

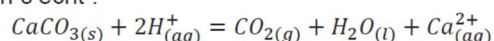
Un extrait de concours, épreuve sans calculatrice

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction**, la **clarté** et la **précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.

PARTIE D : cinétique de la dissolution du carbonate de calcium dans une solution acide (environ 30% du barème)

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 $CaCO_{3(s)}$ 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.

28. 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°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_{CO_2} (Pa)	1250	2280	3320	4120	4880	5560	6090	6540	6940	7170

29. Etablir la relation donnant la quantité de matière en dioxyde de carbone n_{CO_2} à chaque instant t en fonction de p_{CO_2} .

30. Etablir la relation entre l'avancement x et $n(CO_{2(g)})$. 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 (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 $[H^+_{(aq)}]$ 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_{H^+} (mmol)	9,00	8,20	7,30	6,70	6,10	5,50	5,10	4,70	4,40	4,20

31. Quelle relation existe-t-il entre n_{H^+} et $[H^+_{(aq)}]$ à tout instant ? Etablir la relation entre n_{H^+} 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 (mmol)		0,90	1,35	1,65	1,95	2,25	2,45	2,65	2,80	2,90

32. Les deux méthodes sont-elles cohérentes ?

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

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

où α est l'ordre de la réaction.

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

34. Etablir la relation entre $[H^+_{(aq)}]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 0 par rapport à $H^+_{(aq)}$. Etablir alors la relation suivante :

$$x = kV_0t$$

35. Etablir la relation entre $[H^+_{(aq)}]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 1 par rapport à $H^+_{(aq)}$. Etablir alors la relation suivante :

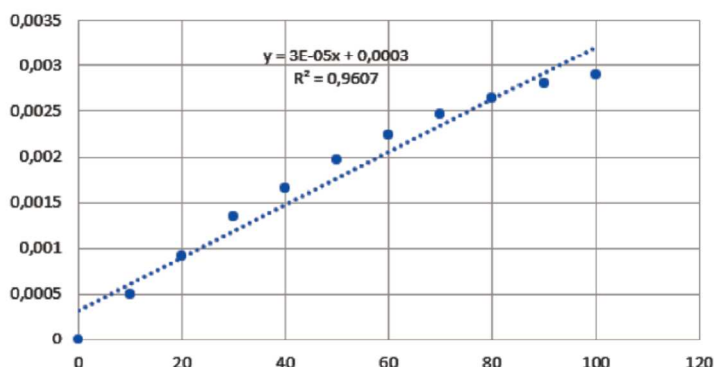
$$\ln \frac{c_a V_0 - 2x}{c_a V_0} = -2kt$$

36. Etablir la relation entre $[H^+_{(aq)}]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 2 par rapport à $H^+_{(aq)}$. Etablir alors la relation suivante :

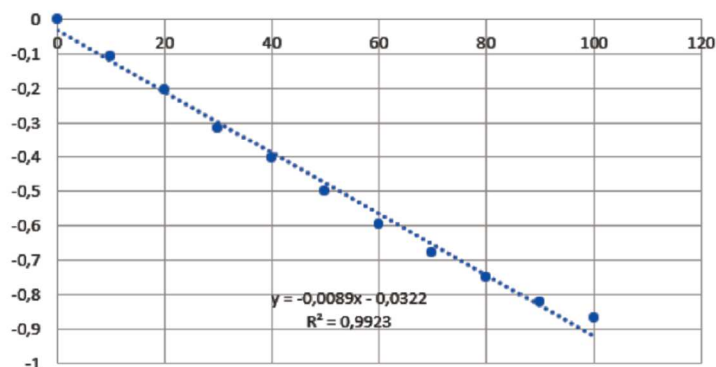
$$\frac{1}{c_a V_0 - 2x} - \frac{1}{c_a V_0} = \frac{2kt}{V_0}$$

On obtient les graphes suivants :

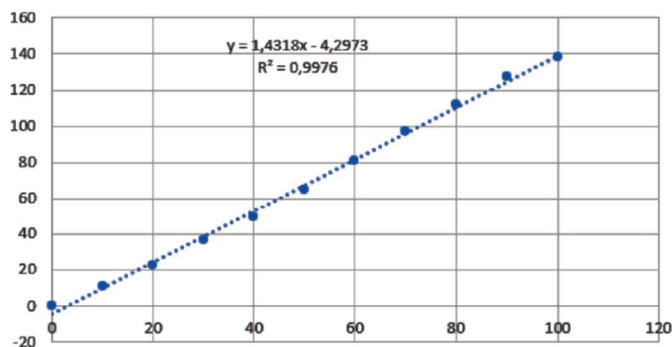
Graphe1 : $x = f(t)$
x(mol)



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



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



37. A l'aide des graphes déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse dont on précisera l'unité.

38. Que pensez-vous quant à la vitesse de dissolution des coraux dans l'océan ?

On rappelle que les coquillages, les coquilles d'escargots, les coquilles d'œufs et les coraux sont majoritairement composés de carbonate de calcium.