2004 Liban — EXERCICE I – CHIMIE ET SPELEOLOGIE (6,5 points)

Calculatrice autorisée

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 K
- pression atmosphérique : $P_{atm} = 1{,}020.10^5$ Pa
- loi des gaz parfaits : P.V = n.R.T
- constante des gaz parfaits : R = 8,31 SI
- masses molaires atomiques, en $g.mol^{-1}$: M(C) = 12 ; M(H) = 1 ; M(O) = 16 ; M(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 $CaCO_{3(s)}$ et l'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$). 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 mL d'acide chlorhydrique à 0,1 $mol.L^{-1}$. A la date t = 0 s, il introduit rapidement dans le ballon 2,0 g de carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$ tandis qu'un camarade déclenche un chronomètre. Les élèves relèvent les valeurs du volume V_{CO2} 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_{CO2} (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_{CO2} (mL)	106	109	111	113	115	117	118	119	120	120	121

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

$$CaCO_{3(s)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} = Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$$

1. Calculer la densité par rapport à l'air du dioxyde de carbone $CO_{2(g)}$. Dans quelles parties de la grotte ce gaz est-il susceptible de s'accumuler ?

2. Déterminer les quantités de matière initiale 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_{CO2}, 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) Quel 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 :

$\lambda(H_3O^+) = 35{,}0$ mS.m².mol^{-1}
$\lambda(Ca^{2+}) = 12{,}0$ mS.m².mol^{-1}
$\lambda(Cl^-) = 7{,}5$ mS.m².mol^{-1}

c) Calculer la conductivité σ 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.

EXERCICE I : ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

