Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2022, filière MP

Chimie

Ce que traite le sujet

- Partie 1 : structure électronique
- Partie 2.1 : cristallographie du calcium
- Partie 2.2 : production du plâtre
- Partie 2.3 : teneur en sulfate de calcium

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/mp/2022/chimie

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

- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties de l'épreuve sont relativement indépendantes entre elles.*

Le sujet de cette épreuve est constitué de deux parties indépendantes : la première partie est notée sur ***4 points***, la deuxième sur ***16 points***.

Le gypse, un minéral acteur de l'environnement

Le gypse, minerai naturel transparent, est un sulfate de calcium dihydraté de formule $\left(CaSO_4,2H_2O\right)$. C'est une roche très tendre, rayable à l'ongle. Elle a été choisie comme référence dans un classement de dureté des minéraux (gypse = dureté 1, diamant = dureté 10).

Le gypse est principalement utilisé pour fabriquer le plâtre. Il entre également dans la composition des ciments, comme régulateur de prise. Il est aussi employé comme amendement agricole, comme charge dans les industries du papier et des peintures, dans le traitement des eaux, la dépollution de contaminations par les hydrocarbures...

Les réserves du Maroc en gypse sont évaluées à 10 millions de tonnes, dont la plus grande partie se trouve dans la région de Safi et dont la qualité est reconnue comme l'une des meilleures au monde.

Données :

- Grandeurs standard de formation à $25°C$:

Espèce	$H_2O_{(g)}$	Gypse(s)	Plâtre(s)
$\Delta_f H°(kJ.mol^{-1})$	-241,83	-2021	-1575
$C_P^0(J.K^{-1}.mol^{-1})$	$29,59+11,38.10^{-3}T$	186	120

- Produits de solubilité à $25°C$: $pK_s(BaSO_4)=9,9$ et $pK_s(CaSO_4)=4,6$.
- Masse molaire du plâtre de construction : $M(plâtre)=145,16 g.mol^{-1}$.
- Masse molaire du sulfate de barium : $M(BaSO_4)=233,3\ g.mol^{-1}$.
- Les gaz seront considérés parfaits, la pression de référence est la pression standard $P^0=1bar$ et les solutions aqueuses diluées.
- Température : $T(K)=\theta(°C)+273$.

Partie 1 : Structure électronique

Le calcium Ca, de numéro atomique 20, possède plusieurs isotopes connus avec des nombres de masse variant entre 34 et 60. L'isotope le plus abondant a 20 neutrons.

1. Écrire cet isotope sous la forme ${}^{A}_{Z}Ca$.

2. Écrire en justifiant la configuration électronique de l'isotope le plus abondant du calcium dans son état fondamental. En déduire le nombre d'électrons de valence du calcium et sa position (colonne et période) dans la classification périodique. À quelle famille appartient-il ?

3. Quel est le degré d'oxydation courant de l'élément calcium ? Justifier la stabilité de ce degré d'oxydation pour cet élément.

4. Préciser la nature des liaisons chimiques mises en jeu dans le cristal de gypse $\left(CaSO_4, 2H_2O\right)_{(s)}$?

Partie 2 : Production du plâtre

1. Cristallographie du calcium

La variété allotropique du calcium, notée Ca_α, cristallise selon une structure de type cubique à faces centrées (figure ci-contre).

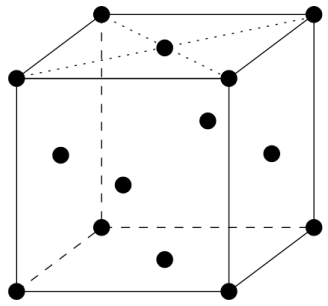


Figure : maille élémentaire du calcium Ca_α

1.1. Indiquer la coordinence et le nombre d'atomes par maille conventionnelle de la structure Ca_α.

1.2. Représenter les positions des centres des atomes de calcium projetées sur une des faces de la maille cubique. Préciser leur côte, exprimée en fraction du paramètre de maille a, sur un axe perpendiculaire à cette face.

1.3. En expliquant le raisonnement, écrire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon métallique du calcium $R(Ca)$ dans la structure Ca_α. Calculer $R(Ca)$ sachant que $a = 560\,pm$.

1.4. Préciser la position des centres des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans la structure Ca_α. Indiquer leur nombre par maille conventionnelle.

1.5. Déterminer la taille r_{oc} des sites octaédriques. Sachant que les sites tétraédriques sont plus petits que les sites octaédriques, quelle peut être la nature de l'alliage calcium-magnésium ? On donne le rayon métallique du magnésium : $R(Mg) \approx 150\,pm$.

2. Production du plâtre

Le plâtre est un matériau employé par les hommes depuis très longtemps. La transformation du gypse en plâtre permet la conception d'innovations majeures pour le bâtiment. Après extraction, le gypse est concassé, broyé et séché. Soumis ensuite à une cuisson dans un four, le gypse se déshydrate partiellement et donne naissance

au plâtre de construction $CaSO_4,\frac{1}{2}H_2O$. Si la déshydratation est trop poussée, on obtient du plâtre anhydrite $CaSO_{4(s)}$ inutilisable.

Afin de déterminer l'intervalle de température pour lequel on obtient le plâtre, on considère les deux équilibres suivants :

$$\text{Équilibre (1) : } \frac{2}{3}\left(CaSO_4,\frac{1}{2}H_2O\right)_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons \frac{2}{3}\left(CaSO_4,2H_2O\right)_{(s)}$$

$$\text{Équilibre (2) : } 2CaSO_{4(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons 2\left(CaSO_4,\frac{1}{2}H_2O\right)_{(s)}$$

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, les enthalpies libres (en $kJ.mol^{-1}$) respectives des ces deux équilibres sont $\Delta_r G_1^0(T) = -55,3 + 146.10^{-3}T$ et $\Delta_r G_2^0(T) = -62 + 145.10^{-3}T$, où la température T est en K.

2.1. On se place dans les conditions standard $P_{H_2O} = P^0 = 1bar$. Dans quel domaine de température dont-on se placer pour optimiser la formation du plâtre ?

2.2. Écrire l'équation bilan de la réaction de formation du plâtre de construction. Cette réaction, notée (3), donne de l'eau à l'état de vapeur.

2.3. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_3^0(400°C)$ de la réaction de formation du plâtre de construction à $400°C$. Justifier qu'une source externe d'énergie est donc nécessaire afin d'optimiser la production du plâtre.

2.4. Le gypse est introduit dans le four à $25°C$. En décomposant le processus de déshydratation du gypse en deux processus : échauffement du gypse de $25°C$ à $400°C$ puis réaction de déshydratation, évaluer l'énergie Q_P nécessaire pour produire un sac de plâtre de $40kg$ à pression constante ? Commenter.

2.5. L'énergie nécessaire pour produire le plâtre est apportée par la combustion à $400°C$ de charbon $C_{(s)}$ dans l'air. Le charbon et l'air (introduit en quantité double) sont introduits dans le foyer à la température de $25°C$ et chauffés à $400°C$. L'énergie de cet échauffement est $Q_{Pm} = 116,96\ kJ.mol^{-1}$. Les gaz sont évacués à la température du four. L'enthalpie de combustion du charbon à $400°C$ est $\Delta_r H^0(400°C) = -393,40kJ.mol^{-1}$. Sachant que le rendement thermique du four est de 80%, calculer la masse de charbon qu'il faut brûler pour produire un sac de plâtre de $40kg$.

3. Détermination de la teneur en sulfate de calcium dans un plâtre

Le plâtre contient des impuretés en assez grande quantité. Le dosage du taux de sulfate de calcium hémihydraté ($CaSO_4,\frac{1}{2}H_2O$) dans le plâtre se fait par deux méthodes : par gravimétrie pour les ions sulfates et par complexométrie pour les ions calcium.

3.1. Dosage des ions sulfates du plâtre par gravimétrie

Pour doser les ions sulfates du plâtre, on fait précipiter les ions SO_4^{2-} du plâtre avec les ions Ba^{2+} du chlorure de baryum $BaCl_2$ puis on pèse le précipité de sulfate de baryum $BaSO_4$ formé.

On dissout la masse $m_p = 0,35g$ de plâtre dans un bécher avec environ $300mL$ d'eau. Après avoir éliminé les impuretés insolubles dans l'eau on obtient la solution

S_1. Dans le bécher contenant S_1, on introduit, sous agitation, goutte à goutte, à l'aide de la burette, $25mL$ de solution de chlorure de baryum à $250g.L^{-1}$. La masse de précipité de sulfate de baryum obtenue est $m_{BaSO_4} = 0,42g$.

3.1.1. Dessiner un schéma clair et annoté du montage de dosage.

3.1.2. Écrire l'équation bilan de la réaction de précipitation du sulfate de baryum et celle de la réaction de mise en solution du plâtre.

3.1.3. En déduire l'équation bilan de la réaction de dosage des ions sulfates du plâtre. Calculer sa constante d'équilibre. Commenter.

3.1.4. En écrivant la relation d'équivalence, calculer la quantité de matière de plâtre $n(CaSO_4,\frac{1}{2}H_2O)$ présent dans la solution S_1.

3.1.5. En déduire la masse de plâtre $m(CaSO_4,\frac{1}{2}H_2O)$ dissout dans la solution S_1.

3.1.6. Calculer enfin la teneur en $(CaSO_4,\frac{1}{2}H_2O)$ dans le plâtre étudié.

3.1.7. Dans le mode opératoire, on ajoute $BaCl_2$ goutte à goutte grâce à la burette pour que la cristallisation soit lente. Expliquer pourquoi.

3.2. Dosage des ions calcium du plâtre par complexométrie

On dissout la masse $m_p^{'} = 0,15g$ de plâtre dans un grand bécher en plastique avec environ $150mL$ d'eau. On obtient la solution notée S_2.

À l'aide d'une pipette jaugée, on ajoute le volume $V = 20mL$ de soude à $C_s = 2,5mol.L^{-1}$. On ajoute ensuite une pointe de spatule de réactif de Patton et Reeder, indicateur coloré.

On effectue le dosage des ions Ca^{2+} du plâtre par la solution d'$EDTA$, de concentration $C_{EDTA} = 0,05mol.L^{-1}$ à $pH > 12$. L'équivalence est atteinte lorsque l'on observe un virage du rose – violet au bleu dur (sans trace de violet), persistant pendant $30s$. Le volume équivalent est $v_e = 17,4mL$.

3.2.1. L'$EDTA$ forme avec les ions Ca^{2+} le complexe CaY^{2-}. Les propriétés complexantes de l'$EDTA$ sont fonction du pH et optimales quand il est sous la forme Y^{4-}. Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage.

3.2.2. Calculer la quantité de matière d'ions Ca^{2+} dans l'échantillon dosé, S_2.

3.2.3. En déduire la masse $m'(CaSO_4,\frac{1}{2}H_2O)$ de plâtre contenu dans S_2.

3.2.4. Calculer enfin la teneur en $(CaSO_4,\frac{1}{2}H_2O)$ dans le plâtre étudié grâce à cette seconde méthode.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP 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

- 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
- Réactions de complexation

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/cnc/mp