ÉQUILIBRE CHIMIQUE ET QUOTIENT DE RÉACTION

David Soissons

Objectif

Relier le caractère non total d'une transformation

à la présence, à l'état final du système, de tous les réactifs

et de tous les produits.

Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système. Déterminer un taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final et le relier au caractère total

ou non total de la transformation.

Terminale spécialité -Sciences physiques et chimiques

Constitution et transformation de la matière

Thème 3 • Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique.

Partie A • Prévoir le sens de l'évolution spontanée

d'un système chimique.

Notions et contenus Quotient de réaction Qr.

Système à l'équilibre chimique : constante d'équilibre K(T). Critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre

chimique.

Compétences mobilisées S'approprier APP

S'approprier APP Analyser ANA Raisonner RAI Réaliser REA

Valider VAL Communiquer COM

OBSERVER POUR COMPRENDRE!

Berthollet ne veut pour règle que l'observation; il se méfie des hypothèses et veut que l'expérience suive pas à pas la théorie pour la vérifier.

L'observation faite au lac de Natro et dans son laboratoire, l'a conduit à soutenir que la réaction chimique est un partage, mais surtout à rejeter l'idée de voir dans la réaction une sorte de conquête, de destruction d'une espèce chimique par une autre, comme dans cette théorie de l'affinité élective où il devait trouver quelque relent de scholastique. L'intuition était juste et la thermodynamique chimique d'aujourd'hui nous enseigne en effet qu'aucune réaction n'est « totale », mais finit toujours par



Bertholet (1748-1822) © Médiachimie

aboutir à un nouvel équilibre d'où aucun des constituants du mélange primitif n'est « totalement » exclu. Mais il faudra presque cent ans avant que ce nouveau chapitre de la chimie ne prenne forme.

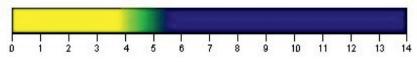
Comment décrire l'état d'équilibre d'un système siège d'une transformation chimique?

POUR BIEN DÉMARRER!

Choisir la ou les bonnes réponses :

Questions	Réponse A	Réponse B	Réponse C
L'avancement d'une réaction est défini par la relation :	$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$	$\tau = \frac{x_{max}}{x_f}$	$\tau = x_{max} - x_f$
2. Le taux d'avance- ment d'une réac- tion totale vaut :	τ = 0	τ<1	τ = 1
3. Le pH et $ [H_3O^+_{(aq)}] \text{ sont} $ liés par :	pH = - log $\frac{\left[H_3 O_{(aq)}^+\right]}{C^\circ}$	$pH = -\log \frac{C^{\circ}}{\left[H_3 O_{(aq)}^+\right]}$	$[H_3O_{(aq)}^+] = C^{\circ}x10^{-pH}$
4. Un acide est une espèce capable de :	céder un électron e	capter électron e	capter électron e ⁻
5. Le couple acido-basique de l'acide C ₆ H ₅ COOH est :	C ₆ H ₅ COOH/HO ⁻	C ₆ H ₅ COOH / C ₆ H ₅ COO ⁻	C ₆ H ₅ COO ⁻ / C ₆ H ₅ COOH
6. La réaction entre l'acide C ₆ H ₅ COOH et l'eau est symbolisée par :	$C_6H_5COOH(aq) + H_2O(I)$ \rightleftharpoons $C_6H_5COOH_2^+(aq) + HO^-(aq)$	$C_6H_5COOH(aq) + H_2O(l)$ \rightleftharpoons $C_6H_5COO^{-}(aq) + H_3O^{+}_{(aq)}$	$C_6H_5COOH(aq) + H_2O(l)$ \rightleftharpoons $C_6H_5COO^{-}(aq) + HO^{-}(aq)$

7. On ajoute du vert de bromocrésol, indicateur coloré, dans une solution de pH = 10



a) la solution est une solution :	acide.	basique.	neutre.
b) la solution sera :	jaune.	bleue.	verte.
8. La conductivité d'une solution est :	due à la présence d'ions.	donnée par la loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum \lambda_i \times [X]_i$	donnée par la loi de Beer-Lambert : $A = I \times \mathcal{E}_0 \times [X]$

Partie A : Quotient de réaction d'un système chimique

Une transformation chimique a lieu lorsque des espèces chimiques appelées réactifs peuvent réagir entre elles pour former d'autres espèces chimiques appelées produits.

Deux types de transformations sont possibles : les transformations totales et les transformations non totales.

Comment décrire l'état d'un système d'une transformation non totale?

Document 1 : Transformation totale ou non totale?

On a préparé au laboratoire une solution S_1 acide éthanoïque obtenue par dissolution de $n_1=1.0 \times 10^{-2}$ mol dans un volume d'eau V=100 mL

Matériel:

- conductimètre
- bécher de 50 mL
- éprouvette graduée de 100 mL

Protocole:

Mesurer la valeur de la conductivité d'un volume $V_1 = 40$ mL de la solution S_1 notée σ_1 .

<u>Données</u>: Conductivités molaires ioniques ioniques à 25 °C:

 $\lambda(H_3O^+) = 35.0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}; \lambda(CH_3COO^-) = 4.1 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}; \lambda(Na^+) = 5.0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

1	RAI/REA Réaliser le protocole du Document 1 puis relever la valeur de $\sigma_{_1}$.
2	ANA/RAI Écrire l'équation de la réaction ayant lieu entre l'acide éthanoïque et l'eau.
3	ANA/RAI/VAL Vérifier si la transformation est totale ou non totale en déterminant le taux d'avancement de la réaction.
4	ANA/RAI//VAL Déterminer la composition de l'état final du système.
5	VAL Déduire la composition à l'état final d'une telle transformation.

Document 2 : Quotient de réaction et constante d'équilibre

Une transformation non totale est une transformation qui peut avoir lieu dans les deux sens. On la modélise par une double flèche selon l'équation :

$$\alpha A(aq) + \beta B(aq) \rightleftharpoons \gamma C(aq) + \delta D(aq)$$

Dans un état donné du système, on définit le quotient de réaction Qr par l'expression :

$$Q_{r} = \frac{(a_{C})^{\gamma} (a_{D})^{\delta}}{(a_{A})^{\alpha} (a_{B})^{\beta}}$$

avec a_x activité de l'espèce chimique X, sans dimension donc sans unités.

Expressions des activités :

- si l'espèce est dissoute, $a_x = \frac{[X]}{C^\circ}$ avec $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ appelée concentration standard;
- si l'espèce est un solide pur ou le solvant, $a_x = 1$;
- si l'espèce est un gaz, $a_x = \frac{p_x}{p^\circ}$ avec $p^0 = 1$ bar, appelée pression standard.

L'état final d'une transformation non totale, dont la composition reste constante, est appelé état **d'équilibre chimique**. L'équilibre chimique est donc caractérisé par une constante **K** appelée **constante d'équilibre.** Dans cet état d'équilibre on a : $Q_{r,éq} = K$.

- 6 ANA/RAI Exprimer le quotient de réaction associé à la transformation chimique étudiée dans le Document 1.
- ANA/RAI/REA Donner la valeur de la constante d'équilibre K associée à l'état d'équilibre de cette transformation.

On se propose dans la suite du sujet de déterminer de quel(s) paramètre(s) dépend la valeur de la constante d'équilibre K.

Document 3 : Réaction de l'hydrogène sur l'oxyde de tungstène

Georges Chaudron (1891-1976) étudie l'action de l'hydrogène gazeux sur l'oxyde de tungstène $WO_{3(s)}$ qui conduit à la formation de d'eau à l'état gazeux et de tungstène solide.

Il mesure la constante d'équilibre K à différentes températures.

La masse de dioxyde de tungstène est toujours la même tandis que le volume d'hydrogène varie.

Il rassembla ses résultats dans un tableau de Chaudron donné ci-contre (figure 1).

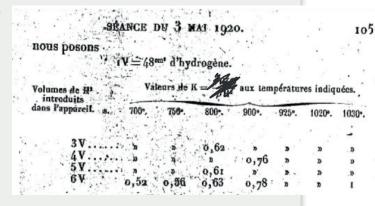


Figure 1 : Extrait des résultats des expériences de Chaudron

D'après Médiachimie

8 APP/ANA/RAI Écrire l'équation de la réaction étudiée dans le Document 3.	
9 ANA/RAI Exprimer le quotient de réaction associé à cette transformatichimique.	on
10 APP/ANA/RAI Préciser les paramètres étudiés dans l'expérience de Georges Chaudron.	
11 VAL En déduire de quel(s) paramètre(s) dépend la valeur de la constante d'équilibre.	
Document 4 : Influence de la composition initiale du système	
Un élève souhaite vérifier l'indépendance de K vis-à-vis de la composition is système, à une température donnée. Pour cela, il souhaite préparer une solution S_2 d'acide éthanoïque de concen soluté apporté $c_2 = 2.0 \times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$. Il dispose du matériel suivant : • pipettes jaugées de 5mL,10 mL • fioles ja 100 ml • un bécher de 50 mL • un conductimètre.	entration
12 RAI/REA Proposer puis mettre en œuvre un protocole expérimental per de répondre aux attentes de l'élève.	ermettant
13 RAI Vérifier l'invariance du quotient réactionnel à l'équilibre vis-à-vis composition initiale du système.	de la
Une transformation non totale est donc associée à une réaction chim lieu dans les deux sens et qui va toujours évoluer de façon à atteinde d'équilibre.	

Comment peut-on prévoir l'évolution spontanée d'un système chimique hors de

son état d'équilibre?

Partie B : Évolution spontanée d'un système chimique hors d'état d'équilibre

Document 5 : Perturbation d'un système chimique en équilibre

Matériels:

• balance électronique • pilulier • spatule • pipette graduée de 1 mL • éprouvette graduée de 100 mL • acide éthanoïque (99 %) • éthanoate de sodium solide • pH-mètre

Pictogrammes de sécurité:

• éthanoïque (99 %) :



• éthanoate de sodium solide :



Données - conductivités molaires ioniques à 25 °C:

$$\begin{split} &\lambda\left(H_{3}O^{+}\right)=35,0\ mS.m^{2}.mol^{-1}; \lambda\left(CH_{3}COO^{-}\right)=4,1\ mS.m^{2}.mol^{-1}; \lambda\left(Na^{+}\right)=5,0\ mS.m^{2}.mol^{-1}\\ &\rho_{acide\ \acute{e}thanoïque\ 99\%}=1,05\ g.mL^{-1}; M(CH_{3}COOH)=60,0\ g.mol^{-1}; M(CH_{3}COONa)=82,0\ g.mol^{-1} \end{split}$$

Protocole:

- Introduire dans 2 béchers de 50 mL un volume $V_1 = 40$ mL de la solution S_1 puis mesurer la valeur du pH noté pH.
- Dissoudre dans le bécher (1) un volume $V_2 = 0.5$ mL d'acide acétique à 99 %, puis dans le bécher (2) une masse m = 1.0 g d'éthanoate de sodium en agitant la solution.
- Mesurer les nouvelles valeurs du pH de chaque bécher notés pH₁ et pH₂.
- 14 APP/ANA Préciser les précautions particulières à prendre lors de cette manipulation.
- Mettre en œuvre le protocole du Document 5 puis relever les valeurs de pH, de pH, et de pH,.
- RAI/ANA Rappeler la composition du système dans la solution S₁ puis vérifier la valeur de pH.
- 17 REA/RAI/ANA Calculer la valeur des quotients de réaction à l'état initial Q_{r1,0} et Q_{r2,0} associés aux états initiaux du système dans les béchers (1) et (2).
- 18 RAI/VAL Rappeler en justifiant la valeur de la constante d'équilibre K associée à l'équilibre chimique de la réaction.

On dit qu'un équilibre chimique : $\alpha A(aq) + \beta B(aq) \rightleftharpoons \gamma C(aq) + \delta D(aq)$, caractérisé par une constante d'équilibre K, évolue :

- dans le sens direct lorsque la transformation a lieu dans le sens réactifs → produits : sens (1)
- dans le sens indirect lorsque la transformation a lieu dans le sens produits → réactifs : sens (2)

19	ANA/RAI/VAL Justifier le sens d'évolution de chaque système par analyse des valeurs des pH.
20	RAI/VAL/COM Expliquer en quelques lignes comment peut-on prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système hors d'état d'équilibre par comparaison de la valeur du quotient de réaction à l'état initial avec celle à l'équilibre chimique. Effectuer un schéma résumé.

De nombreux équilibres chimiques ont lieu dans la nature et sont responsables de son propre équilibre. Une perturbation de ces derniers peut provoquer des conséquences très graves sur l'environnement. L'augmentation du taux de dioxyde de carbone dans l'atmosphère en est un exemple.

Comment expliquer les conséquences d'une augmentation du taux de CO₂(g) sur l'environnement?

Document 6 : L'homme : un perturbateur de l'océan

L'océan absorbe de plus en plus le gaz CO_2 produit par l'activité humaine (transports, industrie, chauffage...), ce qui est à l'origine de nombreuses perturbations (voir figure 2 ci-contre).

Il existe un échange gazeux permanent entre l'atmosphère et les océans (mais aussi les lacs et les rivières). Une augmentation de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère rompt l'équilibre :

$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$$
 (équilibre 1)

Cependant le CO₂(aq) joue un rôle essentiel dans une succession d'équilibres existants dans les océans :

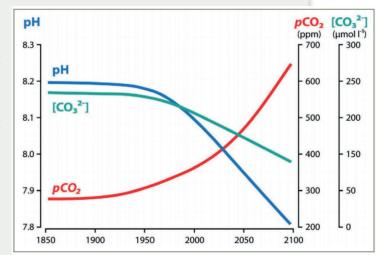


Figure 2

$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$
 (équilibre 2)
 $H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq)$ (équilibre 3)

D'après « Une chimie de la mer pour l'avenir de la Terre » www.mediachimie.org/sites/default/files/FC4-22-mer.pdf



Document 7 : Des organismes en danger

Les organismes calcifiés sont protégés par une coquille, une carapace ou un squelette en calcaire (aussi appelé carbonate de calcium), de formule CaCO₃ comme par exemple les crustacés, coquillages mais aussi certaines algues.

Ils utilisent les ions calciums Ca^{2+} et carbonates CO_3^{2-} pour créer leurs protections en calcaire.

Les organismes non calcifiés les plus sensibles aux modifications de leur environnement peuvent également être perturbés par la diminution du pH. Les conséquences sur l'ensemble des écosystèmes peuvent être très graves.

D'après « Une chimie de la mer pour l'avenir de la Terre »

Document 8 : Données

Couples acide/base : $HCO_3^-(aq)/CO_3^{2-}(aq)$; $H_3O^+(aq)/H_2O(l)$

Document 9 : Acidification des océans : le rôle du CO,



Voici le principe de l'expérience et, a fortiori, celui de l'acidification des océans. Vidéo de 1'01"

www.dailymotion.com/video/xhz7uy



app/ana/rai Relever les conséquences de l'augmentation du taux de ${\rm CO_2}$ atmosphérique sur le pH et la teneur en ions carbonates ${\rm CO_3^{2^-}}$ des océans.
APP/ANA/RAI/VAL/COM Visualiser la vidéo du Document 9 puis justifier en quoi l'expérience valide la réponse à la question précédente.
ANA/RAI Exprimer les quotients réactionnels de chaque équilibre évoqué dans le Document 6.
(RAI/VAL) Justifier alors qu'une augmentation de CO ₂ (g) dans l'air entraîne une acidification des océans.
ANA/RAI Établir, à l'aide des données du Document 8, l'équation de la réaction entre les ions carbonates $\mathrm{CO}_3^{2^-}$ et les ions oxoniums $\mathrm{H_3O^+}$, puis justifier la variation de la teneur en ions carbonates $\mathrm{CO}_3^{2^-}$ évoquée à la question 19.
APP/REA Écrire l'équation de la réaction liée à la transformation chimique de formation du calcaire à l'origine des coquilles des organismes calcifiés.
27 ANA/RAI Exprimer le quotient réactionnel associé à cet équilibre chimique.
RAIVAL Justifier alors qu'une augmentation de CO ₂ (g) dans l'air peut être dangereuse pour l'écosystème.

POUR BIEN DÉMARRER!

1 : A; 2 : C; 3 : A et C; 4 : C; 5 : B; 6 : B; 7a) : B; 7b) : B; 8 : A et B.

Partie A : Quotient de réaction d'un système chimique

- **1.** On mesure $\sigma_1 = 5{,}10 \times 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$
- **2.** $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O(I) \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$
- 3. Déterminons la valeur du taux d'avancement : de la réaction : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$ Seuls les ions $CH_3COO^-_{(aq)}$ et $H_3O^+_{(aq)}$ conduisent le courant, donc d'après la loi de Kohlrausch :
- $\sigma = \sum \lambda_{i} \times [X]_{i}$ $= \lambda (CH_{3}COO^{-}) \times [CH_{3}COO^{-}] + \lambda (H_{3}O^{+}) \times [H_{3}O^{+}]$
- $$\begin{split} \bullet \text{ Calcul de } x_{_{f}} : \text{ d'après l'équation à l'état final,} \\ n(\text{H}_{_{3}}\text{O}^{+})_{_{f}} = n(\text{CH}_{_{3}}\text{COO}^{-})_{_{f}} = x_{_{f}} \end{split} \\ \text{Alors } \sigma_{_{1}} = \lambda \left(\text{CH}_{_{3}}\text{COO}^{-}\right) \times \frac{x_{_{f}}}{V_{_{1}}} + \lambda \left(\text{H}_{_{3}}\text{O}^{+}\right) \times \frac{x_{_{f}}}{V_{_{1}}} \end{split}$$

soit $x_f = \frac{V_1 \times \sigma_1}{\lambda (CH_3COO^-) + \lambda (H_3O^+)} = 5.2 \times 10^{-5} \text{ mol}$ (attention V en m³).

 \bullet Calcul de $\mathbf{x}_{\text{\tiny max}}$: Si la réaction est totale et comme l'eau est le solvant (en excès) on a :

$$\begin{split} \mathbf{X}_{\text{max}} &= \mathbf{n} \; (\text{CH}_{3}\text{COOH(aq)})_{i} = [\text{CH}_{3}\text{COOH(aq)}]_{i} \times \mathbf{V}_{1} \\ &= \frac{n_{1}}{v} \times \mathbf{V}_{1} = 4.0 \times 10^{-3} \; \text{mol.} \end{split}$$

Alors $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = 0.013 << 1$: la réaction n'est pas totale.

- **4.** On a à l'état final : $n (H_3O^+)_f = n (CH_3COO^-)_f = x_f = 5.2 \times 10^{-5} \text{ mol}$ Et $n (CH_3COOH(aq))_f = 4.0 \times 10^{-3} - 5.2 \times 10^{-5}$ $\approx 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
- **5.** À l'état final d'une transformation non totale tous les produits et réactifs coexistent.
- **6.** L'eau étant le solvant et les réactifs et produits étant des espèces dissoutes on a :

$$Q_{r} = \frac{\left[\text{CH}_{3}\text{COO}^{-}(\text{aq})\right]^{1}\left[\text{H}_{3}\text{O}^{+}(\text{aq})\right]^{1}}{\left[\text{CH}_{3}\text{COOH}(\text{aq})\right]^{1}\boldsymbol{x}\boldsymbol{\mathcal{C}}^{o}}$$

7. On a $K = Q_{r,\acute{e}q}$ et d'après la question 4 on a

$$K = \frac{\frac{\text{nCH}_3\text{COO}^-\text{f}}{\text{V}_1} \times \frac{\text{nH}_3\text{O}^+\text{f}}{\text{V}_1}}{\frac{\text{nCH}_3\text{COOH}f}{\text{V}_1} \times C^\circ} = \frac{\text{n}_{\text{CH}_3\text{COO}^-\text{f}} \times \text{n}_{\text{H}_3\text{O}^+\text{f}}}{\text{V}_1 \times \text{n}_{\text{CH}_3\text{COOH}f} \times C^\circ}$$

$$K = \frac{5.2 \times 10^{-5} \times 5.2 \times 10^{-5}}{40 \times 10^{-3} \times 4.0 \times 10^{-3} \times 1} = 1.7 \times 10^{-5}$$

8.
$$WO_{3(s)} + 3 H_2(g) \implies 3 H_2O(g) + W(s)$$

- **9.** $Q_r = \frac{(P_{H_20})^3 x 1}{1x (P_{H_2})^3}$
- 10. Le volume de dihydrogène et la température.
- **11.** D'après la figure 1, on observe que pour une température donnée (T = 800°), la valeur de K reste constante (K = 0,62). Et pour un volume de réactif donné (6V), K varie avec la température. On déduit que la valeur de la constante d'équilibre ne dépend que de la température et pas de l'état initial du système.
- **12.** 1" étape : diluer 50 x la solution S_1 avec pipette jaugée de 2 mL et fiole jaugée de 100 mL. 2° étape : mesurer la conductivité d'un volume $V_1 = 40$ mL de la solution S_2 et calculer le valeur de $(Q_{r,6})$ ' et conclure.
- **13.** On mesure une conductivité $\sigma_2 = 6.9 \times 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$. D'après la question 3, on a $x_F = 7.1 \times 10^{-6} \text{ mol}$

On a à l'état final : n $(H_3O^+)_f = n(CH_3COO^-)_f$ = $x_f = 7.1 \times 10^{-6}$ mol

Et n (CH₃COOH(aq))_f = $c_2 \times V - 7.1 \times 10^{-6}$ $\approx 8.0 \times 10^{-5} - 7.1 \times 10^{-6}$ = 7.3 x 10⁻⁵ mol.

Or
$$(Q_{r,éq})' = K' = \frac{n_{CH_3C00^{-}f}x n_{H_30^{+}f}}{V_1x n_{CH_3C00Hf}xC^{\circ}}$$

= $\frac{7.1x10^{-6}x 7.1x 10^{-6}}{40x10^{-3}x 7.3x 10^{-5}x1} = 1.7 \times 10^{-5}$

On observe que K' = K (question 7). Ce qui montre bien l'invariance du quotient réactionnel vis-à-vis de la composition initiale du système.

Partie B : Évolution spontanée d'un système chimique hors d'état d'équilibre

- **14.** Vu les pictogrammes de sécurité : blouse, lunettes, gants, éloigné d'une flamme, d'une étincelle...
- **15.** On mesure pH = 2,90; pH₁ = 2,60 et pH₂ = 3,75
- **16.** Question 4 : n $(H_3O^+)_{S1} = n(CH_3COO^-)_{S1} = 5.2 \times 10^{-5}$ mol et $n(CH_3COOH)_{S1} = 4.0 \times 10^{-3}$ mol.

Alors
$$[H_3O^+] = \frac{n(H_3O^+)}{V_1}$$

et pH_{S1} = -log($\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}$) = -log ($\frac{n(H_3O^+)}{V_1c^\circ}$)
= -log ($\frac{5.2 \times 10^{-5}}{40 \times 10^{-3} \times 1}$) = 2,89.

On retrouve bien la valeur mesurée.

17. Bécher (1) à l'état initial :

- $n_{0,CH_3COOH,(1)} = n_{CH_3COOH \ sol \ S1} + n_{CH_3COOH \ acide \ ac\'etique \ 99\%}$ $= n_{CH_3COOH \ sol \ S1} + \frac{0.99 \times \rho_{acid \ \'etha} \times V_2}{M(acide \ \'ethano \ \~que)}$

$$n_{0,CH_3COOH,(1)} = 4.0 \times 10^{-3} + \frac{0.99 \times 1.05 \times 0.5}{60.0}$$

= 1.3 × 10⁻² mol

et
$$[CH_3COOH]_{0,(1)} = \frac{n_{0,CH_3COOH,(1)}}{V_1}$$

= $\frac{1,2x \cdot 10^{-2}}{40x \cdot 10^{-3}} = 3,2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

-
$$n_{0,CH_3COO^-,(1)} = n_{0,H_3O^+,(1)} = 5.2 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

 $\operatorname{donc} \left[\operatorname{H_3O}^+ \right]_{0,(1)} = \left[\operatorname{CH_3COO}^- \right]_{0,(1)} = 1.3 \times 10^{-3} \cdot \operatorname{mol.L^{-1}}$

Alors
$$\mathbf{Q}_{\text{r1,0}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{0,(1)}[\text{H}_3\text{O}^+]_{0,(1)}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{0,(1)}\mathbf{X}\mathbf{C}^\circ} = \mathbf{5,3} \times \mathbf{10}^{-6} \text{ mol.L-1}.$$

Bécher (2) à l'état initial:

- $[CH_3COOH, (2)]_0 = c_2 = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ (avec $V_{\text{tot}} \approx V_1$)
- $n_{0,H_3O^+,(2)}$ = 5,2 x 10⁻⁵ mol donc [H₃O⁺]_{0,(1)}= 1,3 x 10⁻³. mol.L⁻¹
- $n_{0,CH_3COO^-,(2)} = n_{CH_3COO^- sol S1} + n_{CH_3COONa ajout\acute{e}}$ (avec $n_{CH_3COO^- ajout\acute{e}} = n_{CH_3COONa ajout\acute{e}}$)

=
$$n_{CH_3COO^- sol S1}$$
 + $\frac{m_{CH_3COONa \, ajout6}}{M_{CH_3COONa}}$ = 5,2 x 10⁻⁵ + $\frac{1,0}{82,0}$ = 1,22 x 10⁻² mol

et
$$[CH_3COO^-]_{0,(2)}$$
= 3,1 x 10⁻¹ mol.L⁻¹

Alors
$$Q_{r2,0} = \frac{[CH_3COO^-]_{0(2)}[H_3O^+]_{0(2)}}{[CH_3COOH]_{0(2)}XC^\circ} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

- 18. On a travaillé à T constante donc K = 1,7 x 10⁻⁵.
- **19.** Système 1 : on mesure pH₁ < pH donc le système a évolué dans le sens de formation de [H₃O⁺]. Donc évolution dans le sens direct.

<u>Système 2</u>: on mesure pH2 > pH donc le système a évolué dans le sens de consommation de [H₃O⁺]. Donc évolution dans le sens indirect.

- **20.** Pour le système 1 on a $Q_{r1,0} < K$ et pour le système 2 $Q_{r2,0} > K$ vue la question 19 on peut généraliser le lien entre sens d'évolution spontanée d'un système hors d'état d"équilibre et la valeur $Q_{r,0}$. Un système évolution toujours de façon a atteindre son état d'équilibre alors :
- Si Q_{r0} < K : évolution dans le sens direct;
- Si $Q_{r,0} > K$: évolution dans le sens indirect;

Schéma résumé:

- **21.** L'analyse de la figure 2 entraine une diminution du pH et de la teneur en ions carbonates ${\rm CO_3^{2-}}$ des océans.
- **22.** On observe qu'après dissolution de CO₂ dans l'eau de mer celle-ci voit son pH diminuer, observable par le changement de couleur de l'indicateur coloré.

23. Équilibre 1 :
$$Q_{r,1} = \frac{[CO_2(aq)]x p^{\circ}}{C^{\circ}x p_{CO_2}}$$

Équilibre 2 :
$$Q_{r,2} = \frac{[H_2CO_3(aq)]}{[CO_2(aq)] \times 1}$$

Équilibre 3 :
$$Q_{r,3} = \frac{[HCO_3^-(aq)]x[H_3O^+(aq)]}{[H_2CO_3(aq)]x1}$$

- **24.** Si $CO_2(g)$ augmente alors augmente donc l'équilibre 1 va évoluer dans le sens direct car $Q_{r,1}$ deviendra $< K_1$. $[CO_2(aq)]$ va donc augmenter. Avec le même raisonnement, l'équilibre 2 évolue dans le sens direct $(Q_{r,2} < K_2)$ donc de formation de $[H_2CO_3(aq)]$. Pour finir l'équilibre 3 va aussi évoluer dans le sens direct $(Q_{r,3} < K_3)$ dans le sens de formation de $[H_3O^+(aq)]$. Alors le pH va diminuer.
- **25.** $CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \implies HCO_3^-(aq) + H_2O(l)$ Si $[H_3O^+(aq)]$ augmente alors le quotient de réaction de cet équilibre va diminuer. Le système va donc évoluer dans le sens direct, donc diminution de la teneur en ions carbonates.

26.
$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

27.
$$Q_{r,4} = \frac{[Ca^{2+}(aq)]x[CO_3^{2-}(aq)]}{1}$$

28. On a vu qu'une augmentation de la teneur en $CO_{2(q)}$ entraine une diminution de $CO_3^{2-}(aq)$.

Donc le quotient Q_{r4} va diminuer et $Q_{r4} < Q_{réq.4} = K_4$.

L'équilibre va donc évoluer dans le sens direct, celui de la consommation de CaCO₃(s).

La coquille des organismes calcifiés va se consommer.

L'organisme devient vulnérable, passera du temps à reformer sa coquille, se reproduira moins...

La plupart des organismes non calcifiés sont très sensibles au pH et l'augmentation du pH des océans peut donc les détruire.