

# DEVOIR LIBRE N°1

## Transformations chimiques



Le devoir libre est là pour vous familiariser avec la difficulté et les exigences du concours, à travers des problèmes généralement tirés d'annales. Il est chaudement conseillé de travailler avec le cours, ainsi que le TD. En scannant le QR code ci-contre, vous accéderez à certains éléments de réponse, pour les questions signalées par une ★. À utiliser avec parcimonie !

### Problème - Autour du carbonate de calcium

*Ce problème est issu du concours Banque PT 2019.*

Le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  est le composé majeur des roches calcaires comme la craie mais également du marbre. C'est le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots. Il est très peu soluble dans l'eau pure mais beaucoup plus soluble dans une eau chargée en dioxyde de carbone.

**Données à 298 K :**

- ▷  $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 10^{-6,4}$
- ▷  $K_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-10,3}$
- ▷  $K_s(\text{CaCO}_3) = 10^{-8,4}$

#### I - Solubilité du carbonate de calcium

1. Établir le diagramme de prédominance de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .
2. Écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau en négligeant les propriétés basiques des ions carbonates. Exprimer alors la solubilité du carbonate de calcium de deux façons différentes. En déduire sa valeur à 298 K. On donne  $10^{-0,2} \approx 0,63$ .
3. La valeur expérimentale est de  $2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Proposer une explication quant à la valeur différente obtenue dans la question précédente.
4. ★ Montrer qualitativement qu'une diminution de pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.
5. ★ On tient compte maintenant des propriétés basiques de l'ion carbonate. Exprimer la solubilité du carbonate de calcium en fonction des concentrations des ions carbonate et de ses dérivés.
6. ★ En supposant que le pH de l'océan fluctue entre 8,0 et 8,3, écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium des coraux en présence de dioxyde de carbone.

#### II - Cinétique de la dissolution du carbonate de calcium

On s'intéresse maintenant à la vitesse de la réaction de dissolution du carbonate de calcium selon deux méthodes. Pour cela, on étudie l'évolution de la réaction entre le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_{3(s)}$  et un volume  $V_0 = 100 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c_a = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

L'équation de la réaction s'écrit :



On considérera que la totalité du dioxyde de carbone formé se dégage.

7. ★ Quel est le pH de la solution d'acide chlorhydrique ?

● **Première méthode**

Dans une première expérience, on mesure la pression du dioxyde de carbone apparu en utilisant un capteur de pression différentiel. Le gaz occupe un volume  $V = 1,0 \text{ L}$  à la température de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
$p_{\text{CO}_2}(\text{Pa})$	1250	2280	3320	4120	4880	5560	6090	6540	6940	7170

8. Établir la relation donnant la quantité de matière en dioxyde de carbone  $n(\text{CO}_{2(g)})$  à chaque instant  $t$  en fonction de  $P(\text{CO}_{2(g)})$ .

9. Établir la relation entre l'avancement  $x$  et  $n(\text{CO}_{2(g)})$ . Effectuer l'application numérique à  $t = 100 \text{ s}$  afin de compléter le tableau de valeurs suivant. On prendra  $\frac{1}{RT} \approx 4 \times 10^{-4} \text{ J}^{-1} \cdot \text{mol}$ .

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
$x(\text{mmol})$	0,50	0,92	1,34	1,66	1,97	2,24	2,46	2,64	2,80	

● **Deuxième méthode**

Dans une deuxième expérience, on mesure le pH de la solution afin de déterminer  $[\text{H}^+_{(aq)}]$  en fonction du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
$n_{\text{H}^+}(\text{mmol})$	9,00	8,20	7,30	6,70	6,10	5,50	5,10	4,70	4,40	4,20

10. Quelle relation existe-t-il entre  $n(\text{H}^+_{(aq)})$  et  $[\text{H}^+_{(aq)}]$  à tout instant ? Établir la relation entre  $n(\text{H}^+_{(aq)})$  et l'avancement  $x$ . Effectuer l'application numérique à  $t = 10,0 \text{ s}$  afin de compléter le tableau de valeurs suivant :

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
$x(\text{mmol})$		0,90	1,35	1,65	1,95	2,25	2,45	2,65	2,80	2,90

11. Les deux méthodes sont-elles cohérentes ?

Une fois les résultats expérimentaux obtenus, on désire déterminer l'ordre de la réaction par rapport à  $\text{H}^+_{(aq)}$ . On utilisera comme expression de la vitesse :

$$v = k[\text{H}^+_{(aq)}]^\alpha$$

où  $\alpha$  est l'ordre de la réaction.

12. ★ Définir la vitesse de la réaction par rapport à  $[\text{H}^+_{(aq)}]$ .

13. ★ Établir la relation entre  $[\text{H}^+_{(aq)}]$  et le temps  $t$  en supposant que la réaction est d'ordre 0 par rapport à  $\text{H}^+_{(aq)}$ . Établir alors la relation suivante :

$$x = kV_0t$$

14. Établir la relation entre  $[H_{(aq)}^+]$  et le temps  $t$  en supposant que la réaction est d'ordre 1 par rapport à  $H_{(aq)}^+$ . Établir alors la relation suivante :

$$\ln \frac{c_a V_0 - 2x}{c_a V_0} = -2kt$$

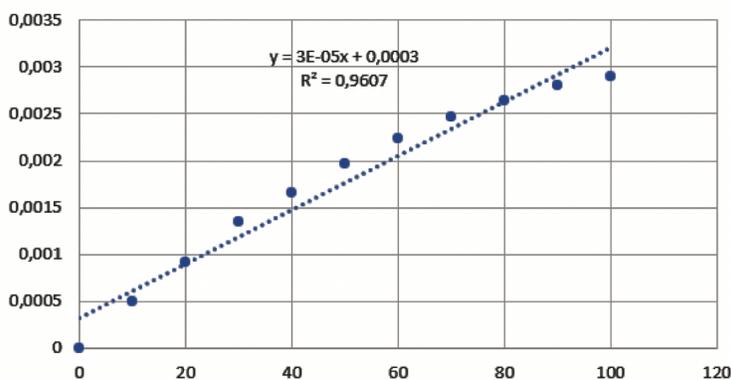
15. Établir la relation entre  $[H_{(aq)}^+]$  et le temps  $t$  en supposant que la réaction est d'ordre 1 par rapport à  $H_{(aq)}^+$ . Établir alors la relation suivante :

$$\frac{1}{c_a V_0 - 2x} - \frac{1}{c_a V_0} = \frac{2kt}{V_0}$$

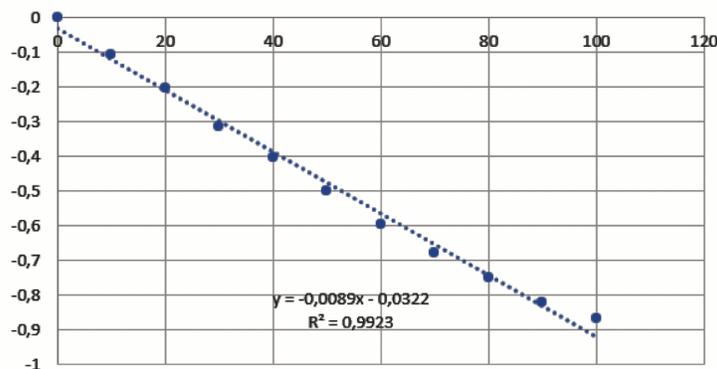
On obtient à l'issue des expériences les graphes 1, 2 et 3 donnés en fin d'énoncé.

16. À l'aide des graphes, déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse dont on précisera l'unité.  
 17. Que pensez-vous quant à la vitesse de dissolution des coraux dans l'océan ?

Graphe1 :  $x = f(t)$   
 $x(\text{mol})$



Graphe 2 :  $\ln(1 - 200x) = f(t)$   
 $\ln(1-200x)$



Graphe 3 :  $\frac{1}{0,01-2x} - 100 = f(t)$   
 $1/(0,01-2x)-100$

