

Calculatrices interdites

Outils : Structure électronique. Classification périodique. Cristallographie. Cinétique chimique. Acide-base.

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 $\text{CaCO}_{3(s)}$. 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.

Des données sont disponibles en fin de sujet.

I. Abondance et propriétés de l'élément calcium

- (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.
- (2) Justifier la stabilité du degré d'oxydation +II pour ces éléments. Préciser la configuration électronique de l'ion Ca^{2+} .

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

- (3) Dessiner soigneusement la maille de ce cristal.
- (4) Établir le nombre d'atomes par maille conventionnelle de la structure $\text{Ca}_{(a)}$.
- (5) Dans un modèle de sphères dures, où se situent les contacts entre deux sphères ? En déduire un lien entre le rayon métallique du calcium R_{Ca} et a .
- (6) Exprimer la masse volumique ρ du cristal $\text{Ca}_{(a)}$ en fonction de a , de la masse molaire du calcium M_{Ca} et du nombre d'Avogadro N_A .
- (7) On mesure $\rho = 1,2 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. Déterminer R_{Ca} et commenter l'ordre de grandeur obtenu. Données : $\frac{\sqrt{2}}{6} \approx 0,24$; $10^{1/3} \approx 2$.

Le squelette d'un homme adulte a une masse moyenne $m = 12,0 \text{ kg}$. 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 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ est l'unique composé minéral présent dans les os.

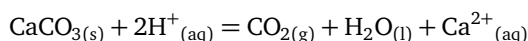
- (8) Le phosphate de calcium est composé d'ions calcium Ca^{2+} et d'ions phosphates PO_4^{3-} . Proposer une structure de Lewis de l'ion phosphate qui respecte la règle de l'octet et où l'atome de phosphore est central.
- (9) En négligeant toute présence de calcium hors des os, estimer la masse m_{Ca} totale de calcium présente chez un adulte. On pourra se servir des données en fin d'énoncé.
- (10) 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 ?

II. Cinétique de la dissolution du carbonate de calcium dans une solution acide

On s'intéresse à la vitesse de la réaction de disparition du carbonate de calcium ($\text{CaCO}_{3(s)}$), autrement appelé calcaire, en présence d'un milieu acide.

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

L'équation de la réaction s'écrit :



On considérera que la totalité du dioxyde de carbone formé lors de cette réaction se dégage du milieu réactionnel.

(11) Quel est le pH de la solution d'acide chlorhydrique ?

On mesure la pression du dioxyde de carbone apparu en utilisant un capteur de pression différentiel. Le gaz occupe un volume $V = 1,0\text{ L}$ 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

(12) Établir la relation donnant la quantité de matière de dioxyde de carbone $n_{\text{CO}_2}(t)$ à chaque instant t en fonction de $p_{\text{CO}_2}(t)$.

(13) Établir la relation entre l'avancement molaire x et n_{CO_2} . Effectuer l'application numérique à $t = 100\text{ s}$ afin de compléter le tableau de valeurs suivants. On pourra utiliser l'aide au calcul en annexe.

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	

Une fois les résultats expérimentaux obtenus pour x , on cherche à déterminer l'ordre de la réaction par rapport aux ions hydrogène $\text{H}^+_{(\text{aq})}$. On pose alors la loi de vitesse sous la forme :

$$v = k[\text{H}^+]^\alpha$$

où α est l'ordre de la réaction et v la vitesse volumique de la réaction.

(14) Définir la vitesse volumique de la réaction. Montrer alors que

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}^+]}{dt}$$

(15) Établir la relation entre $[\text{H}^+]$ et le temps t en supposant que $\alpha = 0$. En déduire dans ce cas que l'on a

$$x = kV_0t$$

(16) Établir la relation entre $[\text{H}^+]$ et le temps t en supposant que $\alpha = 1$. En déduire dans ce cas que l'on a

$$\ln\left(\frac{c_a V_0 - 2x}{c_a V_0}\right) = -2kt$$

(17) Établir la relation entre $[\text{H}^+]$ et le temps t en supposant que $\alpha = 2$. En déduire dans ce cas que l'on a

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

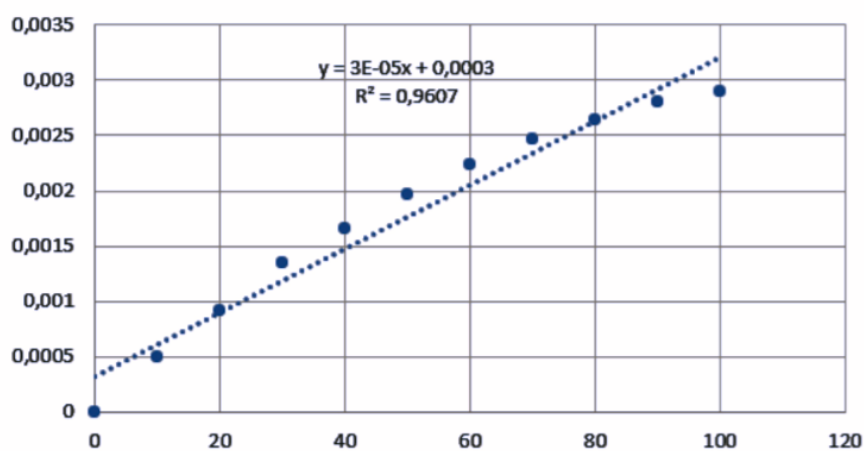
(18) En utilisant les données tracées sous forme de graphiques en annexe, déterminer la valeur la plus probable de α et en déduire la valeur de k .

(19) Les coraux sont faits principalement de carbonate de calcium. Commenter, au vu de l'étude menée, l'influence de l'acidification des océans sur la dissolution des coraux.

Annexe (question (18))

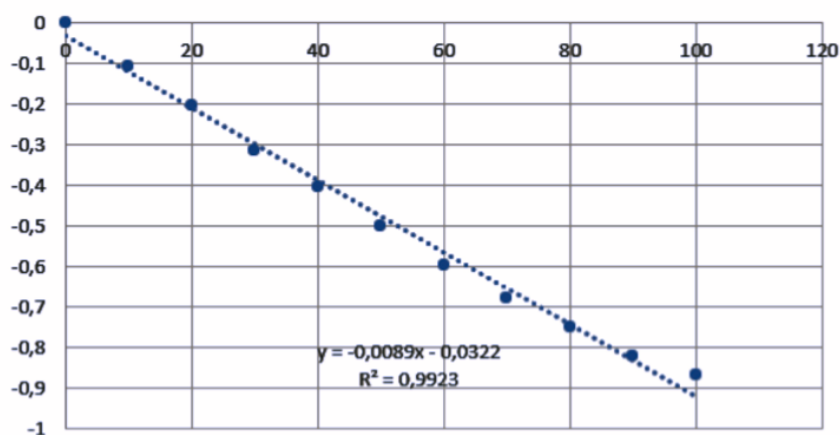
Graphe1 : $x = f(t)$

$x(\text{mol})$



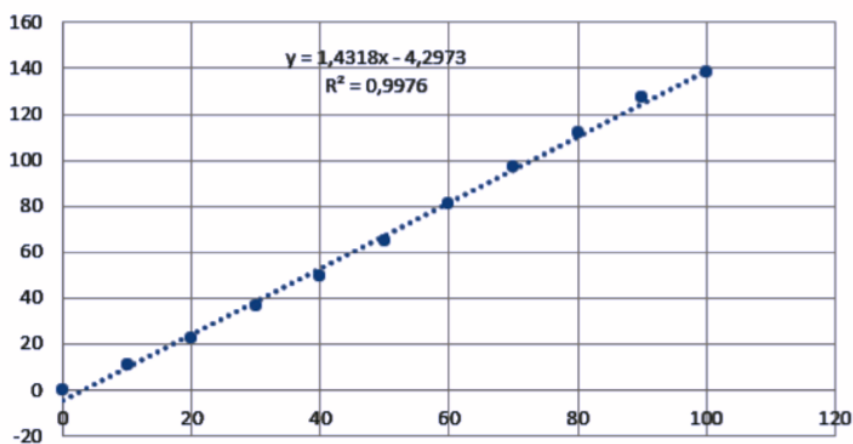
Graphe 2 : $\ln(1 - 200x) = f(t)$

$\ln(1-200x)$



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

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



Données

Nombre d'Avogadro :

$$\mathcal{N}_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

à température ambiante (25°C):

$$\frac{1}{RT} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.J}^{-1}$$

Propriétés de quelques éléments :

Élément	Carbone	Oxygène	Phosphore	Calcium
Symbole	C	O	P	Ca
Numéro atomique	6	8	15	20
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	12	16	31	40