**DS 5- Réactions de précipitations –**

**Correction Exercice 1- Mines Ponts PSI 2021**

1. Nombre d’électrons de valence à placer :

Oxygène 6 électrons de valence x 3

Carbone 4 électrons de valence ;

Charge 2 électrons de valence

Total : 24 électrons de valence ou 12 doublets liants ou non liants



Le carbone et l’oxygène respecte la règle de l’octet (4 doublets d’électrons liants ou non liants)

1. 
2. **a**- L’équation de dissolution du gaz carbonique est donnée à la fin du sujet : CO2(g) = CO2(aq) K = 0,024

D’après la loi d’action de masse ou loi de Guldberg-Waage appliquée à cet équilibre

**K = a(CO2(aq))/a(CO2(g))**

Dans ce qui suit , on confondra activité et concentration pour les solutés en solution aqueuse :

P°= 1,0 bar : pression standard ; C° = 1 mol.L-1 : concentration standard

$$K=0,024= \frac{\left[CO\_{2(aq)}\right]P^{°}}{C^{0}P\left(CO\_{2}\right)}$$

D’après l’énoncé P(CO2) = P° = 1 bar, il vient **[CO2(aq)]= KC°**

A.N : **[CO2] = 0,024 mol.L-1 .** Cette concentration reste constante (pression partielle en CO2 fixée et K constant)

1. Par dissolution d’ions carbonate issus du carbonate de strontium dans le dioxyde de carbone, on obtient la réaction prépondérante SrCO3(s) + CO2,H2O = Sr2+(aq) + 2 HCO3-(aq) K’

Expression de K’ par combinaison d’équations

Equation de dissolution du carbonate de Strontium SrCO3(s) = Sr2+(aq) + CO32-(aq)  Ks (1)

Couple acido-basique HCO3-/ CO32- CO32-(aq) + H3O+ = HCO3- + H2O $\frac{1}{K'\_{a\_{2}}}$ (2)

Couple acido-basique CO2,H2O / HCO3-(aq)  CO2,H2O + H2O = HCO3- + H3O+ K’a1 (3)

Bilan (1) + (2) + (3) : SrCO3(s) + CO2,H2O = Sr2+(aq) + 2 HCO3-(aq) K’ = Ks $\frac{Ka'1}{Ka'2}$

K’ = Ks $\frac{Ka'1}{Ka'2}$.  ou **K’ = Ks x 10 (pKa’2-pKa’1)** = 104 Ks

Rq : A.N : K’= 104 Ks = 7,6.10-6

1. La solubilité s est la quantité maximale de carbonate de strontium solide que l’on peut dissoudre dans 1 Litre de solution.

Equilibre de dissolution dans le milieu

SrCO3(s) + CO2,H2O = Sr2+(aq) + 2 HCO3-(aq) K’ = 7.10-6

**Quantité de matière en mol ( On raisonne sur un litre de solution )**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Etat initial | n | 0,024 | 0 | 0 |
| Etat final | n-s’ | 0,024 | s’ | 2s’ |

**D’après la loi d’action de Masse, K’ = a(Sr2+) a(HCO3-)2/(a(CO2(aq)) a(SrCO3) )**

K’ =$\frac{[Sr2+] }{[CO2(aq)]}$x[HCO3-]2/C°2 .

Dans la solution saturée en CO2,gaz : [CO2(aq)] = K C°= 0,024 mol.L-1 = cste ; [Sr2+] = s’ et [HCO3-] = 2s’

K’ = 4 s’3 / KC° .

1. s’ = ( K’ K C° / 4 ) 1/3 .

s’3 = (7,6.10-6\*0,024/4) = 7,6.10-6 x 0,006= 45,8.10-9 ≈ 50.10-9

* **s’ =** $\sqrt[3]{50} $**x 10-3 = 3,7.10-3 mol.L-1** (Rq : On utilise la valeur $\sqrt[3]{50}=$3,7 qui se trouve dans les données )

La solubilité du carbonate de strontium est très élevée dans l’eau saturée en dioxyde de carbone.

**Correction de l’Exercice 2-Mines – Ponts PSI 2011 Le calcium et le magnésium**

**A) Structure électronique et structure cristallographique à l’état métallique**

**4-** Les couches sont remplies de la plus proche (n= 1) à la plus éloignée du noyau.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Sous-couche | s |  p  |
| Nombre d’électrons maximum par sous-couche | 2 électrons maximum | 6 électrons maximum |

**Configuration électronique :**

Z(Ca) =20 Ca : 1*s*2 2*s*2 2*p*6 3*s*2 3*p*6 4*s*2

Z(Mg) = 20 – 8 = 12 Mg : 1*s*2 2*s*2 2*p*6 3*s*2 .

**On peut utiliser la règle de Klechkowski pour retrouver l’ordre de remplissage des sous-couches.**

**5**

Règle du duet ou de l’octet pour les ions monoatomiques : ( LEWIS)

Chaque élément cherche à acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche possédant un duet ( Hélium ) ou un octet ( Néon, Argon, Krypton, etc … ) sur leur dernière couche. Une dernière couche pleine ( couche saturée ) est un gage de stabilité.

À l’issue de la perte des deux électrons de la couche *s* périphérique ns2 , les ions Calcium et Magnésium obtenus ont la configuration électronique d’un gaz rare, un octet d’électrons sur la dernière couche ce qui leur confère une grande stabilité.

Ca2+: 1*s*2 2*s*2 2*p*6 3*s*2 3*p*6 structure électronique de l’Argon.

Mg2+: 1*s*2 2*s*2 2*p*6  . structure électronique du Krypton.

**6-** Le pouvoir réducteur traduit la capacité à perdre un électron de valence. Dans une même colonne, l’électron de valence est d’autant plus facile à perdre qu’il se trouve sur une couche de valence éloignée du noyau positif car il sera moins retenu par les protons du noyau.Les électrons 4*s*2 du calcium, plus éloignés du noyau, sont moins retenus que les 3*s*2 du magnésium : le calcium est donc plus réducteur.

 **7-** **Le calcium, constituant des dents. Physico-chimie bucco-dentaire.**

Oxygène 6 électrons de valence x 4

Phosphore 5 électrons de valence

Charge 3 électrons de valence

Total : 32 électrons de valence ou 16 doublets liants ou non liants

  L’oxygène respecte la règle de l’octet et le phosphore est hypervalent.

**8-**  Afin de trouver la réaction prépondérante à pH=7,2, on trace le diagramme de prédominance

H3PO4 H2PO4- HPO42- PO43-

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_I\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_I\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_I\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_> pH

 2,15 7,2 12,1

On a pH = pKa2; et les concentrations effectives des espèces présentes sont égales [H2PO4-] = [HPO42-]

Les deux espèces dominantes doivent être prises en compte dans la RP ( Réaction prépondérante)

Ca10(PO4)6(OH)2 (s) + 11 H + = 10 Ca2+ (aq) +3 HPO42- (aq) + 3 H2PO4- (aq)+ 2 H2O (l)

Equation de dissolution de l’hydroxyapatite Ca10(PO4)6(OH)2(s) =10 Ca2+ (aq) +6 PO43-(aq)+ 2 HO- (aq) Ks1

Couple acido-basique HPO42-/ PO43- 3 PO43- (aq) + 3 H+ = 3 HPO42- (aq) 1/Ka33

Couple acido-basique H2PO4-/ PO43- 3 PO43- (aq) + 6 H+ = 3 H2PO4- (aq) 1/ (Ka23Ka33)

 2 H3O+ + 2 HO- (aq) = 2 H2O (l) 1/Ke2

Ca10(PO4)6(OH)2 (s) + 11 H+ = 10 Ca2+ (aq) +3 HPO42- (aq) + 3 H2PO4- (aq)+ 2 H2O (l) K= Ks1/ (Ke2Ka23Ka36).

A.N : Expression de K par combinaison d’équations K = Ks1 Ke-2 Ka2-3 Ka3-6

* pK = pKs1 – 2pKe -3 pKa2 -6 pKa3
* pK = 100 + 17 – 28 –( 21 + 0,6 ) – ( 72 +0,6 ) = - 5,2

* **K = 10 -pK => K= 105,2**

|  |
| --- |
| Ca10(PO4)6(OH)2 (s) + 11 H+ = 10 Ca2+ (aq) +3 HPO42- (aq) + 3 H2PO4- (aq) + 2 H2O (l) K = 105,2 |
| Quantité de matière restante (mol) dans un litre de solution |
| EI n 10-7,2 0 0 0 (Pas de Ca2+ ou PO43- à t=0) |
| EF n-s 10-7,2 10 s 3s 3s  |

 On a [Ca2+] = 10 s et [H2PO4-] = [HPO42-] = 3s

D’après la loi d’action de masse K= [Ca2+]10 x [HPO42-]3 x [H2PO4-]3 / h 11

=> K = ( 10 s )10(3s)6/ h11 On pose h = [H+] = 10-pH

=> s16 = K h11 10-10 x 3-6

=> 16 ps = pK + 11 pH +10 + 6 log 3 ( log 3 ≈ 0,5 )

* Ps = ( pK +11 pH +13 ) / 16 .
* A.N : Ps = ( -5,2 + 77 + 2,2 +13) /16 = 87 / 16 ≈ 5,5 et **s**= 10 -5,5 = (10)0,5 x 10-6 = **3 x 10-6 mol.L- 1**

**Lorsqu’il n’y a pas d’ions Calcium ou phosphate présents à l’état initial, l’émail dentaire se redissout faiblement à pH = 7,2 ( pH de la salive ) dans la bouche. Ceci est vraiment problématique pour l’état des dents ( déminéralisation, première étape de l’apparition de caries dentaires )**

**9- Sens d’évolution de la réaction C1**

Ca10(PO4)6(OH)2 (s) = 10 Ca2+ (aq) + 6 PO43- (aq) + 2 HO- (aq) Ks1

* Le pH conserve la même valeur mais la solution contient à l’état initial des ions communs Calcium et hydrogénophosphate en concentration élevée alors qu’il n’y en avait pas en 8-
* **D’après la loi de modération, le système évolue dans le sens de la consommation des ions calciums fortement excédentaires soit dans le sens indirect de formation du précipité. ( idem pour la réaction prépondérante à pH = 7,2 ).**

Remarque importante : On peut également déduire du 8- que [Ca2+] > 10 s et à pH = 7,2, [HPO42-] > 3s ce qui traduit que la concentration des espèces libres dépassent la saturation. La réaction ne peut évoluer qu’en sens inverse.

**Conclusion :** La salive étant renouvelée en permanence à pH = 7,2 ( pH de la salive ) , la concentration initiale en ions calcium reste constante et l’émail dentaire ne peut jamais se dissoudre, fort heureusement pour nos dents !

**10-**comparaison de Qri et Ks1

On considère la réaction (C1) de l’énoncé

Ca10(PO4)6(OH)2 (s) = 10 Ca2+ (aq) + 6 PO43- (aq) + 2 HO- (aq) Ks1

Si le précipité se redissout, Qi < Ks1  => pQi > pKs1

Qi = [Ca2+]10 x [PO43-]6[HO-]2

On pose C = [Ca2+] = [HPO42-] = 2.10-4 mol.L-1

On a par loi d’action de masse appliquée à l’autoprotolyse de l’eau [HO-] = Ke / [H3O+]

Couple HPO42-/ PO43  HPO42- (aq)+ H2O (l) = PO43-(aq) + H3O+ ; Ka3

Ka3 = h x [PO43-] / [HPO42-]

* [PO43-] = C x Ka3 h-1

Qi = C16 x Ka36 Ke2 h-8

pQi = 16 pC +6 pKa3 + 2 pKe – 8 pH .

pQi > pKs1

=> 16 pC +6 pKa3 + 2 pKe – 8 pH > pKs

=> (16 p C +6 pKa3 + 2 pKe – pKs1) / 8 > pH .

A.N.

pH < (-16 log 2 + 4 x 16 + 6 x 12,1 + 28 – 117 ) / 8

On a log 2 ≈ 0,3 pC = - log (2.10-4 ) = 4- log 2 = 4 – 0,3

 pH < (-4,8 +64 +72 +0,6 +28 – 100 – 17 ) / 8

pH < (43 /8)

**pH < 5,5**

**Diagramme d’existence de l’hydroxyapatite en foction du pH pour C = [Ca2+]**

\_\_dissolution de l’hydroxyapathite \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_I\_\_\_\_\_\_\_\_Précipité d’hydroxyapathite (émail) \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_> pH

 5,5 ( pH = 7,2 salive )

**11-** Si le précipité se forme, Qri > Ks2  pQri < pKs2

HPO42- (aq) + H2O (l) = PO43- (aq) + H3O+(aq) Ka3 = h x [PO43-] / [HPO42-]

Ca3(PO4)2 (s) = 3 Ca2+ (aq) + 2 PO43- (aq) Ks2

* Qri’ = [Ca2+ ]3 [PO43-]2 et on avait en 10- [PO43-] = C x Ka3 h-1

Qri’ = C5 x Ka32 h-2

pQri = 5 pc + 2 pKa3 – 2pH

Si le précipité se forme, Qri’ > Ks2  pQri’ < pKs2

5 pc + 2 pKa3 – 2pH < pKs2

* (5 pc + 2 pKa3 – pKs2  ) / 2 < pH .

A.N :( 20-1,5 + 24,2 -27 ) / 2 < pH 7,8 < pH

**Diagramme d’existence du tartre en fonction du pH pour C = [Ca2+]**

\_\_dissolution du tartre \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_I \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_Formation de tartre\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_> pH

 (7,2 salive) 7,8

Conclusion : 5,5 < 7,2 < 7,8 Les conditions produites par la salive sont idéales. Le pH salivaire évite la formation de tartre tout en favorisant l’existence de l’émail. Les concentrations élevées en calcium évitent que l’émail soit redissous.