

## Chimie : chimie et spéléologie

Dans le cadre d'un projet pluridisciplinaire sur le thème de la spéléologie des élèves de terminale doivent faire l'exploration d'une grotte où ils risquent de rencontrer des nappes de dioxyde de carbone  $CO_2$ . À teneur élevée, ce gaz peut entraîner des évanouissements et même la mort. Le dioxyde de carbone est formé par action des eaux de ruissellement acides sur le carbonate de calcium  $CaCO_3$  présent dans les roches calcaires. Le professeur de chimie leur propose d'étudier cette réaction.

Données :

- Pression atmosphérique :  $P_{atm} = 1,020 \cdot 10^5 Pa$  ;
- Constante des gaz parfaits :  $R=8,31 SI$  ;
- Masses molaires atomiques en  $g \cdot mol^{-1}$
- Température  $T=25^\circ C$

$$M(C)=12 ; M(H)=1 ; M(O)=16 ; M(Ca)=40$$

- Densité d'un gaz par rapport à l'air :  $d = \frac{M}{29}$  ou M est la masse molaire du gaz

Dans un ballon on réalise la réaction entre le carbonate de calcium  $CaCO_3(s)$  et l'acide chlorhydrique,  $H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$ . Le dioxyde de carbone formé est recueilli par déplacement d'eau, dans une éprouvette graduée.

Un élève verse dans le ballon un volume  $V_s = 100ml$  d'acide chlorhydrique à  $0,1 mol \cdot L^{-1}$ . à la date  $t=0s$ , il introduit rapidement dans le ballon 2,0 g de carbonate de calcium tandis qu'un camarade déclenche un chronomètre. Les élèves relèvent les valeurs du volume  $V_{CO_2}$  de dioxyde de carbone dégagé en fonction du temps elles sont reportées dans le tableau ci-dessous.

La pression du gaz est égale à la pression atmosphérique.

t(s)	0	20	40	60	80	100
$V_{CO_2}(mL)$	0	29	49	63	72	79

t(s)	120	140	160	180	200	220
------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

$V_{CO_2}(mL)$	84	89	93	97	100	103
----------------	----	----	----	----	-----	-----

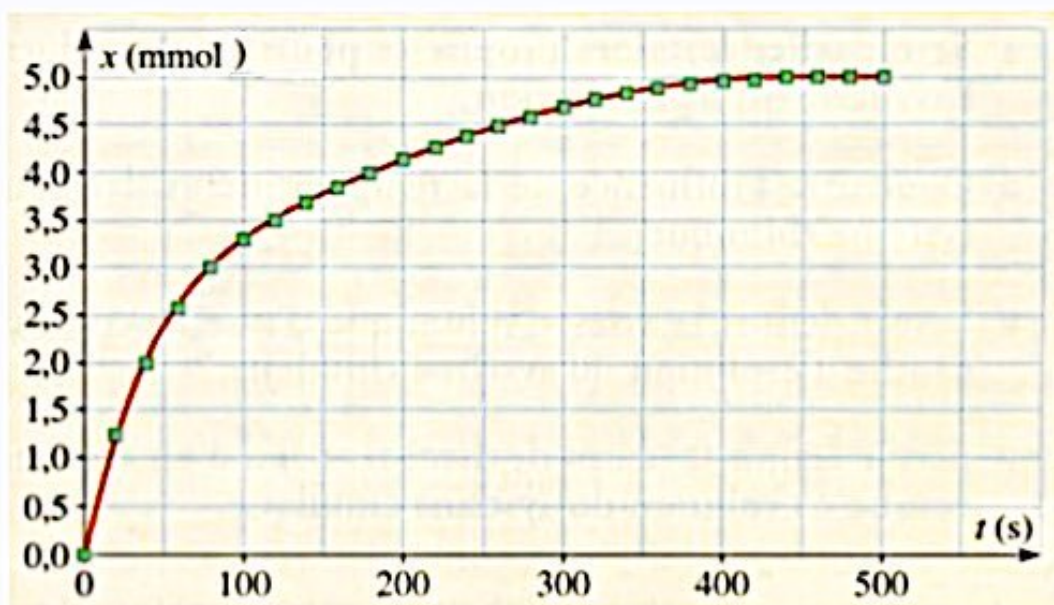
$t(s)$	240	260	280	300	320	340
$V_{CO_2}(mL)$	106	109	111	113	115	117

$t(s)$	360	380	400	420	440
$V_{CO_2}(mL)$	118	119	120	120	121

La réaction chimique étudiée peut être modélisée par l'équation :



- 1- Déterminer les quantités de matière initiales de chacun des réactifs.
- 2- Dresser le tableau d'avancement de la réaction. En déduire la valeur  $x_{max}$  de l'avancement maximal. Quel est le réactif limitant ?
- 3- a- Exprimer l'avancement  $x$  de la réaction à une date  $t$  en fonction de  $V_{CO_2}, T, P_{atm}$  et  $R$ .  
calculer sa valeur numérique à la date  $t=20s$ .
- 4- Les élèves ont calculé les valeurs de l'avancement  $x$  et reporté les résultats sur le graphe ci-après.

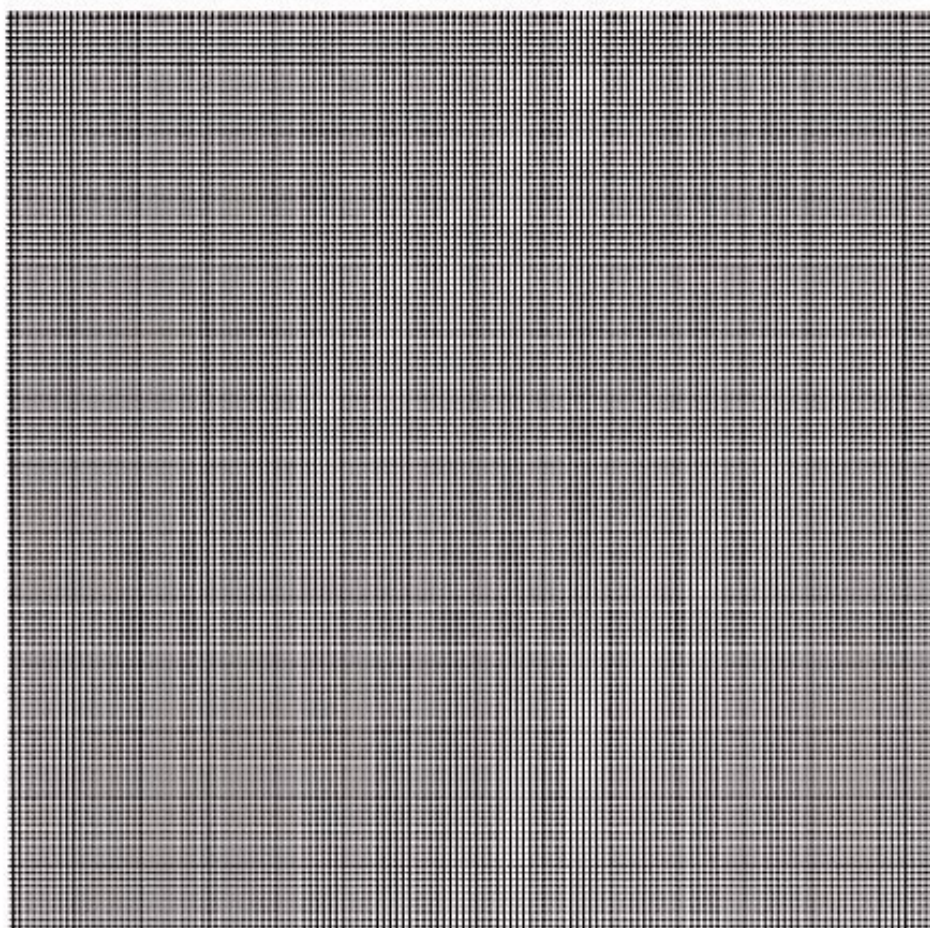


- a- Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction en fonction de l'avancement  $x$  et du volume  $V_s$  de solution. Comment varie la vitesse volumique au cours du temps ? justifier à l'aide du graphe.
  - b- Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . Déterminer graphiquement sa valeur sur la courbe.
- 5- La température de la grotte qui doit être explorée par les élèves est inférieure à 25°C
- a- Quel est l'effet de cet abaissement de température sur la vitesse volumique de réaction à la date  $t=0s$ .
  - b- Tracer sur la courbe l'allure de l'évolution de l'avancement en fonction du temps dans ce cas.



Figure 2 : vue de dessus ; le fil est perpendiculaire au plan de la figure

a (mm)	0,040	0,060	0,080	0,100	0,120
L (mm)	63	42	32	27	22
$x = \frac{1}{a}$ (mm <sup>-1</sup> )					



Courbe  $L=f(x)$  – Echelle pour  $x$  : 1 cm pour 2 mm<sup>-1</sup> ; Echelle pour  $L$  : 1 cm pour 5 mm

## CHIMIE : Etude de la cinétique chimique d'un mélange réactionnel (7 points)

La première partie vous aidera à résoudre la deuxième. Toutefois, elles peuvent être traitées indépendamment.

### Partie I

La solution aqueuse d'eau oxygénée se décompose entièrement en dioxygène et en eau. Cette transformation étant très lente, la solution doit être mélangée avec les ions  $\text{Fe}^{3+}$  pour être accélérée. Une solution d'eau oxygénée à « n volumes » peut dégager n litres de dioxygène par litre de solution (volume gazeux mesuré sous la pression  $P = 1013 \text{ hPa}$  et à la température  $T = 273,15 \text{ K}$ ). On donne la constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ SI}$ .

1. Ecrire l'équation équilibrée de la décomposition de l'eau oxygénée.
2. Quel est le rôle des ions  $\text{Fe}^{3+}$  ? Est-ce un facteur cinétique qualitatif ou quantitatif ?
3. Montrer que la concentration, en  $\text{mol.L}^{-1}$ , d'une solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à n volumes est :  $C = 8,92 \cdot 10^{-2} n$ .

### Partie II.

On prépare maintenant une solution  $S_1$  d'eau oxygénée à « 0,5 volume ». A l'instant  $t = 0 \text{ min}$ , on mélange dans un bécher  $V_1 = 100 \text{ mL}$  de la solution  $S_1$  avec  $V_2 = V_1$  d'une solution d'iodure de potassium  $S_2$  de concentration  $C_2 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $V_3 = 15 \text{ mL}$  d'acide sulfurique  $S_3$  de concentration  $C_3 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Pour avoir 10 échantillons identiques du mélange réactionnel initial, on répartit celui-ci dans 10 béchers à raison de  $V = 21,5 \text{ mL}$  par bécher. A l'instant  $t = 3 \text{ min}$ , on ajoute rapidement de la glace au premier bécher et on dose le diiode formé avec une solution  $S_4$  de thiosulfate d'ammonium de concentration  $C_4 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , en présence d'empois d'amidon. Soit  $V_{4E}$  le volume de thiosulfate versé à l'équivalence. Toutes les 3 minutes, on renouvelle l'opération précédente successivement sur le deuxième puis le troisième bécher ... etc.

4. Donner les formules ioniques des solutions  $S_2$ ,  $S_3$  et  $S_4$ .
5. Ecrire les deux équations relatives à la formation de diiode et au dosage de cette espèce.
6. Montrer que la concentration des ions oxonium issus de l'acide utilisé, dans chaque bécher à  $t = 0$  vaut  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . En déduire le pH du mélange contenu dans chaque bécher à cette date.
7. Expliquer brièvement le rôle des gouttes d'empois d'amidon ajoutées.
8. Pourquoi ajoute-t-on de la glace rapidement à l'instant  $t$ , à chaque bécher ?
9. Déterminer l'expression de la concentration, en  $\text{mol.L}^{-1}$ , du diiode apparu dans un bécher à l'instant  $t$  en fonction de  $V_{4E}$  noté en mL.

La relation précédente a permis de déterminer les variations de  $[\text{I}_2]$  en diiode en fonction du temps  $t$  comme le montre la courbe de la figure 1 ci-contre.

10. Déterminer la valeur de  $[\text{I}_2]_f$  à la fin de la réaction de formation de diiode dans le dernier bécher.
11. Montrer que la vitesse de formation du diiode est donnée par la relation :  $v = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$  puis calculer sa vitesse à  $t = 310 \text{ s}$ .
12. Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? Quel est le facteur cinétique responsable de cette variation ?
13. Citer trois procédés permettant l'accélération de cette réaction.
14. Montrer que la concentration du diiode à  $t_{1/2}$  est  $[\text{I}_2] = -[\text{I}_2]_f$  puis déduire graphiquement  $t_{1/2}$  le temps de demi réaction.

