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

CONCOURS D'ADMISSION 2011

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : MP

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 MP

Cet énoncé comporte 7 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_{α}.

B) Formation de la chaux vive.

Le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre est le carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$, à partir duquel on peut obtenir l'oxyde de calcium (ou chaux vive) $CaO_{(s)}$ et l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte) $Ca(OH)_{2(s)}$.
La chaux vive est obtenue par calcination du carbonate de calcium à une température de 1200 K selon la réaction :

$$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad (B1)$$

6- Donner l'expression de la constante d'équilibre de la réaction (B1).

7- Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.

8- Calculer l'entropie standard de la réaction à 298 K.

Les valeurs de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de la réaction (B1) à 1200 K sont respectivement :
$\Delta_r H^0 = 174\ kJ.mol^{-1}$ *et* $\Delta_r S^0 = 153\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

9- Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham. Est-elle valide pour la réaction (B1) entre 298 K et 1200 K ? Justifier.

10- Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (B1) à 1200 K.

11- En déduire la valeur de la pression en $CO_{2(g)}$ à l'équilibre à 1200 K.

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

L'émail dentaire est composé à 95% d'hydroxyapatite, solide ionique de formule brute $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2(s)}$. Sa dissolution en solution aqueuse s'écrit :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2(s)} = 10\ Ca^{2+}_{(aq)} + 6\ PO_4^{3-}{}_{(aq)} + 2\ OH^-_{(aq)} \qquad (C1)$$

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 :
$[Ca^{2+}]=[HPO_4^{2-}] = 2.10^{-4}$ mol.L^{-1}
On considèrera tout d'abord que le pH salivaire est fixe : 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:
$[Ca^{2+}]=[HPO_4^{2-}] = 2.10^{-4}$ 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 $Ca_3(PO_4)_{2(s)}$ (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 6.10^{-2} mol.L^{-1}) .
On adopte dans la suite les notations K^0_n pour désigner des constantes d'équilibre thermodynamique et k_n pour des constantes cinétiques.
Il se produit alors les réactions suivantes :

(C2) $HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) = CO_2(aq) + 2\,H_2O(l)$ $\qquad K^0_2=10^{6,3}$

(C3) $CO_2(aq) = CO_2\,(g)$ $\qquad K^0_3$

Cinétique de la réaction (C2)

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

$HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow CO_2(aq) + 2H_2O(l)$ $\qquad k_2= 7\ 10^5$ s^{-1} mol^{-1} L

On suppose qu'à 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 HCO_3^-(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 directe et inverse 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-H_2O, 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.) :

étape 1 $\quad E\text{-}H_2O + HCO_3^- \longrightarrow E\text{-}HCO_3^- + H_2O \qquad k_1$

étape 2 $\quad E\text{-}HCO_3^- \rightleftharpoons E\text{-}OH^- + CO_2$ $\qquad$ équilibre rapide de constante K

étape 3 $\quad E\text{-}OH^- + H_3O^+ \rightleftharpoons E\text{-}H_2O + H_2O$ $\qquad$ équilibre rapide

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

étape 1' $\quad E\text{-}H_2O + H_2O \rightleftharpoons E\text{-}OH^- + H_3O^+$ $\qquad$ équilibre rapide de constante $K_a(E)$

étape 2' $\quad E\text{-}OH^- + CO_2 \rightleftharpoons E\text{-}HCO_3^-$ $\qquad$ équilibre rapide

étape 3' $\quad E\text{-}HCO_3^- + H_2O \longrightarrow E\text{-}H_2O + HCO_3^- \qquad k'_3$

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 $[E]_t = [E\text{-}H_2O] + [E\text{-}OH^-] + [E\text{-}HCO_3^-]$ la concentration totale en espèces enzymatiques et $K_a(E)$ la constante d'acidité de $E\text{-}H_2O$

On observe expérimentalement que la concentration $[E\text{-}HCO_3^-]$ est négligeable devant $[E\text{-}H_2O]$ et $[E\text{-}OH^-]$.

18- Exprimer la loi de vitesse associée à v' et montrer qu'elle peut se mettre sous la forme $v' = v'_0 \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a(E)}\right)^{-1}$ où v'_0 est fonction de K, $[E]_t$, $[CO_2(aq)]$ et $k'_3[H_2O]$.

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

20- Donner l'allure de v/v'_0 en fonction du pH .

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

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 :

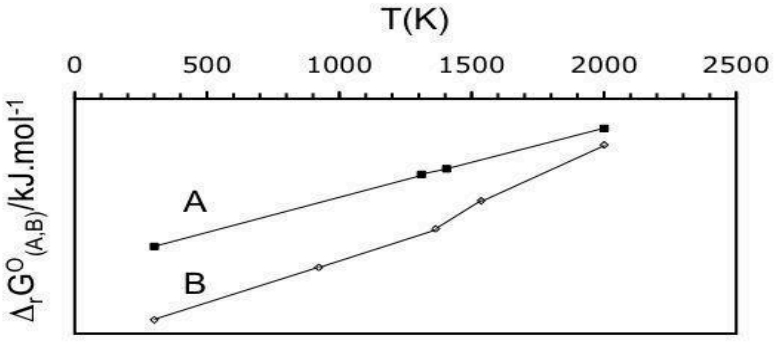
$$\frac{1}{2}UF_4 + Mg = \frac{1}{2}U + MgF_2 \qquad (D1)$$

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.

22- Expliquer pourquoi on pourrait en principe utiliser du calcium plutôt que du magnésium. Proposer des hypothèses raisonnables pour expliquer que c'est le magnésium qui est choisi dans le procédé.

23- 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.



24- 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 ?

25- 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.

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

27- Donner l'expression de l'affinité chimique pour la réaction (D1) en fonction de $\Delta_r G^0_A$, $\Delta_r G^0_B$ et de la pression partielle d'un gaz qu'on précisera.

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

<u>Données</u> :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}0.10^{23}$ mol^{-1}.
Constante des gaz parfaits :R= 8,3 J.K^{-1}.mol^{-1}
Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln 10 \approx 0{,}06V$
Numero atomique : Ca : Z=20; P : Z= 15
Masse molaire : M(Ca) = 40,1 g.mol^{-1}

Paramètre de maille de la structure Ca_α : a=560pm

Produit ionique de l'eau : à 310,15K, on prendra pKe = 14,0

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

H_3PO_4/ $H_2PO_4^-$ $pKa_1 = 2,15$

$H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-} $pKa_2 = 7,2$

HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} $pKa_3 = 12,1$

Constantes de solubilité à 310,15 K :

Hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (s) $pKs_1 = 117$

Phosphate de calcium $Ca_3(PO_4)_2$ (s) $pKs_2 = 27$

Données thermodynamiques :

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

constituant	$CaCO_{3(s)}$	$CaO_{(s)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ / kJ.mol^{-1}$	-1207	-635	-394
$S_m^\circ / J.K^{-1}.mol^{-1}$	93	38	214

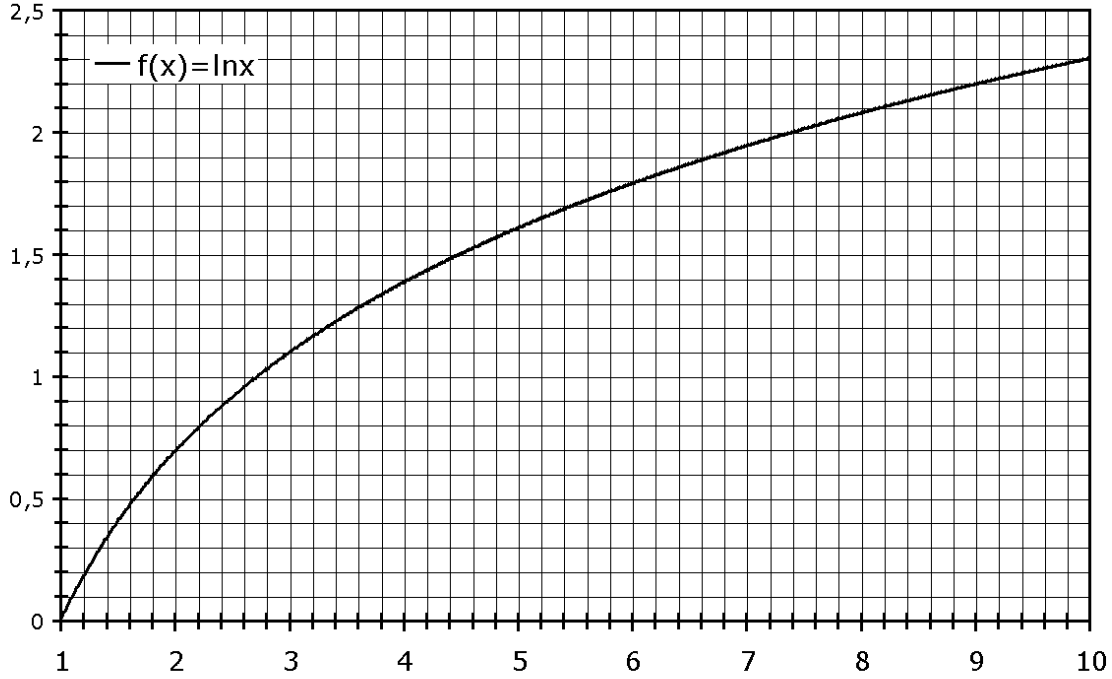
constituant	$F_{2(g)}$	$Mg_{(s)}$	$Mg_{(l)}$	$Mg_{(g)}$	$MgF_{2(s)}$	$MgF_{2(l)}$
$\Delta_f H^\circ / kJ.mol^{-1}$	0	0	9	146	-1124	-1066
$S_m^\circ / J.K^{-1}.mol^{-1}$	203	33	42	149	57	95
T_φ /K	-	922	1363	-	1536	>2000

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

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

Tournez la page S.V.P.

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



FIN DE L'ENONCE