

Liban 2004 Exercice 1 Chimie et spéléologie (6,5 points) Calculatrice autorisée

1) $d = \frac{M_{CO_2}}{29} = \frac{44}{29} = 1,5$ Le gaz est plus dense que l'air, il est susceptible de s'accumuler dans les parties inférieures de la grotte.

2) quantité de matière d'ions oxonium : $n = C \cdot V_S = 0,100 \times 0,1 = 1 \cdot 10^{-2}$ mol

quantité de matière de carbonate de calcium : $n = \frac{m}{M_{CaCO_3}} = \frac{2,0}{100} = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol

3) équation chimique		CaCO ₃ (s) + 2 H ₃ O ⁺ (aq) = Ca ²⁺ (aq) + CO ₂ (g) + 3 H ₂ O(l)				
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
Etat initial	x _i = 0	2,0 · 10 ⁻²	1 · 10 ⁻²	0	0	Beaucoup
En cours de transformation	x	2,0 · 10 ⁻² - x	1 · 10 ⁻² - 2x	x	x	Beaucoup
Etat final (si totale)	x _{max}	2,0 · 10 ⁻² - x _{max}	1 · 10 ⁻² - 2x _{max}	x _{max}	x _{max}	Beaucoup

Si CaCO₃ est le réactif limitant alors $2,0 \cdot 10^{-2} - x_{max} = 0$ donc $x_{max} = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol

Si H₃O⁺ est le réactif limitant alors $1 \cdot 10^{-2} - 2x_{max} = 0$ donc $x_{max} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol

Le réactif limitant est l'ion oxonium car il conduit à l'avancement maximal le plus faible, on a $x_{max} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol.

4)a) D'après l'équation chimique le seul gaz dégagé est le dioxyde de carbone et on a n_{CO_2} formée = x.

D'après la loi des gaz parfaits : $P_{atm} \cdot V_{CO_2} = n_{CO_2} \cdot R \cdot T$

$$P_{atm} \cdot V_{CO_2} = x \cdot R \cdot T$$

$$x = \frac{P_{atm} \cdot V_{CO_2}}{R \cdot T}$$

à la date t = 20 s, on a $V_{CO_2} = 29$ mL soit $29 \cdot 10^{-6}$ m³

$$x = \frac{1,020 \cdot 10^5 \times 29 \cdot 10^{-6}}{8,31 \times 298} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

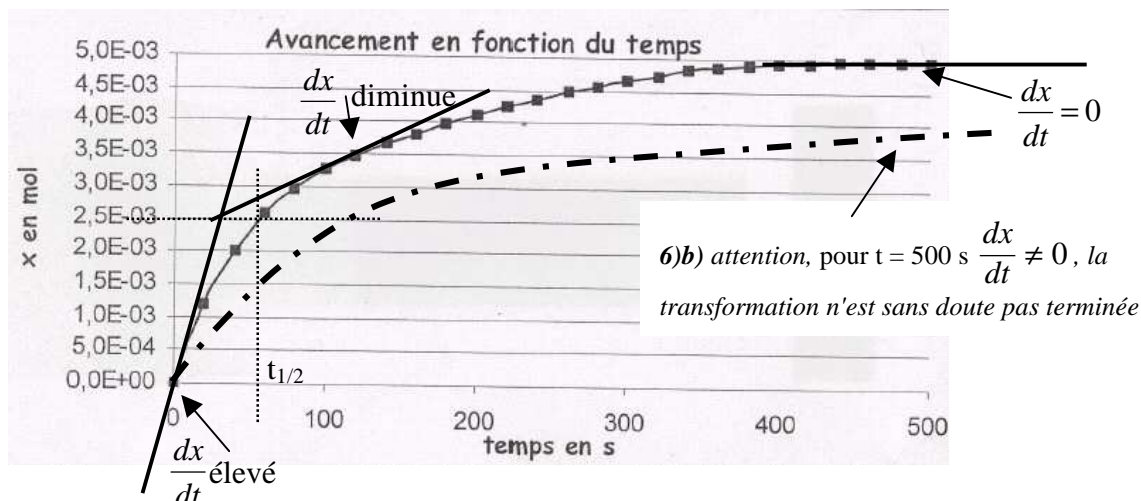
b) $V_{CO_2 \text{ max}} = \frac{x_{max} \cdot R \cdot T}{P_{atm}} = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ soit $V_{CO_2 \text{ max}} = 121 \text{ mL}$

On constate que $V_{CO_2 \text{ max}} = V_{CO_2 \text{ final}}$ (à t = 440 s) donc $x_{final} = x_{max}$. La transformation est totale.

5)a) $v = \frac{1}{V_S} \cdot \frac{dx}{dt}$

$\frac{dx}{dt}$ est égal au coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative x(t).

Ce coefficient directeur diminue au cours du temps, donc la vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps.



5)b) Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement x est égal à la moitié de sa valeur finale. $x(t_{1/2}) = \frac{x_{final}}{2}$. On obtient $t_{1/2} = 54$ s (voir graphique précédent)

6)a) Si la température diminue alors la vitesse volumique de réaction à $t = 0$ s est plus faible.

b) La valeur de l'avancement final n'est pas modifiée simplement il faut plus de temps (+ de 440s) pour l'atteindre. Voir graphique.

7) a) ions présents : H_3O^+ , Cl^- et Ca^{2+}

L'ion Cl^- est spectateur, sa concentration ne varie pas.

$$7) b) \sigma = \lambda(H_3O^+).[H_3O^+(aq)] + \lambda(Cl^-).[Cl^-_{(aq)}] + \lambda(Ca^{2+}).[Ca^{2+}_{(aq)}]$$

D'après l'équation chimique, on constate qu'il disparaît deux ions oxonium lorsqu'il se forme un ion calcium. De plus les ions oxonium possèdent une conductivité molaire ionique supérieure à celle des ions calcium. Donc σ diminue.

7) c) A l'instant initial, date $t = 0$ s, il n'y a pas encore d'ions calcium en solution.

$$\sigma_{ini} = \lambda(H_3O^+).[H_3O^+(aq)] + \lambda(Cl^-).[Cl^-_{(aq)}]$$

$$\text{De plus } C = [H_3O^+_{(aq)}]_{ini} = [Cl^-_{(aq)}]$$

$$\sigma_{ini} = [\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-)] \times C$$

$$\sigma_{ini} = [35,0 \cdot 10^{-3} + 7,5 \cdot 10^{-3}] \times 0,1 \cdot 10^3$$

attention concentration à exprimer en $mol \cdot m^{-3}$

$$\sigma_{ini} = \mathbf{4,25 \text{ S} \cdot \mathbf{m}^{-1}}$$

$$7) d) \sigma = \lambda(H_3O^+).[H_3O^+(aq)] + \lambda(Cl^-).[Cl^-_{(aq)}] + \lambda(Ca^{2+}).[Ca^{2+}_{(aq)}]$$

$$\sigma = \lambda(H_3O^+). \frac{C \cdot V_s - 2x}{V_s} + \lambda(Cl^-).C + \lambda(Ca^{2+}). \frac{x}{V_s}$$

$$\sigma = \lambda(H_3O^+).C - \frac{2x\lambda(H_3O^+)}{V_s} + \lambda(Cl^-).C + \lambda(Ca^{2+}). \frac{x}{V_s}$$

$$\sigma = [\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-)].C + \frac{x}{V_s} [-2 \cdot \lambda(H_3O^+) + \lambda(Ca^{2+})]$$

$$\sigma = \sigma_{ini} + \frac{x}{V_s} [-2 \cdot \lambda(H_3O^+) + \lambda(Ca^{2+})]$$

$$\sigma = 4,25 + \frac{x}{0,100 \cdot 10^{-3}} (-2 \times 35,0 \cdot 10^{-3} + 12,0 \cdot 10^{-3})$$

attention volume en m^3

$$\sigma = \mathbf{4,25 - 580 \cdot x}$$

$$7)e) \sigma_{max} = 4,25 - 580 \cdot x_{max}$$

$$\sigma_{max} = \mathbf{1,35 \text{ S} \cdot \mathbf{m}^{-1}}$$