)$  avec :  $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g.mol}^{-1}$  ; A.N. :  $m \cong 100 \text{ g}$

Les eaux très chargées en calcaire dissous peuvent donner, en surgissant à l'air (dans une grotte, par exemple), des concrétions calcaires stupéfiantes (stalagmites ou stalactites) !

**9° question :** On prend le logarithme décimal de chaque membre de l'égalité proposée :  $-\log K'_s = -\log[\text{Ca}^{2+}] - 2 \log[\text{OH}^-]$

On obtient :  $\text{pK}'_s = -\log[\text{Ca}^{2+}] + 2 \text{pOH}$  avec :  $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$

On en déduit l'expression du pH de précipitation de l'hydroxyde de calcium :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (28 - \text{pK}'_s - \log[\text{Ca}^{2+}]) \quad \text{A.N. : } \text{pH} \cong 12,7$$

Effectivement, puisque le pH de l'eau en surface est proche de 8, on ne peut pas obtenir la précipitation de l'hydroxyde de calcium.

*Extrait de Wikipédia :* Nettoyé de ses impureté et réduit en une poudre fine de généralement 40 microns le calcaire porte le nom de blanc de Meudon ou blanc d'Espagne. Il est utilisé pour occulter provisoirement une vitrine désaffecté, décorer les fenêtres lors de Noël ou Pâques, fortifier les pelouses, nettoyer vitres, marbres, cuivres, étains et bronzes. Mélangé à de l'huile de lin le blanc d'Espagne devient masticque de vitrier. Mélangé à du savon et à de la glycérine le calcaire devient une "Pierre d'argent" ou "Pierre d'argile" un produit de nettoyage multi-usages.