

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°1

I) Pluie dorée

1) La solution (S1) est une solution « d'iodure de potassium KI », ce qui signifie qu'elle a été obtenue par dissolution du solide ionique KI. L'énoncé rappelle que l'ion iodure est l'ion I^- . Par neutralité de KI, on en déduit que l'autre ion est l'ion K^+ et que l'équation de dissolution a donc été :
 $KI_{(s)} \rightarrow K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$.

La solution (S1) contient des ions K^+ et des ions I^- aux concentrations
 $[K^+]_1 = [I^-]_1 = C_1 = 0,60 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

La solution (S2) est une solution « de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ », ce qui signifie qu'elle a été obtenue par dissolution du solide ionique $Pb(NO_3)_2$. L'énoncé rappelle que l'ion nitrate est l'ion NO_3^- . Par neutralité de $Pb(NO_3)_2$, on en déduit que l'autre ion est l'ion Pb^{2+} et que l'équation de dissolution a donc été : $Pb(NO_3)_2_{(s)} \rightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2NO_3^-_{(aq)}$.

La solution (S2) contient des ions Pb^{2+} et NO_3^- aux concentrations respectives :
 $[Pb^{2+}]_2 = C_2 = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 $[NO_3^-]_2 = 2C_2 = 0,60 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2) On veut réaliser un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ de solution. On utilise pour cela une **fiolle jaugée** de capacité 100 mL, dans laquelle on introduit du nitrate de plomb dans le but de le dissoudre. Pour obtenir une solution de concentration $C_2 = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, il faut en apporter une quantité $n = C_2V_2$. D'après la fiche, le nitrate de plomb est un solide, de masse molaire $M = 331,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il faut donc en prélever une masse :

$$m = nM = C_2V_2M = 9,94 \text{ g}$$

La fiche informe également sur la dangerosité de ce corps. On note un caractère corrosif et un danger particulier pour les yeux (phrase H318), d'où l'utilisation obligatoire de **lunettes de protection**. Il y a également un risque de nocivité en cas d'inhalation (phrases H360Df, H302, H332, H372), on le prélèvera donc **sous la hotte** pour éviter de respirer toute poussière ou vapeur. Enfin, on évitera tout rejet à l'évier en raison de la forte nocivité pour les organismes aquatiques (H410) : les résidus seront collectés dans un bidon de récupération dédié.

Protocole pour préparer la solution :

- Rincer une fiolle jaugée de 100 mL à l'eau distillée.
- Sous une hotte ventilée et muni de gants et de lunettes de protection, prélever 9,94 g de nitrate de plomb dans une coupelle.
- Introduire le solide dans la fiolle jaugée grâce à un entonnoir à solide ; rincer la coupelle et l'entonnoir à l'eau distillée en récupérant le liquide de rinçage dans la fiolle.
- Introduire de l'eau distillée dans la fiolle jaugée aux deux tiers ; boucher et agiter jusqu'à dissolution complète du solide.
- Compléter progressivement au trait de jauge avec de l'eau distillée, en agitant régulièrement.
- Faire la mise au trait (bas du ménisque aligné avec le trait de jauge) puis agiter une dernière fois pour uniformiser.

3) La concentration de la solution préparée dépend de la masse m prélevée et du volume V_2 de la fiole jaugée utilisée selon :

$$C_2 = \frac{m}{MV_2}$$

Ainsi, si on considère l'incertitude sur la masse molaire négligeable, alors la loi de composition des incertitudes pour un quotient permet d'estimer :

$$\frac{u(C_2)}{C_2} \approx \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2}$$

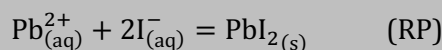
Incertitude-type pour la balance : $u(m) = \frac{0,01 \text{ g}}{\sqrt{3}} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$

Incertitude-type pour la fiole jaugée : $u(V_2) = \frac{0,15 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0,087 \text{ mL}$

On trouve alors :

Incertitude absolue : $u(C_2) = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 Incertitude relative : $\frac{u(C_2)}{C_2} = 0,10\%$

4) Comme l'indique l'énoncé, le précipité jaune qui se forme est de l'iodure de plomb PbI_2 . Ce solide ionique se forme lorsque les ions Pb^{2+} de la solution (S2) et les ions I^- de la solution (S1) se retrouvent en présence. L'équation de la réaction de précipitation demandée est donc :



5) Les réactifs étant des solutés, leur disparition totale (rupture d'équilibre) est impossible. En effet, si la concentration de Pb^{2+} ou bien celle de I^- tendait vers zéro, le quotient réactionnel $Q = \frac{(c^\circ)^3}{[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2}$ tendrait vers $+\infty$, ce qui est impossible sans passer par l'état d'équilibre $Q = K^\circ$ où l'évolution s'arrête.

La réaction de précipitation conduit nécessairement à un état d'équilibre chimique.

Pour déterminer la composition du système à l'état final, on réalise un tableau d'avancement :

	Pb^{2+}	+	2I^-	=	PbI_2
État initial	$[\text{Pb}^{2+}]_2 V_2$ = 0,030 mol		$[\text{I}^-]_1 V_1$ = 0,120 mol		0
Équilibre	$0,030 \text{ mol} - \xi_{\text{éq}}$		$0,120 \text{ mol} - 2\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$

La valeur de $\xi_{\text{éq}}$ peut alors être calculée en résolvant l'équation issue de la loi de l'équilibre chimique :

$$Q_{\text{éq}} = \frac{(c^\circ)^3 (V_1 + V_2)^3}{(0,030 \text{ mol} - \xi_{\text{éq}})(0,120 \text{ mol} - 2\xi_{\text{éq}})^2} = K^\circ = 1,2 \cdot 10^{+8}$$

Après développement, cette équation conduirait à trouver les racines d'un polynôme de degré 3 en $\xi_{\text{éq}}$, ce qui serait inutilement fastidieux. Un raisonnement chimique s'impose !

En effet, la valeur de $K^\circ = 1,2 \cdot 10^{+8} \gg 1$ permet de **supposer que la réaction de précipitation devrait être quasi-totale.**

On va donc faire **l'hypothèse que le réactif limitant, ici Pb^{2+} , est quasiment épuisé dans l'état final**, ce qui conduit immédiatement à trouver : $\xi_{\text{éq}} \approx 0,030 \text{ mol}$.

On en déduit :

$$[\text{I}^-]_{\text{éq}} = \frac{0,120 \text{ mol} - 2\xi_{\text{éq}}}{V_1 + V_2} = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Il faut alors vérifier que cette hypothèse est bien valide. On calcule la concentration de Pb^{2+} par application de la loi de l'équilibre chimique :

$$Q_{\text{éq}} = \frac{(c^\circ)^3}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2} = K^\circ \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{(c^\circ)^3}{K^\circ [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2} = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ceci correspond à une quantité résiduelle d'ions Pb^{2+} de $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \times (V_1 + V_2) = 6 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$, ce qui est bien négligeable devant la quantité initiale 0,030 mol. **Le résultat est valide.**

À l'équilibre, il s'est formé 0,030 mol de précipité PbI_2 .
 La solution contient : $[\text{I}^-] = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Pb}^{2+}] = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
 $[\text{K}^+] = \frac{[\text{K}^+]_1 V_1}{V_1 + V_2} = 0,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NO}_3^-] = \frac{[\text{NO}_3^-]_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

6) L'expérience montre que la quantité de précipité diminue peu à peu lorsqu'on chauffe. Ceci indique que **la réaction de précipitation évolue dans le sens indirect**, donc que la concentration des ions en solution augmente. Si on admet qu'on chauffe assez lentement pour qu'on reste approximativement à l'équilibre à chaque instant, comme $Q_{\text{éq}} = \frac{(c^\circ)^3}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2} = K^\circ$, l'augmentation de la concentration d'équilibre des ions nous montre que :

La constante d'équilibre K° diminue quand la température augmente.
 On en déduit (loi de Van't Hoff de la thermodynamique) que la réaction (RP) est exothermique.

Lorsque la température atteint T_0 , il se produit une rupture d'équilibre, c'est-à-dire une disparition de la dernière trace de précipité. La solution devient alors limpide. La concentration des ions devient alors égale à la concentration apportée, puisqu'il n'y a plus de précipité, soit $[\text{Pb}^{2+}] = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{I}^-] = \frac{[\text{I}^-]_1 V_1}{V_1 + V_2} = 0,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Lorsque la dernière trace de précipité va disparaître, la relation $Q_{\text{éq}} = \frac{(c^\circ)^3}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2} = K^\circ$ est encore valide. On peut donc calculer :

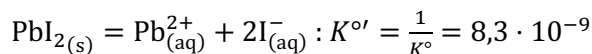
$$K^\circ(T_0) = \frac{1}{0,10 \times 0,40^2} = 62,5$$

Lorsque la température augmente au-delà de T_0 , K° diminue encore, mais Q ne peut plus diminuer car il y a eu rupture d'équilibre et la concentration des ions en solution est maintenant constante.

7) Lorsque la solution refroidit, K° augmente à nouveau. À $T = T_0$, elle redevient égale à $\frac{1}{0,10 \times 0,40^2} = 62,5$ et l'équilibre de précipitation est rétabli. Au fur et à mesure que la température baisse, K° continue à augmenter. Il y a donc de plus en plus de précipité qui se forme, d'où l'apparition de la pluie dorée, constituée d'une multitude de particules du précipité jaune $\text{PbI}_{2(s)}$ qui apparaissent dans la solution et tombent progressivement dans le fond de l'erenmeyer.

En général, le précipité commence en fait à se former à une température inférieure à T_0 en raison d'un retard cinétique. La solution peut ainsi rester un certain temps dans une situation de sursaturation, hors d'équilibre, avec $K^\circ > Q$.

8) On envisage ici la réaction de dissolution du précipité PbI_2 , c'est-à-dire l'inverse de la réaction de précipitation qu'on avait étudiée précédemment :



Le réactif étant un corps condensé pur, une rupture d'équilibre est possible.

L'état final peut donc être **soit une solution limpide** (état hors équilibre), **soit une solution saturée** (état d'équilibre chimique).

Étant donné la valeur très faible de K° et la partie précédente de l'exercice qui montre que la pluie dorée se forme à température ambiante, on pense que la dissolution du solide devrait être peu avancée. On va donc faire **l'hypothèse qu'on obtient une solution saturée**, c'est-à-dire qu'il reste du solide PbI_2 dans l'état final.

	PbI_2	=	Pb^{2+}	+	2I^-
État initial	$n_0 = 0,0100 \text{ mol}$		0		0
État final	$n_0 - \xi_f$		ξ_f		$2\xi_f$

Si on suppose que l'état final est un état d'équilibre, alors $\xi_f = \xi_{\text{éq}}$, que l'on détermine par application de la loi de l'équilibre chimique :

$$Q_{\text{éq}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2}{(c^\circ)^3} = K^{\circ}$$

$$\frac{\xi_{\text{éq}} (2\xi_{\text{éq}})^2}{V_f^3 (c^\circ)^3} = K^{\circ}$$

On trouve :

$$\xi_{\text{éq}} = \left(\sqrt[3]{\frac{K^{\circ}}{4}} \right) V_f c^\circ = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

On constate qu'on a bien : $\xi_{\text{éq}} < n_0$: par conséquent, **l'hypothèse d'atteinte de l'état d'équilibre avant la disparition totale du précipité est bien validée.**

Conclusion :

L'état final est une solution saturée de PbI_2 , contenant
 $[\text{Pb}^{2+}] = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V_f} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{I}^-] = \frac{2\xi_{\text{éq}}}{V_f} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 Il reste $n_0 - \xi_{\text{éq}} = 0,0094 \text{ mol}$ de solide PbI_2 .

II) Stockage océanique du dioxyde de carbone

1) Dans l'enceinte, la phase gazeuse occupe un volume : $V_g = V - V_e = 900 \text{ mL}$. L'énoncé fournit la pression partielle $p_{\text{CO}_2} = 36,5 \text{ Pa}$ du dioxyde de carbone dans l'air introduit, qui est la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans l'enceinte. On peut ainsi appliquer la loi des gaz parfaits pour calculer la quantité de matière n_0 initiale de $\text{CO}_{2(\text{g})}$:

$$p_{\text{CO}_2} V_g = n_0 RT$$

On en déduit :

$$n_0 = \frac{p_{\text{CO}_2} V_g}{RT} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

2) On exprime le quotient réactionnel de la réaction (R1) :

$$Q = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})}}{a_{\text{CO}_2(\text{g})} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}}$$

Pour une solution idéale et une phase gazeuse parfaite :

$$Q = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}] \cdot p^\circ}{p_{\text{CO}_2} \cdot c^\circ}$$

Dans l'état initial, on a $[\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}]_0 = 0$, par conséquent le quotient réactionnel vaut :

$$Q_0 = 0$$

Comme $Q_0 < K^\circ_1$, on en déduit **que la réaction (R1) va spontanément évoluer dans le sens direct**, c'est-à-dire que du dioxyde de carbone va se dissoudre dans l'eau (et s'hydrater, pour se retrouver sous forme H_2CO_3).

3) Le bilan de matière de la réaction (R1) est :

	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$
État initial	n_0	0
État d'avancement ξ	$n_0 - \xi$	ξ

Remarque : On n'indique pas l'eau dans ce tableau car c'est le solvant : elle est donc en très large excès et son activité reste égale à 1.

Le réactif limitant étant un gaz en mélange, il ne peut disparaître totalement. On sait que dans ce cas, l'état final est nécessairement un état d'équilibre : $\xi_f = \xi_{eq}$.

Pour trouver la valeur de ξ_{eq} , on applique donc la **loi de Guldberg et Waage** ($K^\circ_1 = Q_{eq}$) et on résout l'équation :

$$K^\circ_1 = Q_{eq} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}]_{eq} \cdot p^\circ}{p_{\text{CO}_{2,eq}} \cdot c^\circ} = \frac{\left(\frac{\xi_{eq}}{V_e}\right) \cdot p^\circ}{\left(\frac{(n_0 - \xi_{eq})RT}{V_g}\right) \cdot c^\circ} = \left(\frac{\xi_{eq}}{n_0 - \xi_{eq}}\right) \cdot \left(\frac{V_g p^\circ}{V_e RT c^\circ}\right)$$

$$\frac{\xi_{eq}}{n_0 - \xi_{eq}} = \frac{K^\circ_1 V_e RT c^\circ}{V_g p^\circ} = 0,0691$$

Attention aux unités ! Si on prend $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ alors V_e doit être exprimé en L ; si on prend $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ alors V_g doit être exprimé en m^3 .

On en déduit :

$$\xi_{eq} = \frac{0,0691 n_0}{1 + 0,0691} = 8,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

Finalement :

<p>L'état final est un état d'équilibre.</p> <p>La phase aqueuse contient : $[\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}] = \frac{\xi_{eq}}{V_e} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.</p> <p>La phase gazeuse contient : $p_{\text{CO}_2} = \frac{(n_0 - \xi_{eq})RT}{V_g} = 34,2 \text{ Pa}$.</p>

Autre méthode : en constatant avant de résoudre l'équation que la valeur de la constante d'équilibre paraissait faible devant 1 ($K^\circ_1 = 10^{-1,6} \approx 0,025$), on pouvait tenter **l'hypothèse d'une réaction peu avancée à l'équilibre**. Dans ce cas, on fait l'hypothèse que la quantité finale de CO_2 , et donc sa pression partielle, reste quasiment inchangée, soit $p_{\text{CO}_{2,eq}} \approx 36,5 \text{ Pa}$. Dans ce cas, la loi de Guldberg et Waage s'écrit simplement :

$$K^\circ_1 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}]_{(eq)}}{c^\circ \times 0,000365}$$

... dont on tire immédiatement $\left[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \right]_{(\text{eq})} \approx K_1^\circ \times 0,000365 \cdot c^\circ = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On a donc $\xi_{eq} \approx \left[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \right]_{(\text{eq})} \cdot V_e = 9,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$.

Il faut alors discuter la validité de l'hypothèse en comparant ξ_{eq} à n_0 : ici, on constate que ξ_{eq} représente environ 7% de n_0 ... c'est donc acceptable à condition de se contenter d'une précision du résultat de cet ordre de grandeur...

Si on veut un résultat plus précis, cette hypothèse ne convient pas et il faut réaliser la résolution précédente.

4) La pression dans l'enclume est, selon la loi de Dalton, la somme des pressions partielles de toutes les espèces présentes dans la phase gazeuse :

$$p = \sum_i p_i$$

Or initialement, $p_{\text{CO}_2} = 0,000365 \text{ bar} \ll p = 1,03 \text{ bar}$. Le dioxyde de carbone est un constituant très minoritaire de l'air. Sa contribution à la pression totale est totalement négligeable si le dernier chiffre significatif connu de celle-ci est celui des centièmes de bar.

Ainsi, comme p_{CO_2} ne peut que diminuer lors de la résolution (R1) et qu'aucun autre gaz ne réagit, on peut affirmer, même sans avoir résolu la question précédente, que p_{CO_2} restera négligeable dans l'état final, pour lequel on aura donc toujours $p = 1,03 \text{ bar}$.

5) Si on admet que la réaction (R1) est à l'équilibre entre les océans, modélisés par une solution aqueuse uniforme, et l'atmosphère, modélisée par un gaz tel que $p_{\text{CO}_2,eq} = 36,5 \text{ Pa}$, alors la loi de Guldberg et Waage donne immédiatement :

$$K_1^\circ = \frac{\left[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \right] \cdot p^\circ}{p_{\text{CO}_2} \cdot c^\circ}$$

La concentration d'équilibre dans les océans serait alors :

$$\left[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \right] = K_1^\circ \cdot \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} \right) \cdot c^\circ = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La réaction (R1) étant exothermique, on en déduit que **K_1° décroît quand la température augmente** (loi de Van't Hoff de la thermodynamique).

Par conséquent, si on part d'un état où $Q = K_1^\circ$ (état d'équilibre précédent) et que la température augmente sans que $\left[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \right]$ et p_{CO_2} ne changent, alors K_1° va baisser et on se retrouvera dans une situation où $Q > K_1^\circ$. D'après le critère d'évolution on en déduit que la réaction (R1) aura tendance à évoluer dans le sens indirect... c'est-à-dire que l'océan va relâcher du dioxyde de carbone dans l'atmosphère... Le réchauffement climatique a donc, selon ce critère, tendance à diminuer le stockage océanique du dioxyde de carbone par les océans.

Remarque : ceci suggère un effet de *rétroaction positive*. L'activité humaine introduit un relâchement de CO_2 dans l'atmosphère par combustion de combustibles fossiles, qui implique un réchauffement des températures du globe par effet de serre. Ce réchauffement a alors pour effet de diminuer la capacité de stockage de CO_2 par l'océan... ce qui amplifie le problème.

Ce raisonnement n'est en réalité qu'un aspect du problème et cette modélisation est beaucoup trop simpliste. Les océans ne sont en effet pas du tout une solution uniforme, la réaction (R1) est très lente à se réaliser et n'est pas en pratique à l'équilibre... De plus, le pH de l'océan est tel que la forme H_2CO_3 se transforme quasi-totalement en HCO_3^- ... voir la suite du problème pour cet aspect.

6) La réaction d'autoprotolyse de l'eau est une réaction toujours en situation d'équilibre dans une solution aqueuse. On peut donc lui appliquer la loi de Guldberg et Waage :

$$K_e = Q_{eq} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})} a_{\text{HO}^-(\text{aq})}}{a_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}} = \frac{\left[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \right] \cdot \left[\text{HO}^-(\text{aq}) \right]}{(c^\circ)^2}$$

Or dans une solution tampon, la concentration en ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ est constante et vaut :

$$[\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] = (10^{-\text{pH}}) \cdot c^\circ = 10^{-8,3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

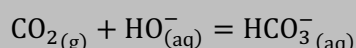
Par conséquent, la concentration en ions $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$ est constante également et vaut :

$$[\text{HO}_{(\text{aq})}^-] = \frac{K_e(c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+]} = \left(\frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}\right) c^\circ = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Dans une solution tampon de $\text{pH} = 8,3$ on a toujours $[\text{HO}_{(\text{aq})}^-] = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

7) Les réactions (R1) et (R2) étant **successives** et le produit $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ créé par (R1) étant **quasi-totalement consommé** par (R2), il est judicieux de modéliser la transformation par une seule réaction, dont l'équation s'obtient par combinaison linéaire de (R1) et (R2) faisant disparaître $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$.

Il s'agit ici de la simple somme des deux équations ((R) = (R1) + (R2)), qui donne :



Par la relation de combinaison des constantes d'équilibre, on en déduit :

$$K^\circ = K_1^\circ \cdot K_2^\circ = 10^{+6,0}$$

8) Le problème se pose de manière similaire à celui de la question 3, en raisonnant uniquement sur la réaction (R). Bilan de matière :

	CO _{2(g)}	HCO _{3(aq)} ⁻
État initial	n_0	0
État d'avancement ξ	$n_0 - \xi$	ξ

Remarque : On n'indique pas l'ion $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$ dans ce tableau car on a montré à la question 6 que dans la solution tampon, sa concentration était maintenue constante et égale à $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le réactif limitant étant un gaz en mélange, il ne peut disparaître totalement. On sait que dans ce cas, l'état final est nécessairement un état d'équilibre : $\xi_f = \xi_{eq}$.

Pour trouver la valeur de ξ_{eq} , on applique donc la **loi de Guldberg et Waage** ($K^\circ = Q_{eq}$) et on résout l'équation :

$$K^\circ = Q_{eq} = \frac{[\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-]_{eq} \cdot p^\circ}{p_{\text{CO}_{2,eq}} \cdot [\text{HO}_{(\text{aq})}^-]} = \frac{\left(\frac{\xi_{eq}}{V_e}\right) \cdot p^\circ}{\left(\frac{(n_0 - \xi_{eq})RT}{V_g}\right) \cdot [\text{HO}_{(\text{aq})}^-]} = \left(\frac{\xi_{eq}}{n_0 - \xi_{eq}}\right) \cdot \left(\frac{V_g p^\circ}{V_e RT [\text{HO}_{(\text{aq})}^-]}\right)$$

$$\frac{\xi_{eq}}{n_0 - \xi_{eq}} = \frac{K^\circ V_e RT [\text{HO}_{(\text{aq})}^-]}{V_g p^\circ} = 5,503$$

Attention aux unités ! Si on prend $[\text{HO}_{(\text{aq})}^-] = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ alors V_e doit être exprimé en L ; si on prend $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ alors V_g doit être exprimé en m³.

On en déduit :

$$\xi_{eq} = \frac{5,503 n_0}{1 + 5,503} = 1,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Finalement :

L'état final est un état d'équilibre.

La phase aqueuse contient : $\left[\text{HCO}_3^- \right]_{(\text{aq})} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{V_e} = 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La phase gazeuse contient : $p_{\text{CO}_2} = \frac{(n_0 - \xi_{\text{eq}})RT}{V_g} = 5,5 \text{ Pa}$.

Autre méthode : en constatant avant de résoudre l'équation que la valeur de la constante d'équilibre paraissait très grande devant 1 ($K^\circ = 10^{+6,0} \gg 1$), on pouvait tenter **l'hypothèse d'une réaction quasi-totale à l'équilibre**. Dans ce cas, on fait l'hypothèse que la quantité finale de $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ sera quasiment égale à $\xi_{\text{eq}} \approx \xi_{\text{max}} = n_0$, donc qu'on aura : $\left[\text{HCO}_3^- \right]_{(\text{aq})} \approx \frac{n_0}{V_e} = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans ce cas, la loi de Guldberg et Waage s'écrit :

$$K^\circ = \frac{(1,33 \cdot 10^{-4}) \cdot p^\circ}{p_{\text{CO}_2, \text{eq}} \cdot \left(\frac{[\text{HO}^-]_{(\text{aq})}}{c^\circ} \right)}$$

... on tire immédiatement $p_{\text{CO}_2, \text{eq}} \approx \frac{(1,33 \cdot 10^{-4}) \cdot p^\circ}{K^\circ \cdot (2,0 \cdot 10^{-6})} = 6,65 \text{ Pa}$.

Il faut alors discuter la validité de l'hypothèse en calculant la quantité résiduelle ϵ de $\text{CO}_2(\text{g})$ et en la comparant à la quantité initiale à n_0 .

Pour cela, on applique la loi des gaz parfait dans l'état final supposé. On aurait alors :

$$p_{\text{CO}_2, \text{eq}} = \frac{\epsilon RT}{V_g} = 6,65 \text{ Pa}$$

Donc :

$$\epsilon = \frac{p_{\text{CO}_2, \text{eq}} V_g}{RT} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

On constate que ϵ représente environ 15% de n_0 ... on ne peut pas vraiment dire que l'hypothèse est validée, à moins qu'on se contente d'une précision aussi faible.

9) L'acidification des océans signifie que la concentration en ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ est en augmentation. Par conséquent, comme l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau impose $K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] \cdot [\text{HO}^-_{(\text{aq})}]}{(c^\circ)^2}$, cela implique que la concentration des ions $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ est en diminution.

Ainsi, si on part d'un état d'équilibre où $K^\circ = Q = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{(\text{aq})} \cdot p^\circ}{p_{\text{CO}_2, \text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{(\text{aq})}}$ et qu'on diminue la concentration

$[\text{HO}^-]_{(\text{aq})}$ sans modifier $[\text{HCO}_3^-]_{(\text{aq})}$ ni $p_{\text{CO}_2, \text{eq}}$, alors Q va augmenter et on se retrouvera dans une situation où $Q > K^\circ$. D'après le critère d'évolution on en déduit que la réaction (R) aura tendance à évoluer dans le sens indirect... c'est-à-dire que l'océan va relâcher du dioxyde de carbone dans l'atmosphère... L'acidification des océans a donc aussi pour effet de diminuer le stockage océanique du dioxyde de carbone.