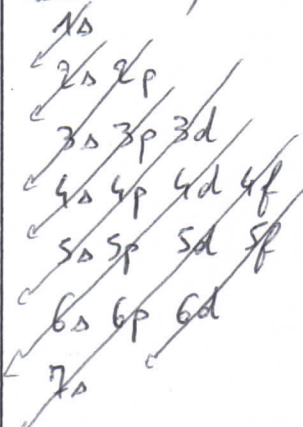


Autour du calcium

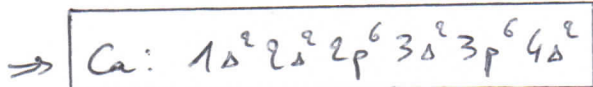
Partie A : Abondance et propriétés de l'élément calcium

1) * règle de Klechkowski : Dans l'état fondamental de l'atome, l'ordre de remplissage des sous-couches est celui pour lequel la somme $(n+l)$ croît. Quand 2 sous-couches ont la même valeur de $(n+l)$, la sous-couche qui est occupée la 1^{ère} est celle dont le nombre quantique principal n est le plus petit (l étant le nombre quantique secondaire).



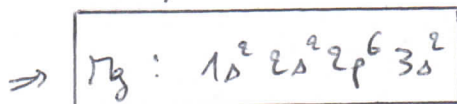
* principe d'exclusion de Pauli : deux électrons d'un atome ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques (n, l, m_l, m_s) identiques.

* Ca : $Z = 20$



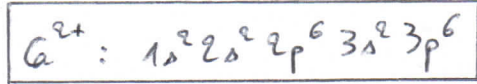
Ca se termine en $4s^2$, c'est un métal alcalino-terreux.

Mg est situé juste au-dessus ⇒ même colonne, période précédente ⇒ se termine en $3s^2$

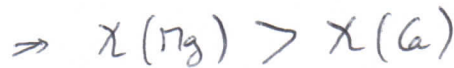


2) Ca et Mg se terminent en s^2 , ils appartiennent à la 2^{ème} colonne (alcalino-terreux), donc ils ont 2 électrons de valence. S'ils perdent ces 2e, ils auront une structure de gaz rare (⇒ stable) ⇒ stabilité du degré d'oxydation +II

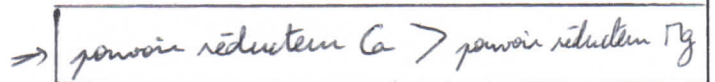
Ca^{2+} a 2e de moins que Ca :



3) L'électronégativité des éléments croît quand on monte dans un groupe et lorsqu'on se déplace de gauche à droite dans une période.

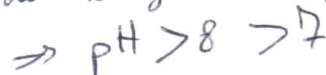


à un corps simple contenant des atomes fortement électro-négatifs a une forte tendance à capter un électron, il possède donc un certain caractère oxydant ($\text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Red}$).

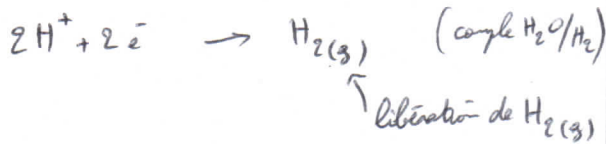
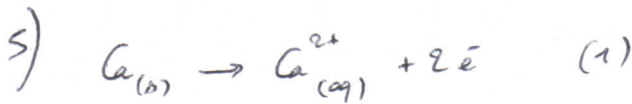


(on peut aussi le justifier en disant qu'un réducteur est capable de céder des e⁻. Pour Ca, les e⁻ arrachés sont ceux de la sous-couche $4s$, qui sont + éloignés du noyau que les e⁻ $3s$ arrachés dans le cas de Mg. Il est donc + facile d'ioniser Ca, qui est de ce fait meilleur réducteur que Mg.

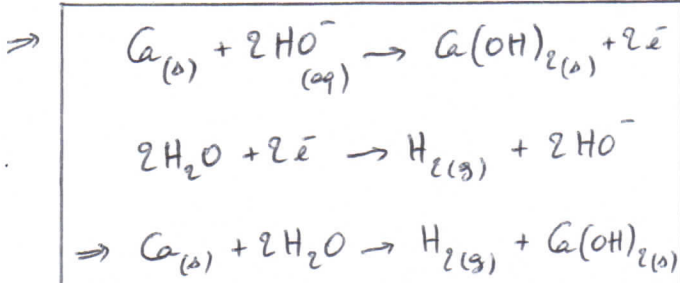
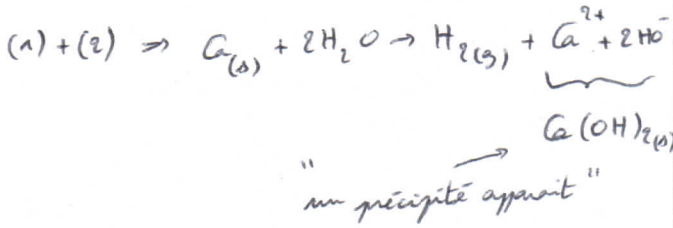
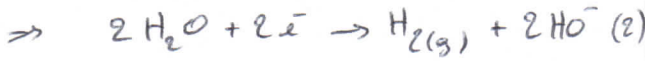
4) La solution rosit. Or le rose correspond à la forme basique de la phénolphthaléine, dont la zone de virage est entre $\text{pH} = 8$ et 10 .



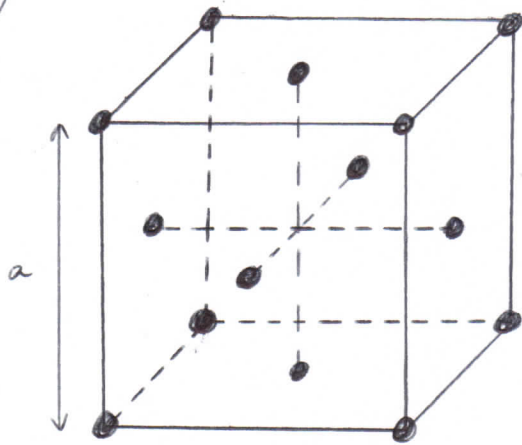
⇒ la solution finale est basique.



mais attention, on est en milieu basique :



6)



7) **coordination = 12** car c'est une structure compacte (1 atome central : 6 atomes autour dans le même plan + 3 au-dessus + 3 en-dessous)

* nombre d'atomes par maille :

$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

↑
 les 8 atomes aux sommets appartiennent chacun à 8 mailles

↑
 les 6 atomes aux centres des faces appartiennent chacun à 2 mailles

\Rightarrow **4 atomes par maille**

* contact entre les atomes sur la diagonale d'une face \Rightarrow **$a\sqrt{2} = 4R_{Ca}$**

8) * sites octaédriques :

\rightarrow 1 au centre du cube

\rightarrow au milieu de chaque arête :

$12 \text{ arêtes} \times \frac{1}{4} = 3$

↑ $\in 4$ mailles

$\Rightarrow 1 + 12 \times \frac{1}{4} =$ **4 sites octaédriques/maille**

* sites tétraédriques :

\hookrightarrow au milieu de chaque cube d'arête $\frac{a}{2}$

\Rightarrow **8 sites tétraédriques/maille**

9) * Sur une demi-arête : $R_{Ca} + R_O = \frac{a}{2}$

$\Rightarrow R_O = \frac{a}{2} - R_{Ca}$ or $a\sqrt{2} = 4R_{Ca}$

\Rightarrow **$R_O = (\sqrt{2} - 1)R_{Ca}$**

$R_O \approx (1,41 - 1) \times 200$

$R_O \approx 8 \cdot 10^1 \text{ pm}$

* Sur un quart de diagonale du cube :

$R_{Ca} + R_T = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ or $a = \frac{4R_{Ca}}{\sqrt{2}}$

\Rightarrow **$R_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)R_{Ca}$**

$R_T \approx (1,22 - 1) \times 200$

$R_T \approx 4 \cdot 10^1 \text{ pm}$

10) $R_{\text{Nb}} \approx 150 \text{ pm}$ sensiblement plus grand que R_O et $R_T \Rightarrow$ l'atome de Nb est beaucoup trop gros pour occuper un site interstitiel \Rightarrow ce n'est pas un alliage d'insertion, c'est un alliage de substitution.

$$11) m_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 25\% \times m = 3,0 \text{ kg}$$

* Soit n la quantité de matière correspondante:

$$n_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = n = \frac{m_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}$$

$$\begin{aligned} * a \Pi_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} &= 3 \Pi_{\text{Ca}} + 2 \Pi_{\text{P}} + 8 \Pi_{\text{O}} \\ &= 3 \times 40 + 2 \times 31 + 8 \times 16 = 310 \text{ g.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$* \Rightarrow n = \frac{3,0 \cdot 10^3}{310} = 9,7 \text{ mol}$$

$$* n_{\text{Ca}} = 3 n_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 3n = 29,0 \text{ mol}$$

$$* m_{\text{Ca}} = n_{\text{Ca}} M_{\text{Ca}} = 29,0 \times 40 = 1,2 \cdot 10^3 \text{ g}$$

$$\boxed{m_{\text{Ca}} = 1,2 \text{ kg}}$$

12) * masse de Ca à renouveler chaque année:

$$= 20\% \times 1,2 \text{ kg} \approx 0,24 \text{ kg}$$

* masse de Ca à renouveler chaque jour:

$$= \frac{0,24 \text{ kg}}{360} \approx 0,67 \text{ g}$$

$$* V_{\text{lait}} \stackrel{\text{règle de 3}}{=} \frac{0,67 \times 1 \text{ L}}{1110 \cdot 10^{-3}} = 0,60 \text{ L}$$

$$\boxed{V_{\text{lait}} = 0,60 \text{ L}}$$

Partie B: Calcination du carbonate de calcium

13) variance ν = nombre de variables intensives
- nombre de relations entre ces variables

$$\nu = 5 - 4 = 1$$

$$P, T, x_{\text{CaCO}_3}, x_{\text{CaO}}, x_{\text{CO}_2} \left\{ \begin{array}{l} K^0(T) = Q_n \\ x_{\text{CaCO}_3} = 1 \\ x_{\text{CaO}} = 1 \\ x_{\text{CO}_2} = 1 \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \text{(chaque est} \\ \text{seul dans} \\ \text{sa phase)} \end{array} \right.$$

$\boxed{\nu = 1} \Rightarrow$ on ne peut fixer librement qu'un seul paramètre intensif sans rompre l'équilibre. Par exemple si on fixe P (resp. T), alors il n'y a qu'une seule T (resp. P) possible à l'équilibre.

$$14) * \Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CaO}_{(s)}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3_{(s)})$$

$$= -600 - 390 - (-1170)$$

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = 180 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$* \Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{CaO}_{(s)}) + S_m^\circ(\text{CO}_2_{(g)}) - S_m^\circ(\text{CaCO}_3_{(s)})$$

$$= 105 + 270 - 225$$

$$\boxed{\Delta_r S^\circ = 150 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

15) * $\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow$ la réaction est endothermique dans le sens direct (et exothermique dans le sens indirect).

* loi de Van't Hoff: une élévation isobare de température entraîne une évolution de l'équilibre dans le sens endothermique.

* \Rightarrow Pour favoriser le sens direct (calcination de CaCO_3), il faut travailler à température élevée.

* $\Delta_r S^\circ > 0$: OK car $\sum_i \nu_i(\text{g}) = 1 > 0$

Il y a plus de gaz à droite qu'à gauche
 désordre $\Rightarrow \Delta_r S^\circ > 0$
 entropie

* loi de Le Chatelier: une élévation isotherme de pression entraîne une évolution de l'équilibre dans le sens qui s'accompagne d'une diminution du nombre de moles de gaz.

\Rightarrow Pour favoriser le sens direct, il faut travailler à faible pression.

16) Ce n'est pas possible que la réaction soit auto-entretenue car la réaction est endothermique! La réaction a besoin d'un apport d'énergie, elle ne peut donc pas en céder pour chauffer le réactif!

17)
$$Q_r = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} \frac{a_{\text{CaO(s)}}}{a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}}$$
 (solide seul dans sa phase)

$= K^\circ$
 \uparrow
 à l'équilibre

$$\Rightarrow K^\circ = \frac{P_{\text{CO}_2 \text{ éq}}}{P^\circ} \quad (P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa})$$

Pq: $K^\circ(T) = \frac{P_{\text{CO}_2 \text{ éq}}}{P^\circ} = \frac{P_{\text{éq}}}{P^\circ}$

Cette relation est bien en accord avec une variance égale à 1 (\exists relation $P_{\text{éq}}(T)$)

18) hypothèse: état d'équilibre

$$\Rightarrow K^\circ = \frac{P_{\text{CO}_2 \text{ éq}}}{P^\circ} = \frac{n_{\text{CO}_2} RT}{P^\circ V}$$

$$\Rightarrow n_{\text{CO}_2} = \frac{P^\circ V K^\circ}{RT}$$

$$n_{\text{CO}_2} = 1,1 \cdot 10^{-4} \times 10^5 \times 10,0 \cdot 10^{-3} \times 0,20 = 0,022 \text{ mol} < n_{\text{CaCO}_3, \text{initial}} = 0,10 \text{ mol}$$

\Rightarrow hypothèse validée

$$\Rightarrow \begin{cases} n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CaO}} = 0,022 \text{ mol} \\ n_{\text{CaCO}_3} = 0,10 - 0,022 = 0,08 \text{ mol} \end{cases}$$

Il y a équilibre $\Rightarrow P = P_{\text{CO}_2} = K^\circ P^\circ$

$$\Rightarrow P = 0,20 \text{ bar}$$

19) De même avec $V = 100,0 \text{ L}$

$$\Rightarrow n_{\text{CO}_2} = 0,22 \text{ mol} > n_{\text{CaCO}_3, \text{initial}} = 0,10 \text{ mol}$$

\Rightarrow contradiction \Rightarrow il n'y a pas équilibre dans l'état final.

Or la réaction a démarré ($\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ}$)

avec $Q_r = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} = 0$ à $t=0$

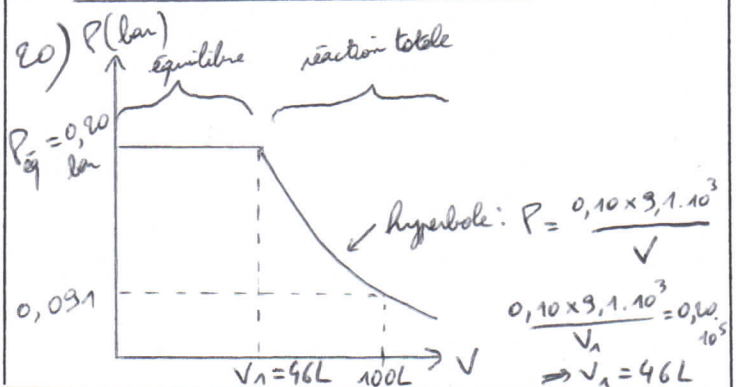
$\Rightarrow \Delta_r G(t=0) \rightarrow -\infty < 0 \Rightarrow$ sens direct)

\Rightarrow la réaction est totale

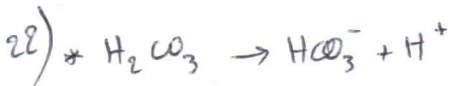
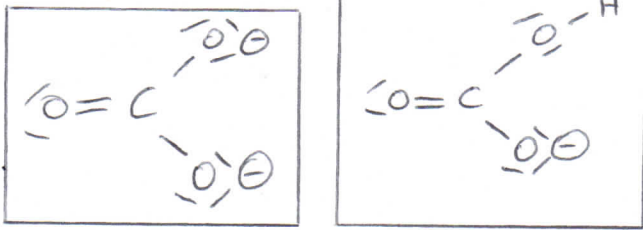
$$\Rightarrow \begin{cases} n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CaO}} = 0,10 \text{ mol} \\ n_{\text{CaCO}_3} = 0 \end{cases}$$

$$P = P_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} RT}{V} = \frac{0,10 \times 9,1 \cdot 10^3}{100,0 \cdot 10^{-3}}$$

$$P = 9,1 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 0,091 \text{ bar}$$



Partie C : Solubilité du carbonate de calcium



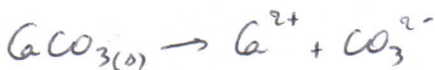
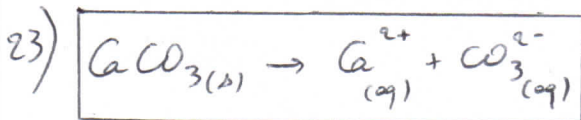
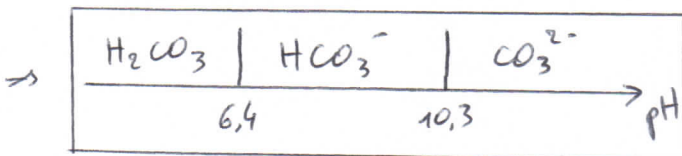
$$K_{A1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$$

$$pH = -\log[H^+] = \underbrace{-\log K_{A1}}_{pK_{A1}} + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

\Rightarrow Si $pH > pK_{A1}$, $[HCO_3^-] > [H_2CO_3]$

\Rightarrow la base prédomine

* idem pour l'autre couple (HCO_3^- / CO_3^{2-})



encés

3 Δ Δ

$\Delta = [Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = 9^{1/2}$ de $CaCO_3$ dissous par litre

$K_s = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = \Delta \cdot \Delta = \Delta^2$

$\Rightarrow \Delta = \sqrt{K_s} = 10^{-4,2} = 10^{-4} \cdot 10^{-0,2} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

24) $\Delta_{exp} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} > 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = \Delta_{23}$

On peut dissoudre davantage de $CaCO_{3(s)}$

que ce qu'on avait prévu à la question 23).
C'est normal car CO_3^{2-} se transforme en partie en HCO_3^- et H_2CO_3 . Du coup,

$[CO_3^{2-}] < \Delta_{23}$, et il faut que $CaCO_{3(s)}$ se dissolve davantage pour avoir $K_s = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$
 $\uparrow \quad \uparrow$
 $= \Delta \quad < \Delta_{23}$

25) Si on diminue le pH, $[CO_3^{2-}] \searrow$
car CO_3^{2-} se transforme davantage en HCO_3^- et H_2CO_3 . Du coup $[CO_3^{2-}]_{25} < [CO_3^{2-}]_{24}$

Il faut que $CaCO_{3(s)}$ se dissolve davantage pour avoir $K_s = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] (= c^2)$
 $\uparrow \quad \uparrow$
 $\Delta \quad \text{a diminué}$
 \uparrow
 Δ doit donc augmenter.

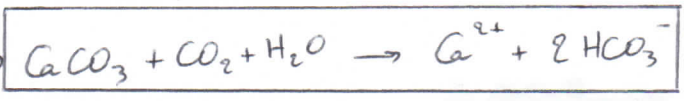
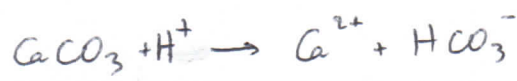
26) On a toujours $\Delta = [Ca^{2+}] (= 9^{1/2}$ de $CaCO_{3(s)}$ dissous / L)

or $[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$

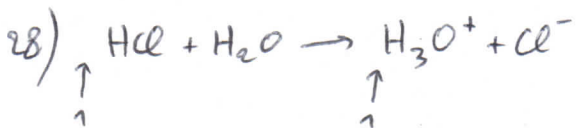
$\Rightarrow \Delta = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$

27) $6,4 < 8,0 < pH < 8,3 < 10,3 \Rightarrow$ la forme prédominante est HCO_3^- .

$CO_2, H_2O = H_2CO_3$ (acide) et $CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ (base)
 réagissent ensemble pour former l'espèce amphotère HCO_3^-



Partie D: Cinétique de la dissolution du carbonate de calcium dans une solution acide

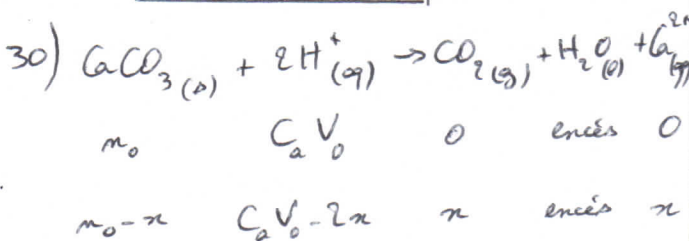


$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_a = -\log 0,10$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = 1,0}$$

29) équation d'état des gaz parfaits: $PV = nRT$

$$\Rightarrow \boxed{n_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} V}{RT}}$$



$$\Rightarrow \boxed{x = n_{\text{CO}_2(g)}}$$

$$x \approx 7170 \times 1,0 \cdot 10^{-3} \times 4 \cdot 10^{-4}$$

$$x \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \approx \boxed{3 \text{ mmol} = x}$$

$$31) \quad \boxed{n_{\text{H}^+} = [\text{H}^+(aq)] V_0}$$

cf tableau d'avancement: $n_{\text{H}^+} = C_a V_0 - 2x$

$$\Rightarrow \boxed{x = \frac{C_a V_0 - n_{\text{H}^+}}{2}} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ n_{\text{H}^+}(t=0) = C_a V_0 \end{array}$$

$$x = \frac{0,10 \times 100 \cdot 10^{-3} - 9,00 \cdot 10^{-3}}{2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\boxed{x = 0,5 \text{ mmol}}$$

32) Les 2 méthodes sont cohérentes car on retrouve les mêmes résultats (aux erreurs d'arrondis et de mesures près) pour les 2 tableaux $x = x(t)$.

$$33) \quad \boxed{r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}^+]}{dt}} \quad (V_{\text{H}^+} = -2)$$

$$34) \quad \alpha = 0 \Rightarrow -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = k[\text{H}^+]^0 = k$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = -2k \Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{H}^+]_0 - 2kt$$

$$\Rightarrow \boxed{[\text{H}^+] = C_a - 2kt}$$

$$\text{or } [\text{H}^+] = \frac{n_{\text{H}^+}}{V_0} = \frac{C_a V_0 - 2x}{V_0} = C_a - \frac{2x}{V_0}$$

$$\Rightarrow \boxed{x = k V_0 t}$$

$$35) \quad \alpha = 1 \Rightarrow -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = k[\text{H}^+]^1$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = -2k dt$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln \frac{[\text{H}^+]}{C_a} = -2kt} \quad ([\text{H}^+]_0 = C_a)$$

$$\text{or } [\text{H}^+] = \frac{C_a V_0 - 2x}{V_0}$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln \frac{C_a V_0 - 2x}{C_a V_0} = -2kt}$$

$$36) \quad \alpha = 2 \Rightarrow -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = k[\text{H}^+]^2$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2} = -2k dt$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{[\text{H}^+]} + \frac{1}{[\text{H}^+]_0} = -2kt$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[\text{H}^+]} - \frac{1}{C_a} = 2kt}$$

$$\text{or } [\text{H}^+] = \frac{C_a V_0 - 2x}{V_0}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{C_a V_0 - 2x} - \frac{1}{C_a V_0} = \frac{2kt}{V_0}}$$

37) C'est pour le graphe 3 que les points semblent les plus alignés (coeff R^2 le + proche de 1).

$$\frac{1}{C_a V_0 - 2x} - \frac{1}{C_a V_0} = \frac{1}{0,01 - 2x} - 100 \text{ est}$$

donc modélisable par une droite

→ ordre 2 (cf 36)

$$\text{pente} = \frac{2k}{V_0} = 1,4318 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

\uparrow
 $100 \cdot 10^{-3} \text{ L}$

$$\Rightarrow k = \frac{100 \cdot 10^{-3} \times 1,4318}{2}$$

$$k = 7,16 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

38) La vitesse de dissolution des coraux dans l'océan est relativement lente, car cette vitesse est d'autant plus grande que le milieu est acide. Or le pH de l'océan fluctue entre 8,0 et 8,3.

Un océan plus acide verra ses coraux disparaître plus rapidement, or les océans s'acidifient progressivement (le CO_2 se dissout et acidifie l'eau).