

CHIMIE

Partie D : À propos de l'élément calcium

Le calcium est un élément relativement abondant tant dans l'écorce terrestre que dans les êtres vivants. Dans un premier temps nous allons nous intéresser aux propriétés chimiques de l'élément et à son abondance, pour ensuite étudier une technique de dosage des ions calcium dans une eau.

La majorité des questions de cette partie sont indépendantes. Les données numériques nécessaires aux applications numériques sont rassemblées à la fin de la partie.

Abondance et propriétés de l'élément calcium

D.1. Donner les configurations électroniques, dans leur état fondamental, de l'atome de calcium Ca et de l'ion calcium Ca^{2+} auquel il peut mener.

D.2. Dans quelle colonne de la classification périodique se trouve l'élément calcium ? Quel nom portent les éléments de cette famille chimique ?

D.3. Dans un cristalliseur rempli d'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes de phénolphthaleïne, on dépose un petit morceau de calcium métallique. Le métal réagit vivement avec l'eau et la solution contenue dans le cristalliseur rosit. On admet que la réaction s'accompagne d'un dégagement de dihydrogène gazeux.

D.3.1. Quelle est la nature (acide, neutre ou basique) de la solution finale ? Justifier votre réponse.

D.3.2. Montrer que la transformation étudiée est une réaction d'oxydo-réduction en écrivant les demi-équations électroniques, puis l'équation de la réaction globale.

D.4. Le squelette d'un homme adulte a une masse moyenne $m = 12,0$ kg. Les os sont constitués par de l'eau (50% en masse), des composés organiques (25 % en masse) et des composés minéraux (25 % en masse). En première approximation, on peut admettre que le phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ est l'unique composé minéral présent dans les os.

D.4.1. En négligeant toute présence de calcium hors des os, évaluer la masse m_{Ca} totale de calcium présente chez un adulte.

D.4.2. Bien que présentant un aspect fortement minéral, les os sont des tissus vivants. Le calcium du squelette est en renouvellement permanent, 20 % de la masse totale de calcium se trouvant remplacée en environ une année (on considérera 360 jours). Sachant qu'un litre de lait apporte 1110 mg de calcium, quel volume de lait devrait boire un adulte quotidiennement s'il voulait couvrir complètement, avec ce seul aliment, ses besoins en calcium ?

Étude de la dureté d'une eau

L'eau contient un certain nombre d'ions, dont les ions calcium et magnésium. On appelle «dureté d'une eau » la grandeur sans dimension d définie en fonction des concentrations molaires en ions calcium et magnésium (exprimées en mol.L^{-1}) par la relation suivante :

$$d = \frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{1,0 \cdot 10^{-4}}$$

L'eau est considérée comme dure si $d \geq 30$.

D.5. Mise en évidence de la présence d'ions calcium

Les ions calcium Ca^{2+} forment avec les ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ un précipité blanc d'oxalate de calcium de produit de solubilité K_s .

D.5.1. Écrire l'équation traduisant la formation du précipité d'oxalate de calcium. À quelle condition sur les concentrations molaires initiales des différents ions y a-t-il précipitation ?

D.5.2. Une eau dure possède une concentration molaire en ions calcium $[\text{Ca}^{2+}]_0 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Quel volume minimal V_m d'une solution d'oxalate d'ammonium à $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ faut-il verser dans un tube à essais contenant $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'eau pour voir apparaître le précipité (on pourra négliger la dilution) ? Conclure sur la pertinence d'un test à l'oxalate d'ammonium pour mettre en évidence qualitativement la présence d'ions calcium dans une solution.

L'ion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ est en fait une dibase intervenant dans les couples de l'acide éthanedioïque $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. ($\text{p}K_1 = 1,3$ et $\text{p}K_2 = 4,3$).

D.5.3. Écrire les deux couples acido-basiques associés à l'acide éthanedioïque et tracer le diagramme de prédominance des espèces appartenant à ces couples.

D.5.4. Au pH d'une eau usuelle, l'ion oxalate est-il bien l'espèce majoritaire ? Justifier votre réponse.

D.6. Dosage des ions calcium et magnésium

On utilise un dosage complexométrique par l'EDTA, dans un milieu tamponné à $\text{pH} = 9$ (obtenu à l'aide d'un tampon ammoniacal). On dose les deux ions simultanément selon le protocole suivant :

- Pipeter exactement $V_{\text{eau}} = 50,0 \text{ mL}$ de l'eau étudiée et l'introduire dans un erlenmeyer de 150 mL .
- Ajouter une solution d'ammoniac à 7 mol.L^{-1} jusqu'à atteindre $\text{pH} = 9$.
- Ajouter un peu de noir Eriochrome T (NET) de telle sorte que la solution soit colorée de manière soutenue tout en laissant encore la lumière traverser la solution.
- Doser la solution obtenue par l'EDTA à $C_I = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume équivalent est repéré par le changement de couleur de la solution. On repère pour l'expérience ainsi réalisée $V_I = 10,7 \text{ mL}$.

L'EDTA (ou éthylène diammine tétracétate) est une tétrabase, notée Y^{4-} , associée au tétracide H_4Y . À $\text{pH} = 9$, Y^{4-} est la forme majoritaire.

Le NET donne en présence d'ions Mg^{2+} une coloration rouge due à la formation d'un complexe coloré. En l'absence d'ions Mg^{2+} , et dans le domaine de pH considéré, la couleur d'une solution contenant du NET est bleue. On supposera que l'eau étudiée contient suffisamment d'ions Mg^{2+} pour que le changement de couleur serve d'indication de dosage de Ca^{2+} et Mg^{2+} .

D.6.1. Faire un schéma clair et annoté du dispositif mis en oeuvre pour le dosage.

D.6.2. Écrire les équations de complexation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par l'EDTA.

D.6.3. Exprimer, à l'équivalence, $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eau}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{eau}}$ en fonction de C_b , V_1 et V_{eau} . Faire ensuite l'application numérique.

D.6.4. Calculer d relative à l'eau étudiée et conclure quant à sa dureté.

D.7. Dosage sélectif des ions Ca^{2+}

Sur un nouvel échantillon d'eau de $V_{\text{eau}} = 50,0 \text{ mL}$, on ajoute de la soude à 5 mol.L^{-1} jusqu'à $\text{pH} = 12$ environ. On ajoute un peu de NET et on dose l'échantillon par l'EDTA comme précédemment. On mesure un nouveau volume équivalent $V_2 = 4,3 \text{ mL}$.

D.7.1. Afin de justifier le choix du pH auquel ce nouveau dosage a lieu, on se propose d'établir un diagramme d'existence des deux précipités en fonction du pH.

On considère une solution pour laquelle $[\text{Ca}^{2+}]_0 = [\text{Mg}^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute sans variation de volume de la soude pour rendre la solution de plus en plus basique. Déterminer les pH d'apparition des deux précipités $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$. Porter les résultats sur un axe de pH.

D.7.2. Pour l'eau étudiée calculer $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eau}}$.

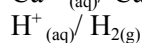
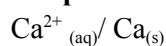
Données numériques pour la partie D :

Numéro atomique du calcium : $Z = 20$

Phénolphtaléine :

- zone de virage : $\text{pH} = 8$ à 10
- coloration forme acide : incolore
- coloration forme basique : rose

Couples rédox :



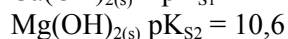
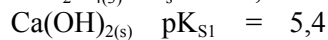
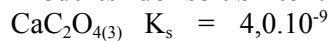
Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} :

Ca : 40

P : 31

O : 16

Produits de solubilité :



Fin de la partie D

CONCOURS COMMUN SUP 2010 DES ÉCOLES DES MINES D'ALBI, ALÈS, DOUAI, NANTES

Épreuve de Physique-Chimie (toutes filières)

Page 3/5

Partie E : Le dihydrogène et son utilisation

La majorité des questions de cette partie sont indépendantes. Les données numériques nécessaires aux applications numériques sont rassemblées à la fin de la partie.

E.1. Étude d'une pile à combustible

Les ressources énergétiques ont été largement axées, dans les décennies passées, sur l'utilisation des composés carbonés fossiles (charbon, pétrole, gaz ...). L'énergie calorifique ainsi produite étant transformée en énergie mécanique ou électrique. Ce mode de production énergétique présente des inconvénients majeurs :

- épuisement des réserves naturelles en combustibles fossiles ;
- pollution ;
- rendement de conversion faible.

La pile à combustible est un mode de production énergétique qui permet de transformer de manière continue de l'énergie chimique en énergie électrique et ce avec des comburants de faible coût. Nous nous intéressons ici à la pile à combustible utilisant le dihydrogène et le dioxygène en tant que comburants, et qui présente donc des avantages écologiques.

E.1.1. Considérons une « demi-pile à hydrogène » à la température $T = 298 \text{ K}$. Écrire la demi-équation électronique associée puis l'expression de son potentiel E_1 , en fonction de la pression en dihydrogène $P(\text{H}_2)$ et de la concentration en ions oxonium $[\text{H}^+]$.

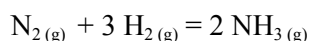
E.1.2. Considérons une « demi-pile à oxygène » à la température $T = 298 \text{ K}$. Écrire la demi-équation électronique associée puis l'expression de son potentiel E_2 en fonction du potentiel standard E° , de la pression en dioxygène $P(\text{O}_2)$ et de la concentration en ions oxonium $[\text{H}^+]$.

E.1.3. La pile globale est formée par l'association de ces deux demi-piles. Écrire l'équation de la transformation globale qui se produit dans cette pile, puis exprimer sa f.e.m. E en fonction de E° , $P(\text{O}_2)$ et $P(\text{H}_2)$. Calculer E pour $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1,0 \text{ bar}$.

Fin de la partie E.1.

E.2. Synthèse de l'ammoniac

La réaction de synthèse de l'ammoniac s'effectue à partir de dihydrogène et de diazote selon la réaction suivante :



E.2.1. Exprimer l'enthalpie de cette réaction $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$ en fonction des énergies de liaison $E(\text{N}=\text{N})$, $E(\text{N}-\text{H})$ et $E(\text{H}-\text{H})$. Calculer ensuite numériquement $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

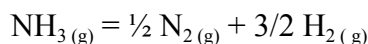
E.2.2. Dédurre de la question précédente la valeur de l'enthalpie de formation de l'ammoniac $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3)$. Justifier la réponse.

E.2.3. Industriellement, la réaction a lieu à 525°C . Exprimer l'enthalpie de la réaction $\Delta_r H^\circ(T)$ à cette température en fonction de $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$ et des capacités thermiques nécessaires. Calculer ensuite numériquement $\Delta_r H^\circ(T)$.

Fin de la partie E.2.

E.3. Cinétique de décomposition de l'ammoniac

On s'intéresse à présent à la cinétique de la réaction de décomposition de l'ammoniac réalisée à volume constant V et à la température T :



On suppose cette réaction d'ordre entier n ($\neq 1$) et de constante de vitesse k .

E.3.1. Écrire en fonction de n et de k l'équation différentielle à laquelle satisfait la fonction $c(t) = [\text{NH}_3](t)$.

E.3.2. En intégrant cette équation différentielle, montrer que :

$$[\text{NH}_3](t) = ([\text{NH}_3]_0^{1-n} + (n-1)kt)^{1/1-n} \quad ([\text{NH}_3]_0^{1-n} + (n-1)kt)^{1/1-n}$$

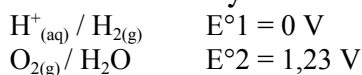
E.3.3. Soit P_0 la pression initiale en ammoniac, exprimer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en fonction de P_0 , R (constante du gaz parfait), T , n et k .

E.3.4. On peut expérimentalement à température fixée T réaliser la mesure des temps de demi-réaction pour différentes valeurs de P_0 . Comment exploiter cette mesure pour déterminer les valeurs de n et de k ?

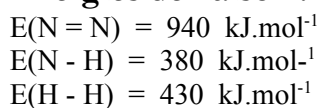
Fin de la partie E.3.

Données numériques pour la partie E :

Potentiels d'oxydoréduction



Énergies de liaison :



Capacités calorifiques en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

:

Elles seront toutes prises égales à 30.

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06$$

Fin de la partie E

Fin de l'épreuve