Chimie et spéléologie

Bac S 2004 Liban (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1 Calculer la densité par rapport à l'air du dioxyde de carbone. Dans quelles parties de la grotte ce gaz est-il susceptible de s'accumuler ?

Données utiles $M(\mathrm{C}) = 12\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{O}) = 16\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$; $d = \dfrac{M}{29}$

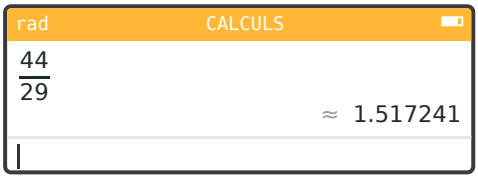
$M(\mathrm{CO_2}) = 12 + 2\times 16 = 44\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$, donc $d = \dfrac{M(\mathrm{CO_2})}{29} = \dfrac{44}{29} = 1{,}5$.

Comme $d > 1$, le dioxyde de carbone est plus dense que l'air : il descend et stagne dans les parties basses de la grotte (fonds de galeries, puits, cuvettes).

$d = 1{,}5 > 1$: le $\mathrm{CO_2}$ s'accumule dans les points bas de la grotte.

COMPRENDRE
Une densité est un rapport : elle n'a pas d'unité. On garde deux chiffres significatifs, comme les masses molaires atomiques de l'énoncé.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $V_S = 100\ \mathrm{mL}$; $c = 0{,}1\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $m(\mathrm{CaCO_3}) = 2{,}0\ \mathrm{g}$; $M(\mathrm{Ca}) = 40\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$

Ions oxonium : $n_i(\mathrm{H_3O^+}) = c \times V_S = 0{,}1 \times 0{,}100 = 1\times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$.

Carbonate de calcium : $M(\mathrm{CaCO_3}) = 40 + 12 + 3\times 16 = 100\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$, donc

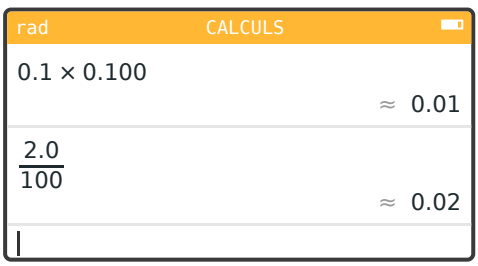
$$n_i(\mathrm{CaCO_3}) = \frac{m}{M(\mathrm{CaCO_3})} = \frac{2{,}0}{100} = 2{,}0\times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$$

$n_i(\mathrm{H_3O^+}) = 1\times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$; $n_i(\mathrm{CaCO_3}) = 2{,}0\times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$

PIÈGE
Laisser V_S en millilitres : avec une concentration en $\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, le volume s'écrit $0{,}100$ L.

COMPRENDRE
L'énoncé donne la concentration avec un seul chiffre $(0{,}1)$. Dans la suite, on la traite comme $0{,}100\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, sans quoi la comparaison aux volumes mesurés n'aurait pas de sens.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $n_i(CaCO_3) = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol et $n_i(H_3O^+) = 1 \times 10^{-2}$ mol (Q2)

Quantités de matière en mmol ($1\ \text{mmol} = 10^{-3}$ mol) :

	$CaCO_3$	$+\,2\,H_3O^+$	$=\,Ca^{2+}$	$+\,CO_2$	$+\,3\,H_2O$
$x = 0$	20	10	0	0	solvant
x	$20 - x$	$10 - 2x$	x	x	solvant
x_{max}	$20 - x_{max}$	$10 - 2x_{max}$	x_{max}	x_{max}	solvant

- Si $CaCO_3$ est limitant : $20 - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 20$ mmol.
- Si H_3O^+ est limitant : $10 - 2x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 5$ mmol.

On retient la plus petite des deux valeurs.

$x_{max} = 5 \times 10^{-3}$ mol ; le réactif limitant est l'ion oxonium H_3O^+.

PIÈGE
Comparer directement les quantités initiales (20 et 10 mmol) sans tenir compte du coefficient 2 devant H_3O^+ : il faut diviser sa quantité par 2.

MÉTHODE
Pour chaque réactif, annuler sa quantité finale et calculer l'avancement correspondant. Le plus petit avancement donne x_{max} et désigne le réactif limitant.

4 a) Exprimer l'avancement x à une date t en fonction de V_{CO_2}, T, P_{atm} et R, puis le calculer à $t = 20$ s. b) Calculer le volume maximal de gaz que l'on peut recueillir. La transformation est-elle totale ?

Données utiles $P_{atm} = 1{,}020 \times 10^5$ Pa ; $T = 298$ K ; $R = 8{,}31$ SI ; à $t = 20$ s, $V_{CO_2} = 29$ mL ; $x_{max} = 5 \times 10^{-3}$ mol (Q3)

a) D'après le tableau d'avancement, $n(CO_2) = x$. Le gaz, à la pression atmosphérique, suit la loi des gaz parfaits : $P_{atm}\,V_{CO_2} = x\,R\,T$, d'où

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

À $t = 20$ s, $V_{CO_2} = 29\ \text{mL} = 29 \times 10^{-6}\ \text{m}^3$:

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

b) Le volume est maximal quand $x = x_{max}$:

$$V_{max} = \frac{x_{max}\,R\,T}{P_{atm}} = \frac{5 \times 10^{-3} \times 8{,}31 \times 298}{1{,}020 \times 10^5} = 1{,}21 \times 10^{-4}\ \text{m}^3 = 121\ \text{mL}$$

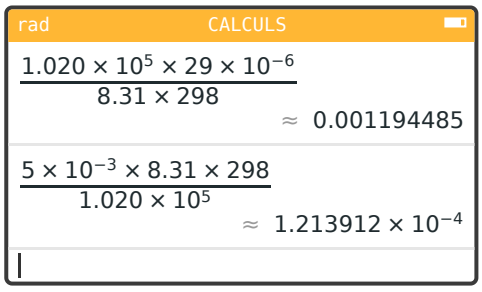
Le dernier volume relevé, à $t = 440$ s, vaut 121 mL : l'avancement final est égal à l'avancement maximal.

$x(20\ \text{s}) = 1{,}2 \times 10^{-3}$ mol ; $V_{max} = 121\ \text{mL} = V_{final}$: la transformation est totale.

PIÈGE
Dans $PV = nRT$, la pression est en pascals et le volume en mètres cubes : $1\ \text{mL} = 10^{-6}\ \text{m}^3$. Un volume laissé en mL ou en L fausse le résultat d'un facteur 10^6 ou 10^3.

COMPRENDRE
Le volume relevé augmente encore un peu entre 420 s et 440 s : la conclusion repose sur l'égalité entre le dernier volume mesuré et V_{max}, pas sur un palier net du tableau.

À LA CALCULATRICE



5 a) Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction en fonction de x et de V_S. Comment varie-t-elle au cours du temps ? Justifier à l'aide du graphe. b) Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le déterminer graphiquement sur l'annexe.

Données utiles courbe $x(t)$ de l'annexe ; $x_f = x_{max} = 5 \times 10^{-3}$ mol (Q4)

a) $v = \dfrac{1}{V_S}\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$

À une date t, $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x(t)$. Cette tangente est très inclinée à $t = 0$, puis de moins en moins, jusqu'à devenir horizontale. Le volume V_S étant constant, la vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps et finit par s'annuler.

b) Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

Ici $\dfrac{x_f}{2} = \dfrac{5 \times 10^{-3}}{2} = 2{,}5 \times 10^{-3}$ mol. On trace l'horizontale d'ordonnée $2{,}5 \times 10^{-3}$ mol jusqu'à la courbe, puis on lit l'abscisse du point d'intersection (annexe complétée, figure de la question 6).

$v = \dfrac{1}{V_S}\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, qui diminue au cours du temps ; $t_{1/2} \approx 55$ s

PIÈGE
Lire $t_{1/2}$ à la moitié de la durée totale de l'expérience (220 s). C'est l'avancement qu'on divise par deux, pas le temps.

COMPRENDRE
La vitesse diminue parce que la concentration du réactif H_3O^+ diminue : la concentration des réactifs est un facteur cinétique. Aujourd'hui, on définit plutôt la vitesse volumique à partir de la concentration d'une espèce, par exemple $-\dfrac{\mathrm{d}[H_3O^+]}{\mathrm{d}t}$.

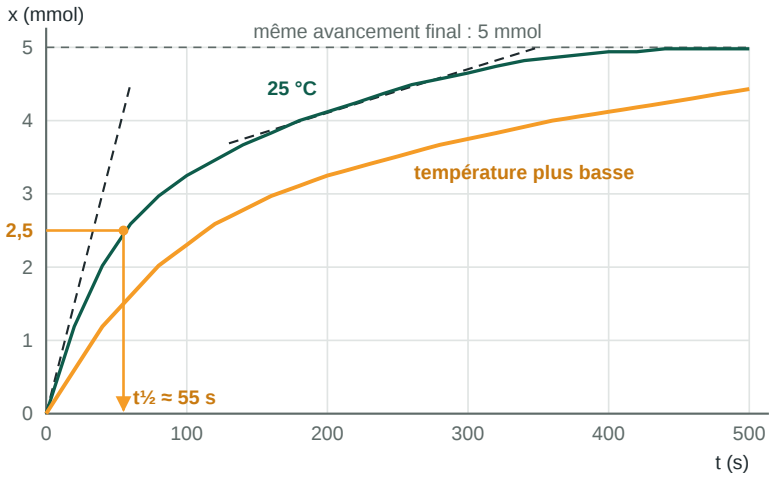
6 La température de la grotte est inférieure à 25 °C. a) Quel est l'effet de cet abaissement de température sur la vitesse volumique de réaction à $t = 0$ s ? b) Tracer sur l'annexe l'allure de l'évolution de l'avancement dans ce cas.

a) La température est un facteur cinétique : plus elle est basse, plus la transformation est lente. À $t = 0$ s, la vitesse volumique de réaction est donc plus faible qu'à 25 °C.

b) La nouvelle courbe part de l'origine avec une tangente moins inclinée et reste sous la courbe tracée à 25 °C. Les quantités initiales sont inchangées : elle tend vers le même avancement final $x_{max} = 5 \times 10^{-3}$ mol, atteint plus tard.

À température plus basse, la vitesse initiale est plus faible : courbe sous la précédente, même valeur finale 5×10^{-3} mol.

PIÈGE
Tracer une courbe qui plafonne plus bas. La température modifie la durée de la transformation, pas le réactif limitant : l'avancement final reste x_{max}.



6 · Annexe complétée : tangentes et lecture de $t_{1/2}$ à 25 °C (vert) ; en orange, l'allure de $x(t)$ à une température inférieure

7 Suivi par conductimétrie. a) Inventaire des ions présents ; quel ion spectateur garde une concentration constante ? b) Justifier sans calcul la diminution de σ. c) Calculer σ à $t = 0$ s. d) Montrer que $\sigma = 4{,}25 - 580\,x$. e) Calculer σ pour l'avancement maximal.

Données utiles $\lambda(H_3O^+) = 35{,}0$; $\lambda(Ca^{2+}) = 12{,}0$; $\lambda(Cl^-) = 7{,}5\ \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $c = 0{,}1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_S = 100$ mL ; $x_{max} = 5 \times 10^{-3}$ mol (Q3)

a) La solution contient les ions H_3O^+, Cl^- et Ca^{2+} (formés au cours de la réaction). L'ion chlorure Cl^- n'apparaît pas dans l'équation : il est spectateur et sa concentration reste égale à c.

b) $\sigma = \lambda(H_3O^+)\,[H_3O^+] + \lambda(Cl^-)\,[Cl^-] + \lambda(Ca^{2+})\,[Ca^{2+}]$

Le terme des ions chlorure est constant. Quand un ion Ca^{2+} se forme, deux ions H_3O^+ disparaissent, et chacun d'eux conduit mieux le courant que l'ion calcium, car $\lambda(H_3O^+) > \lambda(Ca^{2+})$. La conductivité diminue donc.

c) À $t = 0$ s, il n'y a pas d'ion calcium et $[H_3O^+] = [Cl^-] = c = 0{,}1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^2\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$:

$$\sigma_0 = \left(\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-)\right) c$$

$$\sigma_0 = (35{,}0 \times 10^{-3} + 7{,}5 \times 10^{-3}) \times 1 \times 10^2 = 4{,}25\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

d) D'après le tableau d'avancement : $[H_3O^+] = c - \dfrac{2x}{V_S}$, $[Ca^{2+}] = \dfrac{x}{V_S}$ et $[Cl^-] = c$. Alors

$$\sigma = \lambda(H_3O^+)\left(c - \frac{2x}{V_S}\right) + \lambda(Cl^-)\,c + \lambda(Ca^{2+})\,\frac{x}{V_S}$$

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\lambda(Ca^{2+}) - 2\,\lambda(H_3O^+)}{V_S}\,x$$

Avec $V_S = 100\ \text{mL} = 1{,}00 \times 10^{-4}\ \text{m}^3$:

$$\frac{12{,}0 \times 10^{-3} - 2 \times 35{,}0 \times 10^{-3}}{1{,}00 \times 10^{-4}} = -580\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On retrouve bien $\sigma = 4{,}25 - 580\,x$, avec σ en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ et x en mol.

e) Pour $x = x_{max}$: $\sigma_f = 4{,}25 - 580 \times 5 \times 10^{-3} = 1{,}35\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.

$\sigma_0 = 4{,}25\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$; $\sigma = 4{,}25 - 580\,x$; $\sigma_f = 1{,}35\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

PIÈGE
Unités du système international obligatoires : λ en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($1\ \text{mS} = 10^{-3}$ S), concentrations en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ($1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^3\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), volume en m^3.

COMPRENDRE
Vérification de σ_f par l'état final : il reste Cl^- à $100\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et Ca^{2+} à $50\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, soit $0{,}75 + 0{,}60 = 1{,}35\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. La relation affine permet de suivre x en mesurant σ.

À LA CALCULATRICE

