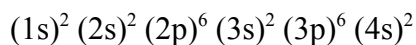

PROBLEME 1 QUELQUES REACTIONS DU CALCIUM ET DE SES DERIVES

PARTIE A : PROPRIETES ATOMIQUES

A1)

Les alcalinoterreux sont placés sur la deuxième colonne, ici quatrième ligne :

Ca : Z = 20



La configuration $(4s)^0$ est obtenu pour le cation

Ca²⁺

A2)

Seules les énergies du niveau 4s sont à considérer :

Pour Ca $\sigma_{4s} = (2*1) + (8*1) + (8*0.85) + (1*0.35) = 17.15$

$$Z^* = 2.85$$

$$E_{4s} = -13.6 * = -6.90 \text{ eV}$$

Pour Ca⁺ $\sigma_{4s} = (2*1) + (8*1) + (8*0.85) = 16.8$

$$Z^* = 3.2$$

$$E_{4s} = -13.6 * = -8.70 \text{ eV}$$

Première ionisation : =

= 5.1 eV

Seconde ionisation :

= 8.7 eV

Les constantes d'écran, choisies pour optimiser les rayons atomiques donnent des résultats médiocres pour les énergies. L'accord est donc tel que l'on peut l'attendre.

A3)

Il est plus difficile d'ioniser un atome déjà positif ce qui est conforme à ce que l'on peut attendre. De plus l'énergie d'ionisation décroît quand on parcourt une colonne de la classification périodique du haut vers le bas.

PARTIE B : CRISTALLOGRAPHIE

B1)

	$a^* = 4 R \Rightarrow$ Il y a 4 atomes par maille (non primitive). $\rho = 1.525 \cdot 10^6 \text{ g.m}^{-3}$	$R = 198 \text{ pm}$ $\rho = 1.525 \text{ g.cm}^{-3}$
--	--	--

B2)

	$a^* = 4 R \Rightarrow$ On observe donc une erreur de : Il y a 2 atomes par maille $\rho = 1.48 \cdot 10^6 \text{ g.m}^{-3}$	$a = 456.4 \text{ pm}$ 1.9% $\rho = 1.48 \text{ g.cm}^{-3}$
--	---	---

B3)

C_α C_β est un équilibre “ physique ”.

$$v = (1 - 0) + 2 - 2 = 1$$

$$v = 1$$

P et T ne sont pas des paramètres indépendants à l'équilibre.

A 737 K on a l'équilibre sous 1 bar soit :

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ = 0$$

$$\Delta_R H^\circ = T \Delta_R S^\circ$$

$$250 = 737(68.2 - S_\alpha^\circ)$$

$$S_\alpha^\circ = 67.9 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

B4)

taux :

$$\tau = 0.64$$

S_α° a varié de 64 %. Une approximation de type Ellingham est donc peu valide si on prend un intervalle de température aussi large.

B5)

Il ne s'agit pas, comme le texte le propose d'un déplacement d'équilibre mais d'une rupture. (cf : B3) Sous réserve que l'on admette des propriétés suffisantes de dérivabilité de la fonction enthalpie libre du système :

$$= V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}$$

L'assemblage cfc étant un assemblage compact et l'autre non, on aura :

$$0$$

Ceci est confirmé numériquement par le calcul des volumes molaires : $28.6 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ et $26.2 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ respectivement.

Il y a réaction totale dans le sens 2.

PARTIE C : LE CALCIUM DANS L'INDUSTRIE CIMENTIERE

C1)

C2)

$$\Delta_R H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = 3*(-393) + (-2876) - 3*(-1206) - (-910)$$

$$\Delta_R H^\circ = + 473 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On veut traiter 1 t de carbonate de calcium, soit $9.99 \cdot 10^3$ moles, ou encore $3.33 \cdot 10^3$ moles d'avancement de la réaction, d'où :

$$Q = 3.33 \cdot 10^3 * 473$$

$$Q = 1.575 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

Il faut donc :

= $2.38 \cdot 10^3$ moles d'atomes de carbone, soit à 14 g.mol^{-1} de " carbone moyen ".

$$\text{masse de pétrole} = 33.4 \text{ kg}$$

remarque : le nombre de chiffres significatifs de l'énoncé est curieusement faible (1).

C3)

Déshydratation :

Hydratation :

Les volumes molaires sont : $\text{CaO} : 17 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$

$\text{Ca(OH)}_2 : 33 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$

Le béton se fendille au chauffage et éclate à la réhydratation.

PARTIE D : CALCIUM ET COMPLEXATION

D1 : Le calcium au quotidien

D1-1)

	L'EDTA est un ligand hexadentate, le complexe est quasi-octaédrique. <u>remarque</u> : Cette représentation simplifiée permet de voir que cette structure est chirale.
--	--

D1-2)

A pY faible, le donneur prédomine ie le complexe (A).

A pY élevé, l'accepteur prédomine ie ion libre (B).

Pour une répartition 50% - 50%, on a :

$$pY = \log \beta$$

$$\beta = 10^{10.6}$$

D1-3)

On a besoin :

- * d'une électrode spécifique à ion calcium II,
- * d'une électrode de référence,
- * d'un mV-mètre.

On retrouve :

- * à la demi-équivalence :

$$pCa = \log \beta =$$

10.6,

- * à l'équivalence (saut), $V_e = 10 \text{ mL}$, d'où la concentration initiale de **0.10 mol.L^{-1}** ,
- * à deux fois l'équivalence un excès de titrant de $0.10 * 1/2 \text{ mol.L}^{-1}$ (la dilution n'est pas négligeable), soit **$pCa = 1.3$.**

D1-4)

La courbe présente un maximum, donc, compte tenu de l'orientation de l'axe (c'est l'opposé de la dérivée), il y a un pouvoir tampon maximal à la demi-équivalence.

D1-5)

--	--

B : Deux sauts exploitables en $V = 15 \text{ mL}$ et $V = 25 \text{ mL}$.

A : Un seul saut exploitable en $V = 25 \text{ mL}$.

D1-6)

La somme des concentrations des espèces dosées est :

$$10^{-3} + 10^{-3} = 1.88 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

soit un volume équivalent de :

$$= 9.4 \text{ mL}$$

$$\mathbf{V_{eq} = 9.4 \text{ mL}}$$

repéré au saut de pY^{2-} par un indicateur coloré bien choisi.

D2 : LE CALCIUM EN BIOLOGIE

D2-1)

La RP est :

d'où :

$$[\text{H}_2\text{Z}^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{OH}^-] = c$$

$$[\text{CaZ}^{2-}] = c_0 - c$$

$$K =$$

$$c = 1.75 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8.54$$

D2-2)

Matériel : pipette et fiole jaugée. A ces très faibles concentrations, on peut craindre que l'eau de dilution ne soit pas assez pure.

D2-3)

On a :

Le gaz observé est le dioxyde de carbone. H_4Z est en léger excès. Si cette réaction est quantitative il reste en solution :

$$9.5 \text{ mmol de CaZ}^{2-}$$

$$0.5 \text{ mmol de H}_4\text{Z}, *$$

$$19 \text{ mmol de K}^+$$

* On a les équilibres peu dissociés :

D2-4)

La réaction consomme OH^- donc le pH décroît. On ajoute les ions Ca^{2+} et OH^- jusqu'à ce que H_2Z^{2-} soit le réactif limitant.

D2-5)

On a un mélange équimolaire de CaZ^{2-} et de H_2Z^{2-} à pH tamponné. C'est un système échangeur d'ions Ca^{2+} avec égalité des formes accepteur et donneur : c'est un tampon pCa^{2+} .

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2.4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

remarque : Le pK_e de l'eau utilisé est celui à 25°C et non 37°C .