

Exercice 7 :**Chimie et spéléologie**

(Bac Liban 2006)

Dans le cadre d'un projet pluridisciplinaire sur le thème de la spéléologie, des élèves de terminale doivent faire l'exploration d'une grotte où ils risquent de rencontrer des nappes de dioxyde de carbone CO_2 . A teneur élevée, ce gaz peut entraîner des évanouissements et même la mort. Le dioxyde de carbone est formé par action des eaux de ruissellement acides sur le carbonate de calcium CaCO_3 présent dans les roches calcaires.

Le professeur de Chimie leur propose d'étudier cette réaction.

Données :

- ♦ température du laboratoire au moment de l'expérience : 25°C soit $T = 298\text{ K}$.
- ♦ pression atmosphérique : $P_{\text{atm}} = 1,020 \times 10^5\text{ Pa}$
- ♦ loi des gaz parfaits : $P V = n R T$
- ♦ constante des gaz parfaits : $R = 8,31\text{ S.I.}$
- ♦ masses molaires atomiques, en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Ca}) = 40$
- ♦ densité d'un gaz par rapport à l'air : $d = \frac{M}{29}$ où M est la masse molaire du gaz.

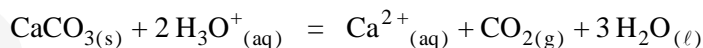
Dans un ballon, on réalise la réaction entre le carbonate de calcium CaCO_3 et l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$). Le dioxyde de carbone formé est recueilli, par déplacement d'eau, dans une éprouvette graduée.

Un élève verse dans le ballon un volume $V_s = 100\text{ mL}$ d'acide chlorhydrique à $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A la date $t = 0\text{ s}$, il introduit rapidement dans le ballon $2,0\text{ g}$ de carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ tandis qu'un camarade déclenche un chronomètre. Les élèves relèvent les valeurs du volume V_{CO_2} de dioxyde de carbone dégagé en fonction du temps. Elles sont reportées dans le tableau ci-dessous. La pression du gaz est égale à la pression atmosphérique.

t (s)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220
V_{CO_2} (mL)	0	29	49	63	72	79	84	89	93	97	100	103
t (s)	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440	
V_{CO_2} (mL)	106	109	111	113	115	117	118	119	120	120	121	

La réaction chimique étudiée peut être modélisée par l'équation :



1. Calculer la densité par rapport à l'air du dioxyde de carbone $\text{CO}_{2(\text{g})}$.

Dans quelles parties de la grotte ce gaz est-il susceptible de s'accumuler ?

2. Déterminer les quantités de matières initiales de chacun des réactifs.

3. Dresser le tableau d'avancement de la réaction. En déduire la valeur x_{max} de l'avancement maximum. Quel est le réactif limitant ?

4. a) Exprimer l'avancement x de la réaction à une date t en fonction de V_{CO_2} , T , P_{atm} et R . Calculer sa valeur numérique à la date $t = 20$ s.

b) Calculer le volume maximum de gaz susceptible d'être recueilli dans les conditions de l'expérience. La transformation est-elle totale ?

5. Les élèves ont calculé les valeurs de l'avancement x et reporté les résultats sur le graphe donné en annexe (à rendre avec la copie).

a) Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction en fonction de l'avancement x et du volume V_s de solution. Comment varie la vitesse volumique au cours du temps ?

Justifier à l'aide du graphe.

b) Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Déterminer graphiquement sa valeur sur l'annexe.

6. La température de la grotte qui doit être explorée par les élèves est inférieure à 25°C .

a) Quelle est l'effet de cet abaissement de température sur la vitesse volumique de réaction à la date $t = 0$ s ?

b) Tracer, sur l'annexe, l'allure de l'évolution de l'avancement en fonction du temps dans ce cas.

7. La réaction précédente peut être suivie en mesurant la conductivité σ de la solution en fonction du temps.

a) Faire l'inventaire des ions présents dans la solution.

Quel est l'ion spectateur dont la concentration ne varie pas ?

b) On observe expérimentalement une diminution de la conductivité. Justifier sans calcul ce résultat connaissant les valeurs des conductivités molaires des ions à 25°C :

$$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} ; \lambda(\text{Ca}^{2+}) = 12,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} ; \lambda(\text{Cl}^-) = 7,5 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

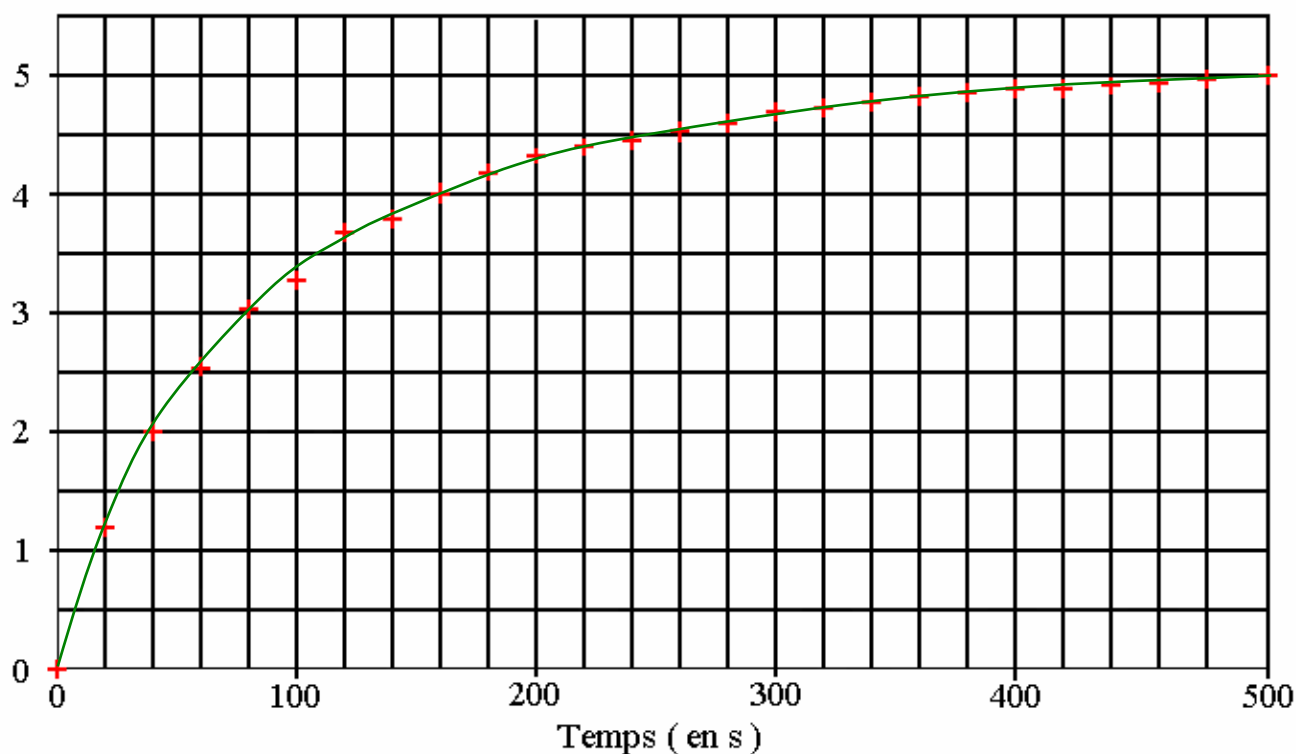
c) Calculer la conductivité de la solution à l'instant de date $t = 0$ s.

d) Montrer que la conductivité est reliée à l'avancement x par la relation : $\sigma = 4,25 - 580 x$

e) Calculer la conductivité de la solution pour la valeur maximale de l'avancement.

Annexe à rendre avec la copie

x (en 10^{-3} mol)



Corrigé (exercice 7)

1. Dans la relation fournie, la masse molaire du gaz doit être exprimée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$d = \frac{44}{29} \cong 1,5$$

$d > 1$; le dioxyde de carbone est donc plus dense que l'air et s'accumule dans les parties basses de la grotte.

2.

• On désigne par n_1 la quantité initiale d'ions oxonium dans le ballon : $n_1 = 0,1 \text{ mol} / \text{L} \times 0,1 \text{ L}$

soit : $n_1 = 10^{-2} \text{ mol}$

• On désigne par n_2 la quantité initiale de carbonate de calcium introduite dans le ballon :

$$n_2 = \frac{2,0 \text{ g}}{\underbrace{M(\text{CaCO}_3)}_{100 \text{ g/mol}}} \cong 2 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

3. Tableau d'avancement

Equation chimique		$\text{CaCO}_{3(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} = \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_{2(g)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$				
Etat du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière (mol)				
Etat initial	0	$n_2 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$n_1 = 10^{-2} \text{ mol}$	0	0	excès
Etat en cours de transformation	x	$n_2 - x$	$n_1 - 2x$	x	x	excès
Etat final si la réaction est totale	x_{max}	$n_2 - x_{\text{max}}$	$n_1 - 2x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}	excès

L'avancement maximal peut être obtenu, théoriquement, pour les deux situations suivantes :

■ Le réactif limitant est le carbonate de calcium et $n_2 - x_{\text{max}} = 0$; $x_{\text{max}} = n_2 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}$

■ Le réactif limitant est l'ion oxonium et $n_1 - 2x_{\text{max}} = 0$; $x_{\text{max}} = \frac{n_1}{2} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

La seconde possibilité, qui donne l'avancement maximal le plus faible, est la seule qui convient.

L'ion oxonium est le réactif limitant.

4. a) Le volume molaire V_m , dans les conditions de l'expérience, s'écrit : $V_m = \frac{R T}{P_{\text{atm}}}$

On a, alors : $x = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_m} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{R T} P_{\text{atm}}$

Application numérique : A $t = 20 \text{ s}$ A.N. : $x \cong 1,20 \text{ mmol}$

b) $V_{\text{CO}_2, \text{max}} = \frac{x_{\text{max}} R T}{P_{\text{atm}}}$ soit : A.N. : $V_{\text{CO}_2, \text{max}} \cong 121 \text{ mL}$

Le tableau de valeurs dressé par les élèves indique que ce volume est effectivement recueilli à $t = 440$ s ; la réaction, bien que lente, est totale.

5. a) On note v la vitesse volumique de la réaction. La quantité d'ions calcium qui apparaît, dans le milieu réactionnel de volume V_s est désignée par x .

On a donc :
$$v = \frac{1}{V_s} \frac{dx}{dt}$$

V_s est une constante de sorte que v évolue proportionnellement à $\frac{dx}{dt}$.

$\frac{dx}{dt}$ représente la pente de la tangente à la courbe $x = f(t)$; cette pente, très forte au début, diminue et s'annule pratiquement lorsque la réaction se termine.

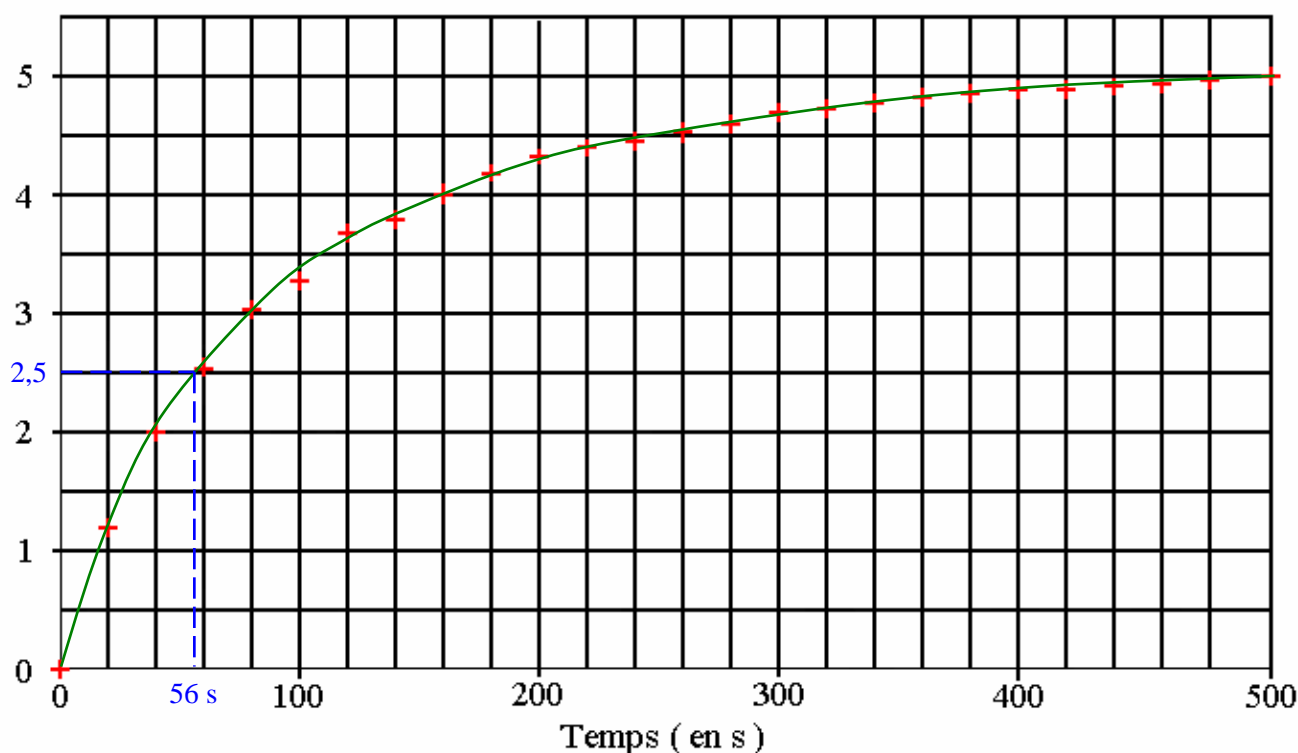
b) Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que la quantité de réactif *limitant* soit divisée par 2.

Ici, le réactif limitant est l'ion oxonium ; la quantité initiale de ce réactif est n_1 ; à l'instant $t_{1/2}$, on a :

$$x_{1/2} = \frac{x_{\max}}{2} = \frac{n_1}{4} \text{ soit : } x_{1/2} = 2,5 \text{ mmol}$$

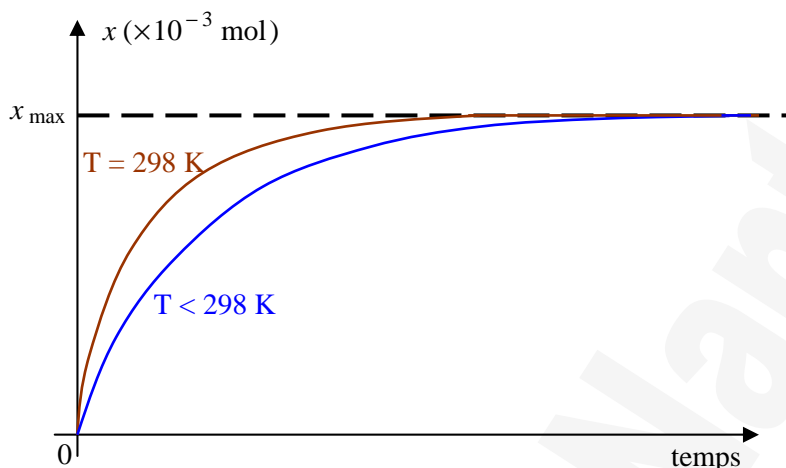
Une étude graphique s'impose pour déterminer le temps de demi-réaction : $t_{1/2} \cong 56$ s

x (en 10^{-3} mol)



6. a) La température est un facteur cinétique de la réaction. Si la température diminue, la vitesse de la réaction diminue. L'état final n'est pas modifié ; il faut seulement plus de temps pour l'atteindre si la température chute.

C'est ce qui est illustré par le graphe ci-dessous.



7. a) Les ions présents en solution sont les ions oxonium (en cours de transformation), les ions calcium (mais pas dans l'état initial) et les ions chlorure qui sont « spectateurs ». La concentration de ces derniers ne varie pas (le volume du milieu réactionnel étant supposé invariable)

b) Globalement, les ions oxonium sont « remplacés » par des ions calcium, pour ce qui concerne la conductivité du milieu. La quantité des nouveaux arrivants est moindre et leur conductivité molaire ionique plus faible que ceux qui disparaissent ; il est donc logique d'avoir une baisse sensible de la conductivité du milieu.

c) A $t = 0$ s, on désigne par σ_0 la conductivité du milieu et on indice les concentrations avec « 0 ».

$$\sigma_0 \cong \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{H}_3\text{O}^+]_0 + \lambda(\text{Cl}^-) [\text{Cl}^-]_0 \quad ([\text{Ca}^{2+}]_0 = 0 \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = [\text{Cl}^-]_0 = \frac{n_1}{V_s})$$

Remarque : Compte tenu de l'acidité du milieu, il est raisonnable de négliger la contribution des ions hydroxyde à la conductivité du milieu.

$$\sigma_0 \cong \frac{n_1}{V_s} \{ \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-) \}$$

$$\text{A.N.: } \sigma_0 \cong 4,70 \text{ mS.m}^{-1}$$

d) A un instant t quelconque, on a :

$$\sigma \cong \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{Cl}^-) [\text{Cl}^-] + \lambda(\text{Ca}^{2+}) [\text{Ca}^{2+}]$$

Le tableau d'avancement nous permet d'exprimer les différentes concentrations en cours de transformation :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{x}{V_s} ; [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_1 - 2x}{V_s} ; [\text{Cl}^-] = \frac{n_1}{V_s}$$

$$\text{soit : } \sigma \cong \frac{1}{V_s} \left(\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) (n_1 - 2x) + \lambda(\text{Cl}^-) n_1 + \lambda(\text{Ca}^{2+}) x \right)$$

$$\text{puis : } \sigma (\text{mS.m}^{-1}) \cong 10 \left(35 (n_1 - 2x) + 7,5 n_1 + 12 x \right)$$

$$\text{et, enfin : } \sigma (\text{mS.m}^{-1}) \cong 4,25 - 580 \frac{x}{\text{en mol}}$$

e) La conductivité minimale σ_{\min} est atteinte pour l'avancement maximal :

$$\sigma_{\min} = 4,25 - 580 x_{\max}$$

$$\text{A.N.: } \sigma_{\min} \cong 1,35 \text{ mS.m}^{-1}$$