Banque PT, France

Session 2019, filière PT

Physique B, chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A : abondance et propriétés de l'élément calcium
- Partie B : calcination du carbonate de calcium
- Partie C : solubilité du carbonate de calcium
- Partie D : cinétique de la dissolution dans une solution acide

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/banque-pt/pt/2019/physique-b-chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

Epreuve de Physique B - Chimie

Durée 2 h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de calculatrices est interdit.

AVERTISSEMENT

On veillera au respect du nombre de chiffres significatifs.

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction, la clarté et la précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans **l'appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance.

Tournez la page S.V.P.

AUTOUR DU CALCIUM

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium $CaCO_3$. Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents… Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur des fluorures d'uranium notamment, de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures. Dans la métallurgie du plomb, les alliages calcium-magnésium sont utilisés afin d'éliminer les impuretés de bismuth.

PARTIE A : abondance et propriétés de l'élément calcium (environ 30% du barème)

1. Citer et nommer les deux 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. Le numéro atomique du calcium est Z=20.
2. Justifier la stabilité du degré d'oxydation +II pour ces éléments. Préciser la configuration électronique de l'ion Ca^{2+}.
3. Comparer les pouvoirs réducteurs respectifs du calcium et du magnésium, justifier.

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

- ✓ zone de virage : pH = 8 à 10
- ✓ coloration forme acide : incolore
- ✓ coloration forme basique : rose

4. Quelle est la nature (acide, neutre ou basique) de la solution finale ? Justifier votre réponse.
5. Montrer que la transformation étudiée est une réaction d'oxydo-réduction en écrivant les demi-équations électroniques, puis l'équation de la réaction globale. On fera attention à écrire l'équation globale de la réaction en tenant compte de la nature (acide, neutre ou basique) de la solution finale. Un précipité apparaît.

Le calcium métallique cristallise selon une structure de type cubique à faces centrées, notée $Ca_{(\alpha)}$, de paramètre de maille ***a***.

6. Dessiner soigneusement la maille de ce cristal.
7. Indiquer la coordinence et établir le nombre d'atomes par maille conventionnelle de la structure $Ca_{(\alpha)}$. Ecrire la relation entre le paramètre de maille ***a*** et le rayon métallique du calcium R_{Ca}.
8. Préciser la position des centres des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans la structure $Ca_{(\alpha)}$. Justifier leur nombre par maille conventionnelle.
9. Calculer le rayon de chaque type de site interstitiel en fonction de R_{Ca}.
   On donne $\sqrt{2} \approx 1{,}4$ et $\sqrt{3/2} \approx 1{,}2$
   Paramètre de maille : $a = 560pm$ pour la structure $Ca_{(\alpha)}$
   Rayon métallique en pm : $R_{Ca} \approx 200$; $R_{Mg} \approx 150$
10. Quelle peut être la nature de l'alliage calcium-magnésium ?

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 $Ca_3(PO_4)_2$ est l'unique composé minéral présent dans les os.
On donne :
Masses molaires atomiques en $g.mol^{-1}$:
Ca : 40 ; P : 31 ; O :16

11. En négligeant toute présence de calcium hors des os, estimer la masse m_{Ca} totale de calcium présente chez un adulte.
12. 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, estimer quel volume de lait devrait boire un adulte quotidiennement s'il voulait couvrir complètement, avec ce seul aliment, ses besoins en calcium ?

PARTIE B : calcinatation du carbonate de calcium (environ 20% du barème)

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 selon la réaction :

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

13. Calculer la variance d'un système pour lequel la réaction de calcination du carbonate de calcium conduirait à un état d'équilibre. Conclure.
14. Calculer, à l'aide des grandeurs fournies ci-après l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ ainsi que l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction de calcination du carbonate de calcium à 1000K.

Enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies molaires standards S_m° à 1 000 K :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en $kJ.mol^{-1}$)	S_m° (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$)
$CaO_{(s)}$	- 600	105
$CaCO_{3(s)}$	- 1 100	225
$CO_{2(g)}$	- 350	270
$O_{2(g)}$	0	205

15. Commenter le signe de ces grandeurs et proposer une optimisation des conditions de calcination du carbonate de calcium.
16. Si le carbonate de calcium solide est introduit à 300 K dans un réacteur fonctionnant en mode adiabatique, est-il possible d'envisager que la réaction de calcination du carbonate de calcium soit thermiquement auto-entretenue à 1 000 K ?

A 1100 K, on introduit n = 0,10 mol de carbonate de calcium dans un réacteur initialement vide de volume V. Le carbonate de calcium se dissocie suivant l'équation de réaction :

$$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad K° = 0{,}20$$

17. Donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la pression partielle en dioxyde de carbone entre autre.

18. Dans un récipient indéformable de volume 10,0L, vidé au préalable de son air et maintenu à la température constante de 1100 K, on introduit 0,10 mole de carbonate de calcium. Quelle est la composition du système à l'équilibre ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ? On prendra $\frac{1}{RT} \approx 1{,}1 \times 10^{-4} J^{-1}.mol.$

19. On réitère l'expérience avec un récipient de volume 100,0 L. Quelle est la composition du système à l'équilibre ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ? On prendra $RT \approx 9{,}1 \times 10^{3} J.mol^{-1}$.

20. Donner l'allure de la courbe de variation de la pression P dans le réacteur en fonction de son volume variable.

PARTIE C : solubilité du carbonate de calcium (environ 20% du barème)

Le carbonate de calcium $CaCO_3$ est le composé majeur des roches calcaires comme la craie mais également du marbre. C'est le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots. Il est très peu soluble dans l'eau pure mais beaucoup plus soluble dans une eau chargée en dioxyde de carbone.

21. Donner un schéma de Lewis de l'ion carbonate CO_3^{2-} et de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-.

22. Etablir le diagramme de prédominance des différentes espèces carbonatées : ion carbonate, ion hydrogénocarbonate, acide carbonique.

On donne les constantes d'acidité des couples acido-basiques de l'acide carbonique H_2CO_3 qui est la forme aqueuse du dioxyde de carbone à 298 K : $K_{a1} = 10^{-6,4}$ et $K_{a2} = 10^{-10,3}$

23. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau en négligeant les propriétés basiques des ions carbonate. Exprimer alors la solubilité du carbonate de calcium de deux façons différentes. En déduire sa valeur à 298 K. On donne la constante de solubilité du carbonate de calcium à 298 K :

$$K_s = 10^{-8,4}$$

On donne $10^{-0,2} \approx 0{,}63$

24. La valeur expérimentale est de $2.10^{-4} mol.L^{-1}$. Proposer une explication quant à la valeur différente obtenue dans la question précédente.

25. Montrer qualitativement qu'une diminution de pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.

26. On tient compte maintenant des propriétés basiques de l'ion carbonate. Exprimer la solubilité du carbonate de calcium en fonction des concentrations des ions carbonate et de ses dérivés.

27. En supposant que le pH de l'océan fluctue entre 8,0 et 8,3, écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium des coraux en présence de dioxyde de carbone.

PARTIE D : cinétique de la dissolution du carbonate de calcium dans une solution acide (environ 30% du barème)

On s'intéresse maintenant à la vitesse de la réaction de dissolution du carbonate de calcium selon deux méthodes.

Pour cela on étudie l'évolution de la réaction entre le carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$ et un volume $V_0 = 100mL$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 0{,}10 mol.L^{-1}$.

L'équation de la réaction s'écrit :

$$CaCO_{3(s)} + 2H^+_{(aq)} = CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} + Ca^{2+}_{(aq)}$$

On considérera que la totalité du dioxyde de carbone formé se dégage.

28. Quel est le pH de la solution d'acide chlorhydrique ?

Première méthode

Dans une première expérience on mesure la pression du dioxyde de carbone apparu en utilisant un capteur de pression différentiel. Le gaz occupe un volume V=1,0L à la température de 25°C. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
$p_{CO_2}(Pa)$	1250	2280	3320	4120	4880	5560	6090	6540	6940	7170

29. Etablir la relation donnant la quantité de matière en dioxyde de carbone n_{CO_2} à chaque instant t en fonction de p_{CO_2}.

30. Etablir la relation entre l'avancement x et $n(CO_{2(g)})$. Effectuer l'application numérique à t=100s afin de compléter le tableau de valeurs suivant.

On prendra $\frac{1}{RT} \approx 4 \times 10^{-4} J^{-1}.mol$

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
$x(mmol)$	0,50	0,92	1,34	1,66	1,97	2,24	2,46	2,64	2,80	

Deuxième méthode

Dans une deuxième expérience on mesure le pH de la solution afin de déterminer $[H^+_{(aq)}]$ en fonction du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
$n_{H^+}(mmol)$	9,00	8,20	7,30	6,70	6,10	5,50	5,10	4,70	4,40	4,20

31. Quelle relation existe-t-il entre n_{H^+} et $[H^+_{(aq)}]$ à tout instant ? Etablir la relation entre n_{H^+} et l'avancement x. Effectuer l'application numérique à t=10,0s afin de compléter le tableau de valeurs suivant

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
x(mmol)		0,90	1,35	1,65	1,95	2,25	2,45	2,65	2,80	2,90

32. Les deux méthodes sont-elles cohérentes ?

Une fois les résultats expérimentaux obtenus on désire déterminer l'ordre de la réaction par rapport à $H^+_{(aq)}$. On utilisera comme expression de la vitesse :

$$v = k[H^+_{(aq)}]^{\alpha}$$

où α est l'ordre de la réaction.

33. Définir la vitesse de la réaction par rapport à $[H^+_{(aq)}]$.

34. Etablir la relation entre $[H^+_{(aq)}]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 0 par rapport à $H^+_{(aq)}$. Etablir alors la relation suivante :

$$x = kV_0 t$$

35. Etablir la relation entre $[H^+_{(aq)}]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 1 par rapport à $H^+_{(aq)}$. Etablir alors la relation suivante :

$$\ln \frac{c_a V_0 - 2x}{c_a V_0} = -2kt$$

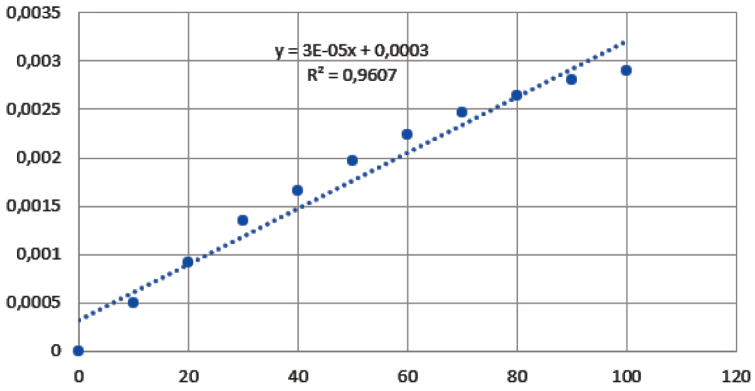
36. Etablir la relation entre $[H^+_{(aq)}]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 2 par rapport à $H^+_{(aq)}$. Etablir alors la relation suivante :

$$\frac{1}{c_a V_0 - 2x} - \frac{1}{c_a V_0} = \frac{2kt}{V_0}$$

On obtient les graphes suivants :

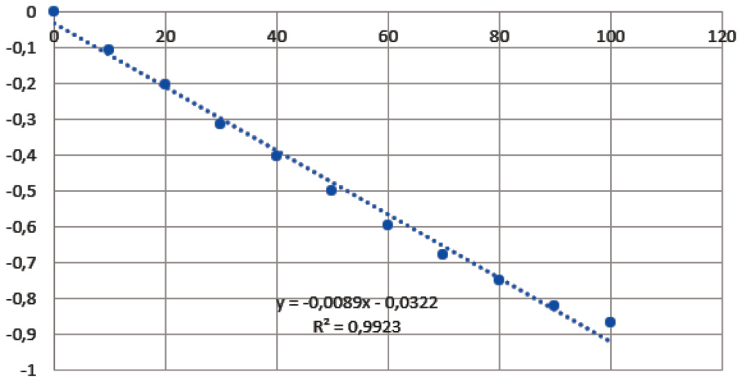
Graphe1 : $x = f(t)$

x(mol)



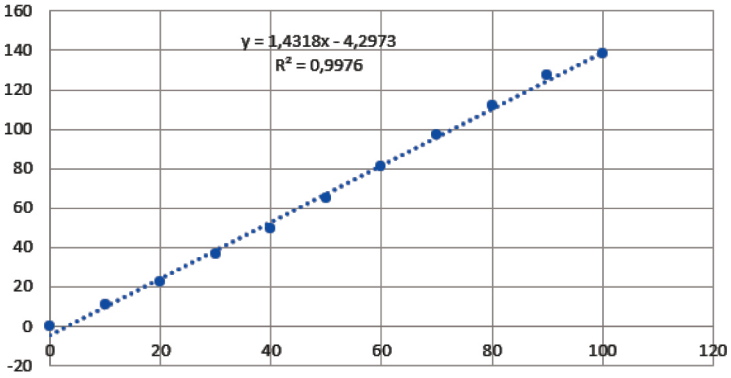
Graphe 2 : $\ln(1 - 200x) = f(t)$

ln(1-200x)



Graphe 3 : $\frac{1}{0{,}01-2x} - 100 = f(t)$

1/(0,01-2x)-100



37. A l'aide des graphes déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse dont on précisera l'unité.

38. Que pensez-vous quant à la vitesse de dissolution des coraux dans l'océan ?

FIN DE L'ÉPREUVE

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PT chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions acide-base
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/banque-pt/pt