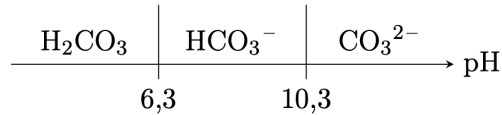
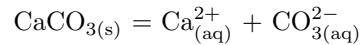


Problème - Autour du carbonate de calcium

1. Le diagramme est donné ci-dessous.



2. Équation de dissolution du calcaire dans l'eau :



Dressons le tableau d'avancement de la réaction :

mol/L	$\text{CaCO}_{3(s)}$	$=$	$\text{Ca}_{(aq)}^{2+}$	$+$	$\text{CO}_{3(aq)}^{2-}$
État initial	excès		0		0
État d'équilibre	excès		s		s

D'après la loi d'action des masses, $K_s = s^2$ soit :

$$s = \sqrt{K_s} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

3. Les ions carbonate réagissent avec l'eau par réaction acido-basique pour former des ions hydrogénocarbonate (on peut négliger les ions dihydrogénocarbonate à pH 7. Ce faisant, la loi d'action des masses s'écrit

$$K_s = s'(s' - x)$$

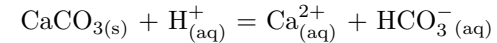
avec x l'avancement volumique de la réaction acido-basique. Comme $x > 0$, on obtient forcément $s' > s$.

4. Le raisonnement est le même qu'à la question précédente : une baisse de pH favorise les ions hydrogénocarbonate par rapport aux ions carbonate.

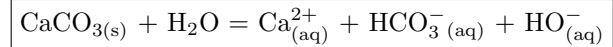
5. Lors de la dissolution, un ion carbonate issu du solide peut également se retrouver sous forme de H_2CO_3 ou de HCO_3^- , donc

$$s = [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{éq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}$$

6. Pour un tel pH, la forme prédominante est HCO_3^- . La réaction s'écrirait donc



Toutefois, comme le milieu est basique H^+ ne doit pas apparaître dans l'équation bilan, d'où



7. L'acide chlorhydrique est un acide fort qui se dissout complètement dans l'eau, donc après dissolution $[\text{H}^+] = c_a$. Ainsi,

$$\text{pH} = -\log c_a = 2$$

8. D'après l'équation d'état des gaz parfaits,

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2} V}{RT}$$

9. D'après l'équation bilan, on a directement

$$n_{\text{CO}_2} = x$$

d'où

$$x(t = 100\text{s}) = 2,87 \text{ mmol}$$

10. Par définition, $n_{\text{H}^+} = [\text{H}^+]V$. Le bilan de matière donne ensuite

$$n_{\text{H}^+}(t) = c_a V_0 - 2x \quad \text{soit} \quad x = \frac{c_a V_0 - n_{\text{H}^+}(t)}{2}$$

Ainsi, à $t = 10$ s, on a :

$$x(t = 10 \text{ s}) = 0,5 \text{ mmol}$$

11. Les deux tableaux sont identiques : on constate avec évidence que les deux méthodes sont bien cohérentes.

12. La vitesse de réaction s'exprime

$$v = -\frac{d[\text{H}^+]}{dt}$$

13. En supposant la réaction d'ordre 0, on obtient l'équation différentielle

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = -2k$$

qui s'intègre

$$[\text{H}^+](t) = c_a - 2kt$$

En réexploitant le lien entre $[\text{H}^+](t)$ et x établi à la question 10, on obtient

$$x = \frac{c_a V_0 - (c_a - 2kt)V}{2} \quad \text{soit} \quad \boxed{x = kV_0 t}$$

14. En supposant la réaction d'ordre 1, on obtient l'équation différentielle

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dt} + 2k[\text{H}^+] = 0$$

qui se résout en

$$[\text{H}^+](t) = c_a e^{-2kt}$$

En prenant le logarithme de cette équation, on obtient la relation voulue :

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

15. En supposant la réaction d'ordre 2, on obtient l'équation différentielle

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dt} + 2k[\text{H}^+]^2 = 0$$

En séparant les variables, on obtient l'équation suivante

$$\frac{d[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2} = 2k dt$$

qui s'intègre en

$$\frac{1}{[\text{H}^+]} - \frac{1}{c_a} + 2kt$$

On en déduit ainsi la relation demandée :

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

16. Le graphe 1 n'est clairement pas une droite, alors qu'il le serait si la réaction était d'ordre 0. Le graphe 2 présente une courbure (les points sont d'abord tous au dessus, puis tous en dessous, et de nouveau tous au dessus de la droite en traits pointillés) : décrire la courbe par un modèle linéaire n'est pas pertinent, alors que ça le serait si la réaction était d'ordre 1. En revanche,

les points sont bien alignés sur la droite du graphe 3 et ne présentent pas de courbure. **On en déduit que la réaction est d'ordre 2 par rapport à H^+ .**

En comparant l'expression obtenue question 15 avec l'équation de la droite tracée, on en déduit que

$$\frac{2k}{V_0} = 1,43 \quad \text{soit} \quad \boxed{k = 7,1 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}$$

17. Le pH de l'océan est de 8 alors qu'on part ici d'un pH de 1, c'est-à-dire d'une concentration en H^+ qui est 10^7 fois plus faible. La réaction étant d'ordre 2 par rapport à H^+ , la vitesse dans l'océan est 10^{14} fois plus faible que dans l'expérience réalisée. Ainsi, la dissolution des coraux dans l'océan est très lente... et ils peuvent renouveler leur coquille.