

/42 P1 Cinétique de CaCO_3 : dissolution du calcaire et coraux

I/A Introduction

Le calcium. Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium CaCO_3 . Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents...

Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur des fluorures d'uranium notamment, de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures. Dans la métallurgie du plomb, les alliages calcium-magnésium sont utilisés afin d'éliminer les impuretés de bismuth.

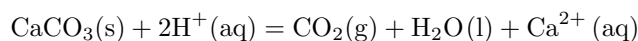
Les coraux sont généralement des colonies de polypes qui vivent regroupées pour former des superorganismes partageant un squelette calcaire. Les coraux durs, « constructeurs de récifs », ont formé par accumulation de ces squelettes minéraux des récifs coralliens dont certains sont devenus les plus grandes structures complexes connues créées par des organismes vivants (les grandes barrières de corail).

Potentiel hydrogène pH. On rappelle la définition du pH :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

où \log est le logarithme en base 10 et $[\text{H}^+]$ est la concentration d'ion oxonium en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Réaction de dissolution. 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 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 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.

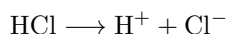


Aide aux calculs

10

$$\frac{8,69}{2} \approx 4,35 \quad ; \quad \frac{1,47}{2} \approx 0,735$$

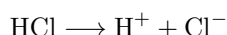
1 Sachant que la réaction de dissolution dans l'eau du chlorure d'hydrogène est totale :



quel est le pH de la solution d'acide chlorhydrique ?

Réponse

L'équation de dissolution dans l'eau du chlorure d'hydrogène est :



On en déduit que $[\text{H}^+] = c_a = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ainsi :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 1,0$$



I/B 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 1 ci-dessous :

TABLEAU 1 – Pression de dioxyde de carbone au cours du temps.

$t(\text{s})$	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
$p_{\text{CO}_2}(\text{Pa})$	1250	2280	3320	4120	4880	5560	6090	6540	6940	7170

- 2 Établir la relation donnant la quantité de matière en dioxyde de carbone $n(\text{CO}_2)$ à chaque instant t en fonction de $P(\text{CO}_2)$.

Réponse

D'après la loi des gaz parfaits :

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

- 3 Établir la relation entre l'avancement x et $n(\text{CO}_2(\text{g}))$. Effectuer l'application numérique à $t = 100 \text{ s}$ afin de compléter le tableau de valeurs 2 suivant. On prendra $\frac{1}{RT} \approx 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$.

TABLEAU 2 – Avancement *via* la pression en fonction du temps.

$t(\text{s})$	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
$x(\text{mmol})$	0,50	0,92	1,34	1,66	1,97	2,24	2,46	2,64	2,80	

Réponse

Le tableau d'avancement de la réaction est :

Équation		$\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$					$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial	$x = 0$	n_0	$c_a V_0$	0	0	excès	0
Interm.	x	$n_0 - x$	$c_a V_0 - 2x$	x	x	excès	x

Ainsi :

$$\begin{aligned} & \boxed{x = n_{\text{CO}_2}} \\ \Leftrightarrow x(100 \text{ s}) &= \frac{p_{\text{CO}_2}(100 \text{ s})V}{RT} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} p_{\text{CO}_2}(100 \text{ s}) = 7170 \text{ Pa} \\ V = 1,00 \times 10^{-3} \text{ L} \\ \frac{1}{RT} \approx 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1} \end{cases} \\ \text{A.N. : } & \underline{x(100 \text{ s}) = 2,9 \text{ mmol}} \end{aligned}$$

I/C Deuxième méthode

Dans une deuxième expérience, on mesure le pH de la solution afin de déterminer $[\text{H}^+(\text{aq})]$ en fonction du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3 ci-dessous :

TABLEAU 3 – Quantité de matière en ions oxonium au cours du temps.

$t(\text{s})$	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
$n_{\text{H}^+}(\text{mmol})$	9,00	8,20	7,30	6,70	6,10	5,50	5,10	4,70	4,40	4,20

- 4 Quelle relation existe-t-il entre $n(\text{H}^+)$ et $[\text{H}^+(\text{aq})]$ à tout instant ? Établir la relation entre $n(\text{H}^+)$ et l'avancement x . Effectuer l'application numérique à $t = 10,0 \text{ s}$ afin de compléter le tableau de valeurs 4 suivant :

TABLEAU 4 – Avancement *via* le pH en fonction du temps.

$t(\text{s})$	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
$x(\text{mmol})$		0,90	1,35	1,65	1,95	2,25	2,45	2,65	2,80	2,90

Réponse

$$n_{\text{H}^+} = [\text{H}^+]V_0$$

D'après le tableau d'avancement :

$$\begin{aligned} & \boxed{n_{\text{H}^+} = c_a V_0 - 2x} \Leftrightarrow \boxed{x = \frac{c_a V_0 - n_{\text{H}^+}}{2}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} c_a = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ V_0 = 0,100 \text{ L} \\ n_{\text{H}^+}(10 \text{ s}) = 9,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{cases} \\ \text{A.N. : } & \underline{x(10 \text{ s}) = 0,5 \text{ mmol}} \end{aligned}$$

- 5 Les deux méthodes sont-elles cohérentes ?

Réponse

Les 2 méthodes sont cohérentes car on retrouve les mêmes valeurs pour les 2 tableaux de $x(t)$ à quelques pourcents près.



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

$$v = k[\text{H}^+(\text{aq})]^p$$

où p est l'ordre de la réaction.

- 6 Définir la vitesse de la réaction par rapport à $[\text{H}^+(\text{aq})]$.

Réponse

La vitesse de réaction est :

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



- 7 Établir la relation entre $[\text{H}^+(\text{aq})]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 0 par rapport à $\text{H}^+(\text{aq})$. Établir alors la relation entre l'avancement et le temps.

Réponse

On suppose que la réaction est d'ordre 0 :

$$v = k$$

On trouve alors :

$$\frac{d[\text{H}^+(\text{aq})]}{dt} = -2k \Rightarrow [\text{H}^+(\text{aq})] = [\text{H}^+(\text{aq})]_0 - 2kt = c_a - 2kt.$$

En utilisant le tableau d'avancement :

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



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

$$\ln \left(\frac{c_a V_0 - 2x}{c_a V_0} \right) = -2kt$$

Réponse

On suppose que la réaction est d'ordre 1 :

$$v = k[\text{H}^+] \Rightarrow k[\text{H}^+] = \frac{-1}{2} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \Rightarrow [\text{H}^+](t) = c_a e^{-2kt}$$

En passant au logarithme et en utilisant le tableau d'avancement :

$$\ln \left(\frac{c_a V_0 - 2x}{c_a V_0} \right) = -2kt$$



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

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

Réponse

On suppose que la réaction est d'ordre 2 :

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

On intègre cette relation entre l'état initial et un état quelconque :

$$-2k \int_0^t dt' = \int_{c_a}^{c_a V_0 - 2x} \frac{d[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2} \Rightarrow \frac{1}{c_a} - \frac{1}{c_a - \frac{2x}{V_0}} = -2kt \Rightarrow \frac{1}{V_0 c_a - 2x} - \frac{1}{V_0 c_a} = \frac{2kt}{V_0}$$



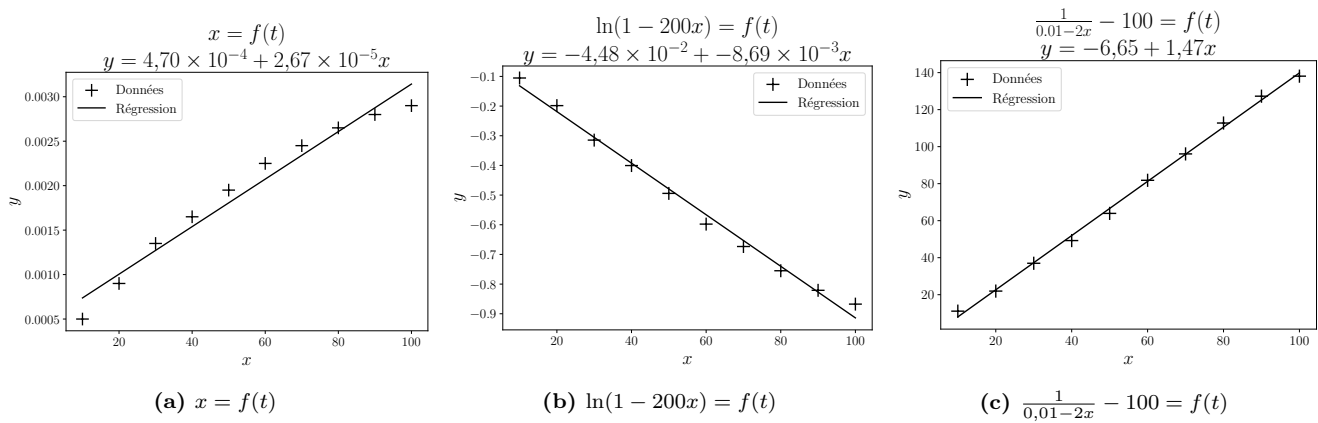


FIGURE 1 – Graphiques.

On obtient les graphes suivants :

- 10 À l'aide d'un des graphes, déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse dont on précisera l'unité.

Réponse

La courbe qui ressemble le plus à une droite est la courbe 3 : les données sont réparties plus aléatoirement que la courbe 2 qui ressemble plus à une parabole. La première ne convient clairement pas.

On en déduit que la réaction est le mieux modélisée par une réaction d'ordre 2. La pente de la droite ajustée est $1,47 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1} = 2k/V_0$. Puisque $V_0 = 100 \times 10^{-3} \text{ L}$, on en déduit que

$$k = 7,35 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$



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

Réponse

La vitesse de dissolution des coraux est assez lente car elle est d'autant plus grande que la concentration en ions H^+ est grande, c'est-à-dire que le pH est petit. Or, actuellement, le pH de l'océan est de l'ordre de 8,0. Cependant, à cause des activités humaines, les océans s'acidifient en raison de la hausse de CO_2 dissout dedans. Les coraux vont donc se dissoudre de plus en plus vite.

