

41 Danger en spéléologie

1.

Équation de réaction	$\text{CaCO}_3(s) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(aq) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(aq) + \text{CO}_2(g) + 3 \text{H}_2\text{O}(l)$				
État	Quantités de matière				
initial	n_0	n_s	0	0	–
final	$n_0 - x_{\max}$	$n_s - 2x_{\max}$	x_{\max}	x_{\max}	–

2. D'après la loi des gaz parfaits rappelée dans les données :

$$P_{\text{atm}} \times V_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} RT = xRT, \text{ soit } x = \frac{P_{\text{atm}} V_{\text{CO}_2}}{RT}.$$

3. À l'état final : $P_{\text{atm}} \times V_{\text{max}} = x_{\max} RT$, d'où $V_{\text{max}} = \frac{x_{\max} RT}{P_{\text{atm}}}$.

D'après le tableau d'avancement ci-dessus, $x_{\max} = \min \left\{ n_0; \frac{n_s}{2} \right\}$.

D'après l'énoncé, $n_0 = 20,0 \text{ mmol}$ et $n_s = [\text{H}_3\text{O}^+]_i \times V_s = 100 \times 0,1 = 10,0 \text{ mmol}$.

Donc $n_0 > \frac{n_s}{2}$, d'où $x_{\max} = \frac{n_s}{2}$.

$$V_{\text{max}} = \frac{n_s RT}{2P_{\text{atm}}} = \frac{10 \times 10^{-3} \times 8,314 \times (25+273)}{2 \times 1,013 \times 10^5} = 1,22 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \\ = 0,122 \text{ L} = 122 \text{ mL.}$$

On note dans le tableau de valeurs expérimentales $V_{\text{CO}_2}(t_i) = 121 \text{ mL} \approx V_{\text{max}}$; donc l'état final correspond à l'état d'avancement maximal, la transformation peut être considérée comme totale.

4.

t (en s)	0	20	40	60	80	100	120	140
V_{CO_2} (en mL)	0	29	49	63	72	79	84	89
x (en mmol)	0,00	1,19	2,00	2,58	2,94	3,23	3,43	3,64
t (en s)	160	180	200	220	240	260	280	300
V_{CO_2} (en mL)	93	97	100	103	106	109	111	113
x (en mmol)	3,80	3,97	4,09	4,21	4,33	4,46	4,54	4,62
t (en s)	320	340	360	380	400	420	440	
V_{CO_2} (en mL)	115	117	118	119	120	120	121	
x (en mmol)	4,70	4,78	4,82	4,87	4,91	4,91	4,95	

Voir la représentation graphique (en violet) ci-dessous.

5. La pente de la courbe diminue au cours du temps. Or $n_{\text{CO}_2}(t) = x(t)$, donc la pente de la courbe représentant l'évolution de n_{CO_2} diminue au cours du temps. Pendant des intervalles de temps égaux, la quantité de CO_2 produite par unité de volume de la solution est de plus en plus faible. On peut en déduire que

la vitesse volumique de formation de CO_2 $v_{\text{f,CO}_2} = \frac{1}{V_{\text{solution}}} \times \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt}$ diminue au cours du temps.

6. $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2} = 2,5 \text{ mmol}$.

Par lecture graphique (courbe ci-dessous), l'antécédent du point d'ordonnée 2,5 mmol est $t_{1/2} = 57 \text{ s}$.

7. La température est un facteur cinétique : une diminution de la température a pour effet de ralentir l'évolution temporelle de la transformation, la vitesse volumique initiale de formation de CO_2 diminue.

8. D'après la réponse précédente, la pente à l'origine de la courbe diminue. Par ailleurs, $t_{1/2}$ augmente.

L'allure de l'évolution de l'avancement en fonction du temps dans ce cas est représentée en bleu ci-dessous.

