CHIMIE / Unité :1
LA TRANSF. D'UN SYSTEME CHIMIQUE EST-ELLE TOUJOURS RAPIDE

Exercice corrigé
Suivi temporel d'une transformation chimique

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 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_{CO2} à chaque date.

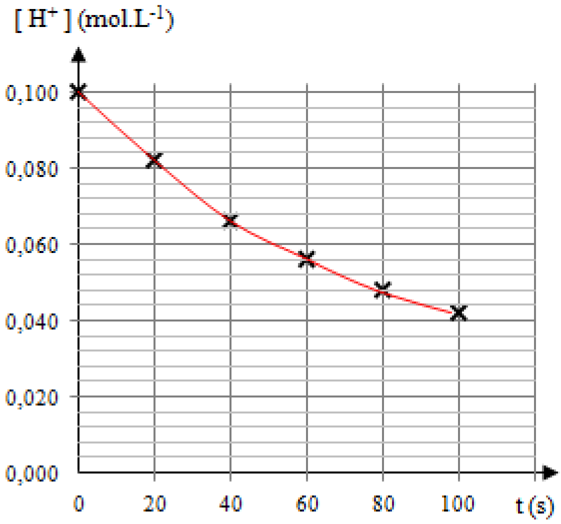
2-2-faire un tableau d'évolution de la réaction. (tableau d'avancement)

2-3-En déduire une relation entre n_{CO2} 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 [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 $[H^+]$.

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

Correction :

1) Equation bilan : $CaCO_{3\,(s)} + 2\,H^+_{(aq)} \rightarrow CO_{2\,(aq)} + H_2O_{(L)} + Ca^{2+}_{(aq)}$

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 m^3

Donc avec $n_{CO2} = PV / (RT) = P \times 0{,}001 / (8{,}31 \times 298)$ on obtient le tableau ci-dessous :

t (s)	20	40	60	80	100
P (CO_2)	2280	4120	5560	6540	7170
n_{CO2} (mmol)	0,920	1,66	2,25	2,64	2,90

2-2- Tableau d'évolution :

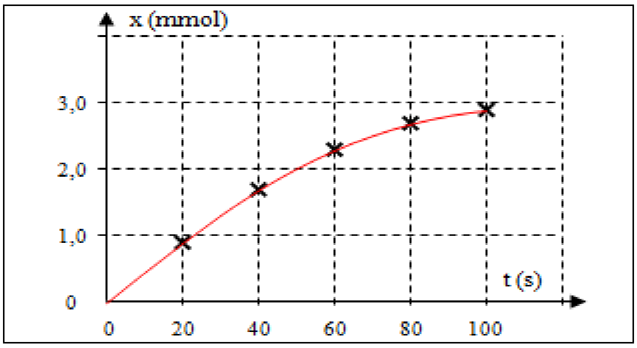
Equation		$CaCO_{3\,(s)}$ +	$2\,H^+_{(aq)}$	$\rightarrow$	$CO_{2\,(aq)}$ +	$H_2O_{(L)}$ +	$Ca^{2+}_{(aq)}$
Etat système	Avancement	$n(CaCO_{3\,(s)})$	$n(H^+_{(aq)})$		$n(CO_{2\,(aq)})$	$n(H_2O_{(L)})$	$n(Ca^{2+}_{(aq)})$
Initial	x = 0	n'_0	n_0		0	0	0
Intermédiaire	x(t)	$n'_0 - x(t)$	$n_0 - 2x(t)$		x(t)	x(t)	x(t)
Maximal	$x = x_{max}$	$n'_0 - x_{max}$	$n_0 - 2x_{max}$		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 $n(CO_2)_t = x(t)$.

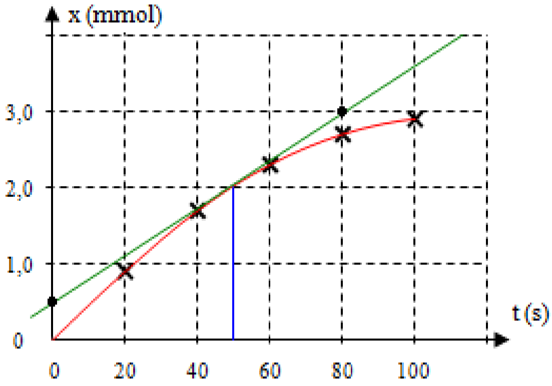
2 -4- On en déduit que :

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=50s donne la valeur de la dérivé $\frac{dx}{dt}$

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

Sachant que la vitesse volumique d'une réaction est

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

on obtient $v_{50s} == \frac{1}{0,1}.3.10^{-5} = 3,1.10^{-4}$ mol.L^{-1}.s^{-1}

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

$n(H^+) = n_0 - 2x(t)$

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

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

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 $n_0 - 2x_{max} = 0$

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

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

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

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

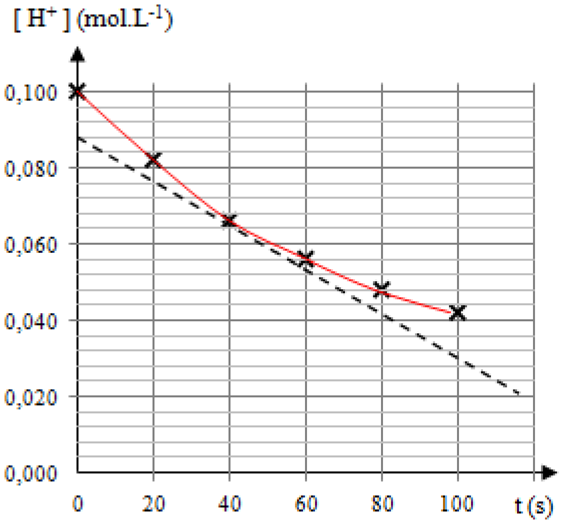
3-3- A l'instant $t_{½}$ on a $x(t_{½}) = x_{max} / 2$

on a encore $[H^+] = C - \frac{2x(t)}{V_S}$ donc à l'instant $t_{½}$: $[H^+]_{1/2} = C - \frac{2x(t_{1/2})}{V_S} = C - \frac{2.\frac{xmax}{2}}{V_S} = C - \frac{x_{max}}{V_S}$

A.N. $[H^+]_{1/2} = 0,1 - \frac{5.10^{-3}}{100.10^{-3}}$=0,05mol

Puis on lit sur le graphe $[H^+]$ = f (t). On trouve environ $t_{½}$= 70 s

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



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

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

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

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

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

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

on obtient $v_{50s} = 2,8.10^{-4}$ mol.L^{-1}.s^{-1}