

ECOLE DES PONTS PARISTECH,
SUPAERO (ISAE), ENSTA PARISTECH,
TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,
MINES DE SAINTETIENNE, MINES DE NANCY,
TÉLÉCOM BRETAGNE, ENSAE PARISTECH (FILIERE MP)
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (FILIERE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2011

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : PSI

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit

Sujet mis à la disposition des concours :

Cycle International, ENSTIM, TELECOM INT, TPE-EIVP.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la
première page de la copie :

CHIMIE 2011-Filière PSI

Cet énoncé comporte 8 pages de texte.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il est invité à le signaler sur sa copie et à poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il aura été amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

LE CALCIUM ET LE MAGNESIUM

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

A) structure électronique et structure cristallographique à l'état métallique.

1- Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de calcium puis à l'atome de magnésium situé juste au-dessus dans la classification périodique.

2- Justifier la stabilité du degré d'oxydation +II pour ces éléments.

3- Comparer les pouvoirs réducteurs respectifs du calcium et du magnésium, justifier.

Le calcium métallique cristallise sous deux types de structure. L'une est de type cubique à faces centrées, notée Ca_α et l'autre de type cubique centrée, notée Ca_β

4- Représenter la maille conventionnelle de ces deux types de structure. Préciser la coordinence et le nombre d'atomes par maille dans chaque cas.

5- En expliquant le raisonnement, exprimer en fonction des données le rayon de l'atome de calcium dans la structure Ca_q .

B) Le carbure de calcium et l'acétylène (éthyne).

Le carbure de calcium CaC_2 est un solide à partir duquel on peut produire aisément de l'éthyne gazeux C_2H_2 .

6- Proposer un réactif simple, courant et facile à utiliser, et écrire la réaction correspondante.

7- Expliquer l'intérêt de cette réaction pour les lampes à « acétylène » (=éthyne) qui ont été utilisées par exemple en spéléologie.

8- Décrire la nature de la liaison chimique entre les atomes de carbone de l'éthyne. Préciser la géométrie de la molécule.

9- Ecrire la réaction de combustion complète de l'éthyne en posant le coefficient stoechiométrique de l'éthyne égal à 1 (tous les réactifs sont à l'état gazeux).

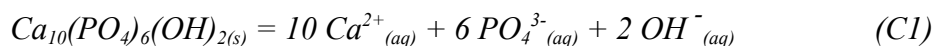
On étudie à présent la combustion d'un mélange stoechiométrique air-éthyne. Les gaz entrent à la température $T=298\text{ K}$ et à la pression $P=1,0\text{ bar}$ dans la flamme, on considèrera que le système évolue de manière adiabatique. On supposera que l'air est constitué à 20% de dioxygène et 80% de diazote (proportions molaires).

10- Exprimer en fonction des données l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'éthyne à 298 K, $\square_r H^0_{\text{coml}}$.

11- A l'aide d'un chemin thermodynamique qu'on explicitera, calculer la température T_{flamme} des gaz après combustion complète sous pression constante de 1 bar (température de flamme).

C) Le calcium, constituant des dents. Physico-chimie bucco-dentaire.

L'émail dentaire est composé à 95% d'hydroxyapatite, solide ionique de formule brute $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2(s)}$. Sa dissolution en solution aqueuse s'écrit :



La constante d'équilibre sera notée K_{s1} .

12- Proposer une structure de Lewis pour l'ion phosphate.

13- Calculer (avec une précision raisonnable) la solubilité s de l'hydroxyapatite à 37°C dans une solution de pH fixé à 7,2 ne contenant pas d'autres espèces de calcium ni de phosphate dans l'état initial.

La salive en contact avec l'émail dentaire étant constamment renouvelée, ce dernier risque théoriquement de se dissoudre peu à peu. En réalité la salive contient des ions Ca^{2+} et HPO_4^{2-} dont on supposera les concentrations constantes :

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

On considèrera tout d'abord que le pH salivaire est fixe : $\text{pH} = 7,2$

14- Déterminer le signe de l'affinité chimique de la réaction (C1) dans ces dernières conditions. Conclure.

On considère à présent un pH variable et on suppose toujours:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

15- Montrer qu'en dessous d'une certaine valeur de pH qu'on évaluera à une demi-unité près, il existe un risque de dissolution d'hydroxyapatite (déminéralisation, première étape de l'apparition de caries).

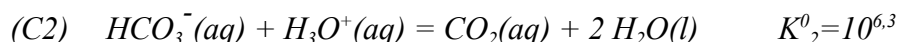
16- Montrer qu'au-dessus d'une certaine valeur de pH qu'on évaluera à une demi-unité près, il existe un risque de précipitation de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ (participant à la formation de « tartre » dentaire).

On considère que, pour un milieu salivaire normal, le pH doit être voisin de 7,2: il est donc important que le pH de la salive puisse être régulé de manière efficace. La partie suivante est consacrée à l'étude de cette régulation.

La dégradation des débris alimentaires, par les bactéries présentes dans la salive, produit des ions H_3O^+ ; de même, de nombreuses boissons gazeuses (sodas, jus de fruits...) sont relativement acides. Pour neutraliser très rapidement cette acidité, les glandes salivaires libèrent des ions HCO_3^- dans la salive (jusqu'à $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

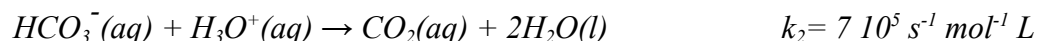
On adopte dans la suite les notations K_n^0 pour désigner des constantes d'équilibre thermodynamique et k_n pour des constantes cinétiques.

Il se produit alors les réactions suivantes :



Cinétique de la réaction (C2)

On étudie, dans l'eau et à $\text{pH} = 7,2$, la réaction directe de (C2) qu'on suppose être un processus élémentaire :



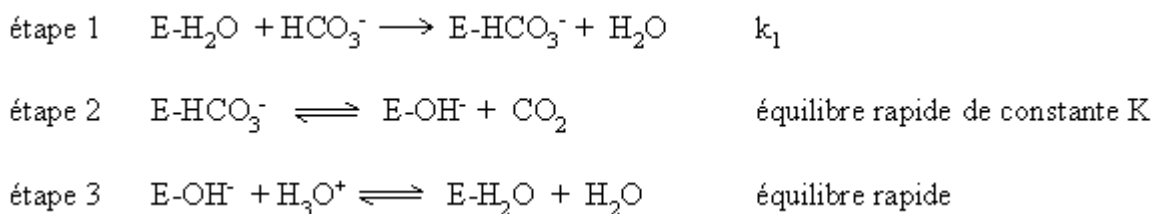
On suppose qu'à $\text{pH} = 7,2$, on peut négliger la réaction inverse.

17- Ecrire la loi de vitesse de la réaction. Expliquer pourquoi elle est d'ordre 1 dans les conditions expérimentales considérées. Evaluer le temps de demi-réaction vis-à-vis de $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ dans une solution aqueuse dont le pH est fixé à 7,2. Quelle conclusion en tirez-vous quant à la régulation du pH salivaire ?

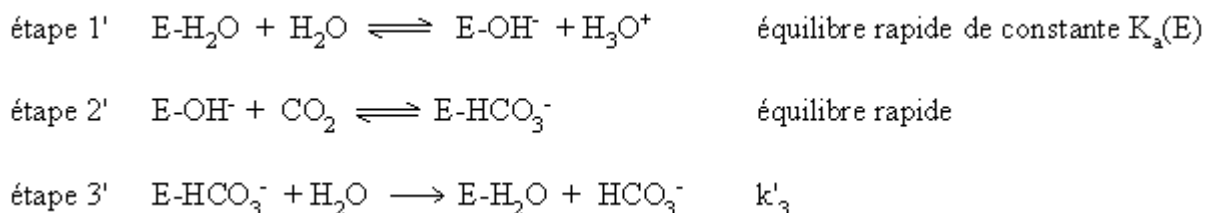
En fait, la salive contient une enzyme, l'anhydrase carbonique VI, qui augmente considérablement les vitesses des réactions directes et inverses de (C2), on peut alors considérer que dans la salive, ces deux réactions sont quasi-instantanées et que l'équilibre thermodynamique est établi à tout moment pour la réaction (C2).

Etude cinétique de l'anhydrase carbonique VI

Pour la réaction directe de (C2) catalysée par l'anhydrase carbonique VI, notée E-H₂O, on propose le schéma cinétique simplifié suivant (toutes les espèces écrites dans ces deux mécanismes sont en solution aqueuse, dans un système qui évolue à T=310,15 K et à volume V constant.) :



Pour la réaction inverse de (C2) catalysée par l'anhydrase carbonique VI, on propose le schéma cinétique simplifié suivant :



Pour la réaction directe, la vitesse de réaction v est définie comme la vitesse de disparition des ions HCO_3^- . Pour la réaction inverse, la vitesse de réaction v' est définie comme la vitesse d'apparition des ions HCO_3^- .

On note $[\text{E}]_t = [\text{E-H}_2\text{O}] + [\text{E-OH}^-] + [\text{E-HCO}_3^-]$ la concentration totale en espèces enzymatiques et $K_a(\text{E})$ la constante d'acidité de E-H₂O

On observe expérimentalement que la concentration $[\text{E-HCO}_3^-]$ est négligeable devant $[\text{E-H}_2\text{O}]$ et $[\text{E-OH}^-]$.

18- Exprimer la loi de vitesse associée à v' et montrer qu'elle peut se mettre sous la forme

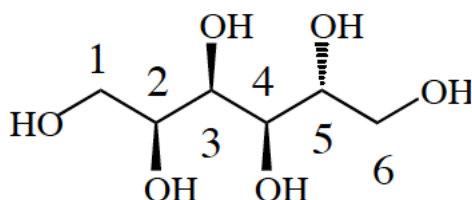
$$v' = v'_0 \frac{[H_3O^+]}{K_a(E)} \quad \text{où } v'_0 \text{ est fonction de } K, [E]_t, [CO_2(aq)] \text{ et } k'_3 [H_2O].$$

19- Quelle est la relation entre v et v' à l'équilibre?

20- Dans un milieu salivaire normal à l'équilibre ($pH \approx 7,2$), on trouve $v \approx v'_0 / 2$. Evaluer la constante $K_a(E)$.

Le sorbitol, molécule présente dans les dentifrices.

Les dentifrices industriels contiennent diverses molécules organiques, dont le sorbitol représenté ci-après :



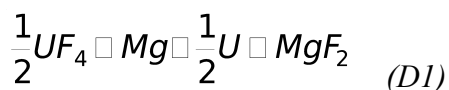
21- Proposer un nom pour le sorbitol en nomenclature systématique, sans indication de stéréochimie.

22- La molécule de sorbitol est-elle chirale ? Justifier. Comment le vérifier expérimentalement ?

23- Déterminer le descripteur stéréochimique des atomes de carbone 2 et 3.

D) Le magnésium en métallurgie.

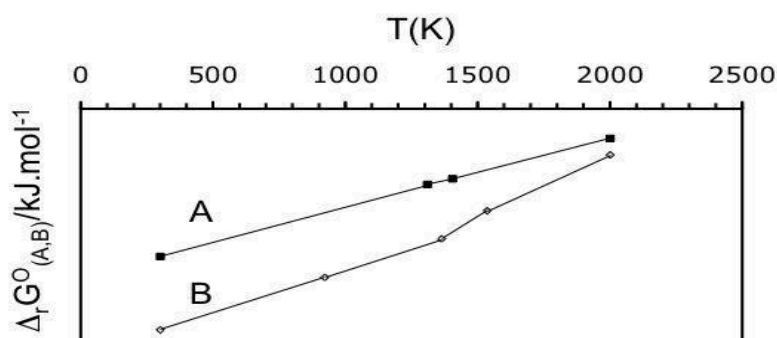
Le magnésium et le calcium sont utilisés dans l'élaboration de nombreux métaux par réduction des oxydes, chlorures ou fluorures de ces derniers. Dans le cas de l'uranium, le magnésium intervient en fin de processus selon la réaction :



L'étude de ce type de réaction est similaire à celle de couples oxydes métalliques/métal par les diagrammes d'Ellingham. Le dioxygène $O_{2(g)}$ est juste remplacé par le difluor $F_{2(g)}$. Les deux couples étudiés ici selon l'approximation d'Ellingham sont alors UF_4/U et MgF_2/Mg .

24- Ecrire les équations de formation de UF_4 et de MgF_2 à partir respectivement de U et Mg en imposant un coefficient stoechiométrique égal à 1 pour $F_{2(g)}$.

On représente dans la figure suivante les variations d'enthalpie libre standard de ces réactions en fonction de la température. L'axe des ordonnées est volontairement non gradué, et l'axe des abscisses le coupe à une valeur non précisée qui n'est pas zéro.



25- Attribuer aux indices A et B les réactions correspondantes, en expliquant brièvement le raisonnement. Expliquer les ruptures dans les pentes des droites d'Ellingham. Pourquoi certaines sont-elles plus marquées que d'autres ?

26- Calculer à l'aide des données les valeurs des pentes des portions de droite correspondant au magnésium entre 1000 K et 1500 K.

La réaction (D1) s'effectue à 1500°C dans le procédé réel.

27- Compléter l'écriture de la réaction (D1) en faisant apparaître l'état physique des constituants.

28- Donner l'expression de l'affinité chimique pour la réaction (D1) en fonction de $\Delta_f G_A^0$, $\Delta_f G_B^0$ et de la pression partielle d'un gaz qu'on précisera.

29- La réaction (D1) est-elle thermodynamiquement favorisée à 1500°C ? Justifier.

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06$

Numero atomique : Ca : $Z=20$; P : $Z=15$

Masse molaire : $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$

Paramètre de maille de la structure Ca_a : $a=560\text{pm}$

Produit ionique de l'eau : à 310K, on prendra $pK_e = 14,0$

pKa de couples acido-basiques à 310,15 K :

$H_3PO_4 / H_2PO_4^-$ $pK_{a1} = 2,15$

$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ $pK_{a2} = 7,2$

HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} $pK_{a3} = 12,1$

Constantes de solubilité à 310,15 K :

Hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(s)$ $pK_{s1} = 117$

Phosphate de calcium $Ca_3(PO_4)_2(s)$ $pK_{s2} = 27$

Données thermodynamiques :

Enthalpies standard de formation à 298 K et capacités calorifiques molaires (supposées indépendantes de la température) à pression constante :

	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$C_2H_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$N_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ / kJ.mol^{-1}$	-390	-240	230	0	0
$c_p / J K^{-1}.mol^{-1}$	40	40	40	30	30

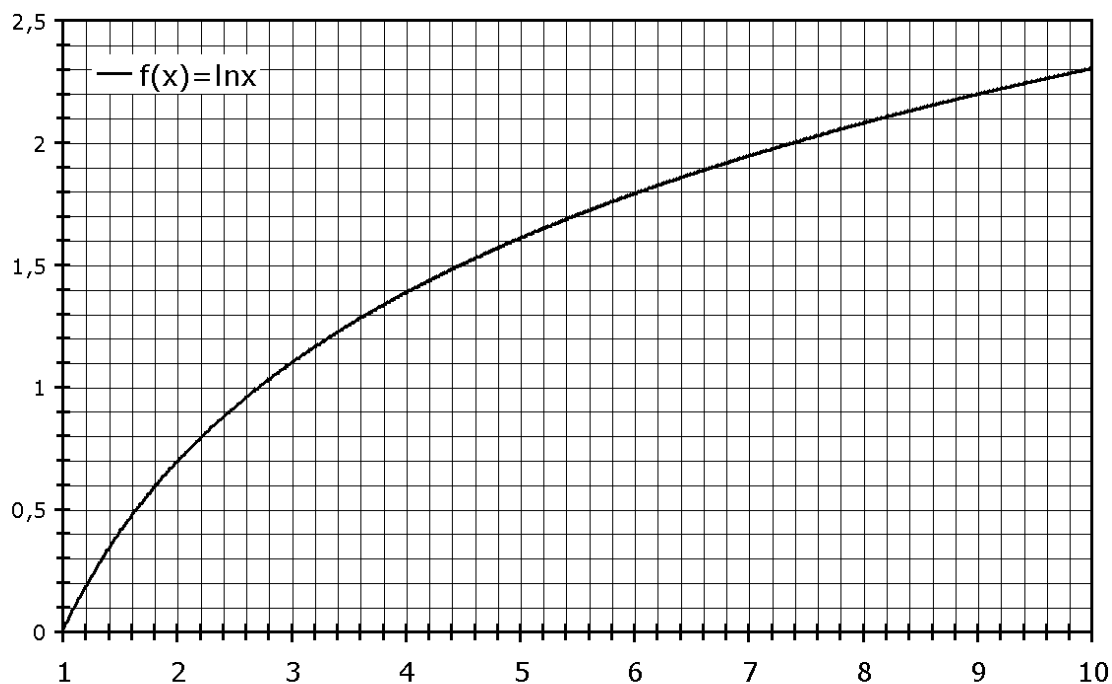
Enthalpies standard de formation à 298 K, entropies standard à 298 K et températures de changement d'état :

	$F_{2(g)}$	$Mg_{(s)}$	$Mg_{(l)}$	$Mg_{(g)}$	$MgF_{2(s)}$	$MgF_{2(l)}$
$\Delta_f H^\circ / kJ.mol^{-1}$	0	0	9	146	-1124	-1066
$S_m^\circ / J K^{-1}.mol^{-1}$	203	33	42	149	57	95
$T_\square / K$	-	922	1363	-	1536	>2000

	$U_{(s)}$	$U_{(l)}$	$UF_{4(s)}$	$UF_{4(l)}$
$\Delta_f H^\circ / kJ.mol^{-1}$	0	16	-1921	-1874
$S_m^\circ / J K^{-1}.mol^{-1}$	50	64	152	188
$T_\square / K$	1405	>2000	1309	>2000

T_ϕ représentant la température de fusion pour un solide, la température de vaporisation pour un liquide.

Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$



FIN DE L'ENONCE