



EXERCICE 1

On suit l'évolution de la réaction entre un morceau de 2,0 g de carbonate de calcium CaCO_3 avec un volume $V=100$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

1-Ecrire l'équation bilan de cette réaction sachant qu'il se forme du gaz carbonique CO_2 et l'ion Ca^{2+} (réaction totale).

2-On mesure la pression du dioxyde de carbone apparu en utilisant un capteur de pression différentiel. Le gaz occupe à chaque instant un volume de 1L. La température est constante et vaut 25°C .

L'évolution de la pression durant la réaction est donnée dans le tableau ci-dessous :

t (s)	20	40	60	80	100
P (CO_2)	2280	4120	5560	6540	7170

2-1-En appliquant la loi des gaz parfaits, calculer la quantité de dioxyde de carbone n_{CO_2} à chaque date.

2-2-faire un tableau d'évolution de la réaction. (tableau d'avancement)

2-3-En déduire une relation entre n_{CO_2} et l'avancement x .

2-4- Représenter graphiquement $x = f(t)$

2-5- Calculer la vitesse de la réaction à la date $t = 50$ s

3-Une autre méthode d'étude de la réaction consiste à déterminer la concentration des ions H^+ (aq) en fonction du temps. La courbe représentative est donnée ci-contre :

3-1- A partir du tableau d'évolution de la question 2 -2- établir une relation donnant $[\text{H}^+]$ en fonction de x et la quantité initiale n_0 d'ions H^+ ...

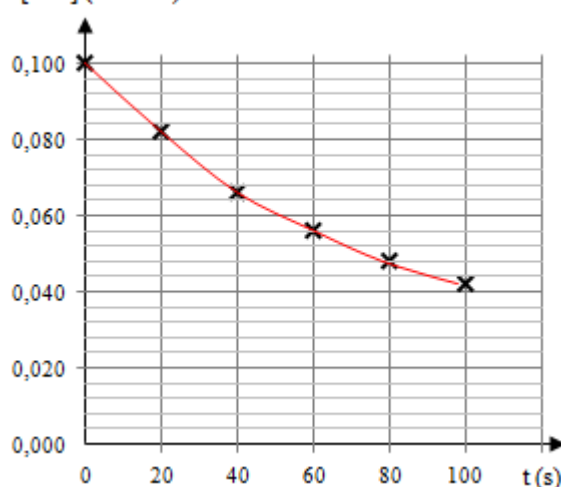
3-2- Sachant que la réaction est totale déterminer le réactif limitant.

3-3- En déduire le temps de demi-réaction.

3-4- Exprimer la vitesse instantanée v de la réaction en fonction de $[\text{H}^+]$.

3-5-Calculer la vitesse de la réaction à la date $t = 50$ s.

$[\text{H}^+]$ (mol.L⁻¹)



Correction :

1) Equation bilan : $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{L}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq})$

2-1- Loi des gaz parfait : $PV = nRT$ avec P en Pascal, R = 8,31 S.I., T en Kelvin, n en mole et surtout V en m³

Donc avec $n_{\text{CO}_2} = PV / (RT) = P \times 0,001 / (8,31 \times 298)$ on obtient le tableau ci-dessous :

t (s)	20	40	60	80	100
P (CO_2)	2280	4120	5560	6540	7170
n_{CO_2} (mmol)	0,920	1,66	2,25	2,64	2,90

2-2- Tableau d'évolution :

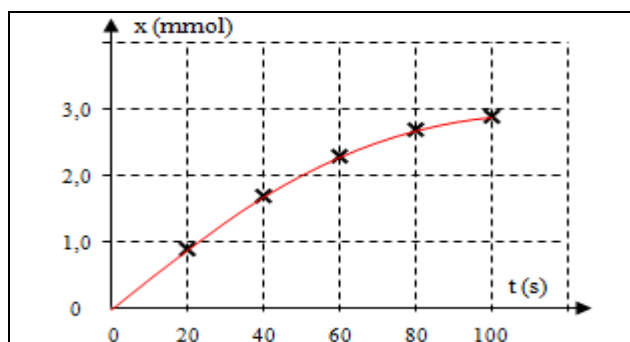
Equation		$\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow$		$\text{CO}_2(\text{aq}) +$	$\text{H}_2\text{O}(\text{L}) +$	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$
Etat système	Avancement	$n(\text{CaCO}_3(\text{s}))$	$n(\text{H}^+(\text{aq}))$	$n(\text{CO}_2(\text{aq}))$	$n(\text{H}_2\text{O}(\text{L}))$	$n(\text{Ca}^{2+}(\text{aq}))$
Initial	$x = 0$	n'_0	n_0	0	0	0
Intermédiaire	$x(t)$	$n'_0 - x(t)$	$n_0 - 2x(t)$	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
Maximal	$x = x_{\text{max}}$	$n'_0 - x_{\text{max}}$	$n_0 - 2x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}	x_{max}

2 -3- De ce tableau d'évolution on peut voir que pour un avancement x à une date quelconque comprise entre le début et la fin de la réaction, on a $n(\text{CO}_2)_t = x(t)$.

2 -4- On en déduit que :

t (s)	20	40	60	80	100
$x(t)$ (mmol)	0,920	1,66	2,25	2,64	2,90

Ce qui donne graphiquement :



2-5- la vitesse de la réaction à la date $t = 50$ s

On trace la tangente à la courbe $x = f(t)$ à la date $t = 50$ s

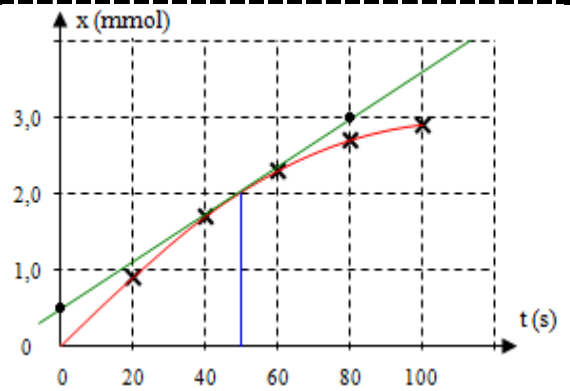
la pente de la tangente à $t=50$ s donne la valeur de la dérivée $\frac{dx}{dt}$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{(3,0 - 0,5) \times 10^{-3}}{(80 - 0)} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

Sachant que la vitesse volumique d'une réaction est

$$\text{donnée par la formule } v = \frac{1}{V_S} \cdot \frac{dx}{dt}$$

$$\text{on obtient } v_{50s} = \frac{1}{0,1} \cdot 3,1 \cdot 10^{-5} = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$



3-1- D'après le tableau de la question 2 -2-) pour un avancement x , la quantité d'ions H^+ vaut :

$$n(\text{H}^+) = n_0 - 2x(t)$$

$$\frac{n(\text{H}^+)}{V_S} = \frac{n_0 - 2x(t)}{V_S}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{n_0}{V_S} - \frac{2x(t)}{V_S} = C - \frac{2x(t)}{V_S}$$

3-2- quantité de matière initiale de chaque réactif est : $n_0 = 0,010$ mol et $n'_0 = m / M = 2,0 / 100 = 0,020$ mol.

On utilise la dernière ligne du tableau d'avancement pour déterminer x_{max} .

- Considérant H^+ comme réactif limitant, dans cette case du tableau qu'on aura $n_0 - 2x_{\text{max}} = 0$

Soit $x_{\text{max}} = n_0 / 2 = 5,0$ mmol.

- Considérant CaCO_3 comme réactif limitant, aura donc $n'_0 - x_{\text{max}} = 0$

Soit $x_{\text{max}} = n'_0 = 20$ mmol.

donc H^+ est le réactif limitant et $x_{\text{max}} = 5,0$ mmol.

3-3- A l'instant $t_{1/2}$ on a $x(t_{1/2}) = x_{\text{max}} / 2$

$$\text{on a encore } [\text{H}^+] = C - \frac{2x(t)}{V_S} \text{ donc à l'instant } t_{1/2}: [\text{H}^+]_{1/2} = C - \frac{2x(t_{1/2})}{V_S} = C - \frac{2 \cdot \frac{x_{\text{max}}}{2}}{V_S} = C - \frac{x_{\text{max}}}{V_S}$$

$$\text{A.N. } [\text{H}^+]_{1/2} = 0,1 - \frac{5 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}} = 0,05 \text{ mol}$$

Puis on lit sur le graphe $[\text{H}^+] = f(t)$. On trouve environ $t_{1/2} = 70$ s

3-4- la vitesse volumique d'une réaction est

donnée par la formule $v = \frac{1}{V_S} \cdot \frac{dx}{dt}$ avec

$$[\text{H}^+] = \frac{n_0}{V_S} - \frac{2x(t)}{V_S} = C - \frac{2x(t)}{V_S} \text{ alors } \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = 0 - \frac{2}{V_S} \cdot \frac{dx}{dt} \text{ on}$$

$$\text{déduire } \frac{dx}{dt} = -\frac{V_S}{2} \cdot \frac{d[\text{H}^+]}{dt}$$

$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{H}^+]}{dt}$$

3-5- La vitesse de la réaction à la date $t = 50$ s.

$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{(0,06 - 0,088)}{(50 - 0)}$$

$$\text{on obtient } v_{50s} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

