



## Epreuve de Physique C - 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 autorisé.**

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.

## Un matériau de construction : le ciment

### Historique

Le mélange de chaux, d'argile, de sable et d'eau est un très vieux procédé de construction. En effet, les Egyptiens l'utilisaient déjà 2600 ans avant J.-C.

Au début de notre ère, les Romains perfectionnèrent ce « liant » en y ajoutant de la terre volcanique de Pouzzoles, qui lui permettait de prendre sous l'eau.

Toutefois, la découverte du ciment est attribuée à **Louis Vicat**, jeune ingénieur de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées qui, en 1818, fut le premier à fabriquer, de manière artificielle et contrôlée, des chaux hydrauliques dont il détermina les composants ainsi que leur proportion.

### Actuellement

« A la New York State Recycling Conference, N. Neithalath a rappelé que « le deuxième produit le plus consommé après l'eau dans le monde est le béton. Aujourd'hui le monde consomme, annuellement, 12 milliards de tonnes de béton. Bien sûr, c'est la Chine qui fait croître le plus la consommation. »

On va s'intéresser ici à différents aspects de ce matériau qui a une grande importance économique.

### Masses molaires :

$M_H = 1,00 \text{ g.mol}^{-1}$  ;       $M_C = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;       $M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  
 $M_{Ca} = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$  ;       $M_{Fe} = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$  .

Constante d'Avogadro       $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante molaire des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

### Données thermodynamiques à 298 K, relatives à la partie D :

A pH = 13, le complexe  $\text{CaY}^{2-}$  est un complexe incolore ;

A pH = 13, le complexe  $\text{CaIn}^-$  est un complexe violet ;

A pH = 13,  $\text{In}^{3-}_{\text{aq}}$  prend une coloration bleue claire.

✓  $\text{pK}_{A_i}$  de l'acide  $\text{H}_4\text{Y}$  : 2 ; 2,7 ; 6,1 ; 10,2 .

✓  $\text{pK}_s (\text{AgCl}) = 9,7$  .

✓  $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80 \text{ V}$  .

### Conductivités molaires équivalentes limites $\lambda_{i^\circ}$ ( attention aux unités ! )

|                     |                                    | $\text{Ag}^+$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{NO}_3^-$ |
|---------------------|------------------------------------|---------------|---------------|-----------------|
| $\lambda_{i^\circ}$ | en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ | 6,2           | 7,6           | 7,1             |

## A PROPRIÉTÉS ATOMIQUES (10 % du barème)

A-1 Le calcium a pour numéro atomique  $Z = 20$ . Quelle est sa configuration électronique à l'état fondamental?

Sous quelle forme ionique le rencontre-t-on habituellement?

A quelle famille appartient-il ?

A-2 Donner les numéros atomiques des trois éléments voisins de la même colonne, des deux lignes précédentes et de la ligne suivante de la classification périodique des éléments, en justifiant les règles utilisées en 3-4 lignes maximum.

## B CRISTALLOGRAPHIE (14 % du barème)

Le calcium Ca existe sous deux formes cristallines qu'on notera  $\text{Ca}_\alpha$  et  $\text{Ca}_\beta$ .  $\text{Ca}_\alpha$  correspond à un arrangement cubique à faces centrées et  $\text{Ca}_\beta$  cristallise dans un système cubique centré.

B-1 Représenter une maille conventionnelle du calcium  $\alpha$ . Quelle est la coordinence d'un atome dans cette structure?

Le paramètre de la maille pour le  $\text{Ca}_\alpha$  est 559 pm. Calculer le rayon de l'atome de calcium, ainsi que la masse volumique du cristal, en  $\text{kg.m}^{-3}$ .

B-2 En supposant que le calcium garde le même rayon dans la forme  $\beta$ , calculer le paramètre de la maille cubique centrée.

La valeur expérimentale est de 448 pm. Qu'en concluez-vous?

Calculer, en  $\text{kg.m}^{-3}$ , la masse volumique du calcium  $\beta$  à partir de cette valeur expérimentale.

## C LE CALCIUM DANS L'INDUSTRIE CIMENTIERE (36 % du barème)

On étudie dans cette partie quelques aspects de la chimie cimentière.

L'élaboration des ciments se fait dans un four à partir d'un mélange de 80% de calcaire  $\text{CaCO}_3$  et de 20% d'argile, qu'on considère comme un mélange composé d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de silice  $\text{SiO}_2$ .

Le composé majoritaire obtenu est  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (noté par les cimentiers  $\text{C}_3\text{S}$ ).

C-1 Écrire l'équation de réaction notée (1) conduisant notamment à la formation de  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  solide à partir des seuls réactifs silice et calcaire. Quel sous produit apparaît-il (il s'agit d'un corps pur composé)?

C-2 On donne les valeurs des enthalpies de formation standard à 298 K notées  $\Delta_f H^\circ$ .

|   | $\text{CaCO}_3$ (s) | $\text{SiO}_2$ (s) | $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ (s) | $\text{CO}_2$ (g) |
|---|---------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------|
| $\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$ | -1206               | -910,0             | -2876                         | -393,1            |

a) Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_1^\circ$  de la réaction (1) à 298 K.

b) Quelle est l'influence de la température sur l'équilibre de cette réaction ? Justifier la réponse.

c) Calculer la chaleur qu'il faut fournir à pression constante et température constante ( $P = P^\circ$  et  $T = 298\text{K}$ ) à une tonne de calcaire  $\text{CaCO}_3$  pour le transformer, par la réaction (1), en  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (s). Calculer la masse de  $\text{CO}_2$  (g) ainsi produite.

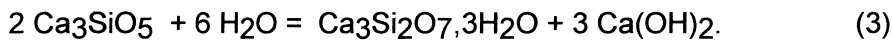
C- 3 Pour alimenter le four, on suppose que l'énergie est apportée par la combustion du méthane  $\text{CH}_4$  (g) avec  $\text{O}_2$  (g) .

a) Quelle masse de méthane faut-il brûler pour apporter l'énergie nécessaire à la transformation d'une tonne de  $\text{CaCO}_3$ (s) en  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ (s), à la pression  $P^\circ$  et à la température constante de 298K ? On donne l'enthalpie standard de la réaction de combustion du méthane, écrite avec la convention  $\nu = -1$  pour  $\text{CH}_4$  (g) :  $\Delta_r H_2^\circ = -690 \text{ kJ.mol}^{-1}$

b) Quelle masse de dioxyde de carbone est ainsi produite?

c) Dans le contexte actuel, quel commentaire pouvez-vous faire sur l'industrie cimentière?

C-4 La fabrication de béton consiste en l'hydratation de  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  suivant la réaction d'équation bilan (3) :

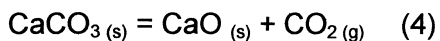


Donc le ciment des murs contient en particulier  $\text{Ca(OH)}_2$ . En cas d'incendie, pour des températures supérieures à  $400^\circ\text{C}$ , l'hydroxyde se décompose en  $\text{CaO}$ . Lors du refroidissement, en présence de l'humidité atmosphérique,  $\text{CaO}$  se réhydrate lentement.

Ecrire les réactions chimiques correspondantes.

Sachant que les masses volumiques de  $\text{CaO}$  et  $\text{Ca(OH)}_2$  sont respectivement  $3,25 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $2,24 \text{ g.cm}^{-3}$  que se passe-t-il?

C-5 A partir du calcaire, on peut aussi obtenir de la chaux vive  $\text{CaO}$ , autre produit industriel intéressant. Sous l'effet de la chaleur, la carbonate de calcium solide se décompose en oxyde de calcium  $\text{CaO}$  et dioxyde de carbone gazeux suivant la réaction (4) :



a) On donne pour cette réaction à  $727^\circ\text{C}$  :  $\Delta_r H_4^\circ = +176,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $P(\text{CO}_2)_e$  à l'équilibre notée  $P_{4e} = 0,076 \text{ bar}$ . Calculer l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S_4^\circ$  à cette même température. Pouvait-on prévoir le signe de  $\Delta_r S_4^\circ$  ?

b) En supposant que  $\Delta_r H_4^\circ$  est indépendante de la température, calculer la pression d'équilibre pour la température  $T = 900^\circ\text{C}$ .

Dans un récipient initialement vide, de volume constant  $V = 50 \text{ L}$ , chauffé à  $900^\circ\text{C}$ , on introduit maintenant  $80 \text{ g}$  de  $\text{CaO}_{(s)}$ , puis on laisse entrer progressivement et très lentement  $\text{CO}_2$  (g) . Soit  $n$  le nombre de moles de  $\text{CO}_2$  (g) introduites.

c) Pour des valeurs très faibles de  $n$ , quel est le signe de l'affinité **initiale** de la réaction (4) ? Que se passe-t-il, dans ces conditions ? Justifier la réponse.

d) Trouver la valeur minimale -notée  $n_1$ - de  $n$  pour que le système évolue . Que se passe-t-il pour  $n > n_1$  ?

e) Montrer également que, si  $n$  est suffisamment grand (on précisera la valeur limite correspondante, notée  $n_2$ ) , il y a rupture d'équilibre dans l'état final ; quel est alors le signe de l'affinité dans cet état final ? Justifier et commenter.

f) Tracer la courbe donnant la pression régnant, après réaction, dans le récipient en fonction du nombre  $n$  de moles de  $\text{CO}_2$  introduites ( $0 < n < 4 \text{ mol}$ ).

## D ANALYSE D'UNE SOLUTION REPRESENTATIVE D'UN CIMENT (40 % du barème)

Dans cette partie, nous analysons une solution (S) représentant une solution obtenue par dissolution du ciment, et contenant du chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) de concentration  $C_1$ , du chlorure de fer III ( $\text{FeCl}_3$ ) de concentration  $C_2$  et du chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) de concentration  $C_3$ . On envisage de doser les différents ions de cette solution.

### D .I DOSAGE DES IONS CALCIUM

Les ions calcium réagissent avec l'EDTA ( $\text{Y}^{4-}$ ) selon la réaction de complexation :



Nous réalisons un dosage colorimétrique des ions calcium de la solution (S) par une solution d'EDTA à  $0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On indique, ci-dessous à titre d'information, le protocole suivi.

*Dans un erlenmeyer de 250 mL :*

- . Verser une prise d'essai de 50,0 mL de solution (S).*
- . Diluer à 200 mL avec de l'eau distillée.*
- . Ajouter 1 goutte d'hélianthine.*
- . Agiter et verser goutte à goutte une solution d'ammoniac jusqu'à virage au jaune ( $\text{pH} = 4,4$ ).*
- . Ajouter 2 mL de triéthanolamine (pour masquer les autres cations présents).*
- . Verser à la burette un volume de solution d'EDTA disodique  $\text{NaH}_2\text{Y}$  à  $0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$  représentant environ les trois quarts de la quantité à utiliser, soit 5-6 mL environ.*
- . Ajouter 8 à 10 mL de solution d'hydroxyde de sodium à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  de façon à ce que le pH soit de 13 à  $\pm 0,5$  près.*
- . Ajouter une pointe de spatule de réactif de Patton et Reeder ( $\text{In}^{3+}$ ).*

*Titrer par la solution d'EDTA disodique jusqu'à virage du violet au bleu clair et tel qu'une goutte supplémentaire de titrant n'apporte pas de changement de coloration. On donne le volume équivalent  $V = 10,2 \text{ mL}$ .*

- a) Justifier la nécessité de rendre le milieu basique.
- b) Expliquer le virage du violet au bleu clair à l'équivalence. Quel est, du complexe  $\text{CaY}^{2-}$  et du complexe  $\text{CaIn}^+$ , le plus stable ? Expliquer.
- c) Calculer la concentration  $C_1$  en ions calcium de la solution (S).

## D.2 DOSAGE DES IONS FER ( III) PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION

Pour doser les ions  $\text{Fe}^{3+}$  on utilise une méthode spectrophotométrique.  
L'ion  $\text{Fe}^{2+}$  forme un complexe coloré avec l'orthophénanthroline.

### D.2.1 Travail préparatoire

L'ion fer( II) ,  $\text{Fe}^{2+}$  , forme un complexe rouge très stable avec l'orthophénanthroline.

On commence par préparer une courbe d'étalonnage en réalisant les mélanges suivants dans des fioles jaugées de 50 mL numérotées de 0 à 5 à partir d'une solution étalon (E) contenant exactement  $0,050 \text{ g.L}^{-1}$  d'ions fer (II) . Pour chacune des solutions, la solution d'orthophénanthroline est en large excès de façon à complexer tous les ions  $\text{Fe}^{2+}$ . On mesure l'absorbance à  $\lambda = 510 \text{ nm}$  pour chaque fiole.

|   |                           |       |       |      |       |       |
|---|---------------------------|-------|-------|------|-------|-------|
| Numéro de la fiole  | 0                         | 1     | 2     | 3    | 4     | 5     |
| Volume de solution étalon (E) (mL)                          | 0                         | 1     | 2     | 3    | 4     | 5     |
| Volume d'acide chlorhydrique à $6 \text{ mol. L}^{-1}$ (mL) | 2                         | 2     | 2     | 2    | 2     | 2     |
| Volume de solution de chlorure d'hydroxylammonium (mL)      | 4                         | 4     | 4     | 4    | 4     | 4     |
| Volume de solution d'éthanoate de sodium (mL)               | 20                        | 20    | 20    | 20   | 20    | 20    |
| Volume de solution d'orthophénanthroline (mL)               | 4                         | 4     | 4     | 4    | 4     | 4     |
| Eau déminéralisée   | Ajuster le volume à 50 mL |       |       |      |       |       |
| Absorbance  | 0                         | 0,180 | 0,348 | 0,51 | 0,686 | 0,844 |

- Sur quelle loi repose la méthode spectroscopique ?
- Que faut-il faire pour déterminer la longueur d'onde de travail (ici  $\lambda = 510 \text{ nm}$ ) et comment la choisir ?
- Tracer la courbe d'étalonnage.

### D.2.2 Dosage des ions fer (III) , $\text{Fe}^{3+}$ de la solution (S)

Les ions fer (III),  $\text{Fe}^{3+}$ , sont d'abord réduits totalement en fer (II),  $\text{Fe}^{2+}$ , par la solution de chlorure d'hydroxylammonium puis complexés.

On indique, ci-dessous à titre d'information, le protocole suivi.

*Préparer une solution appelée X selon le mode opératoire ci-dessous.*

*Introduire dans un erlenmeyer de 50 mL :*

- . une prise d'essai :  $V = 2,00 \text{ mL}$  de solution à doser (S)*
- .  $2 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$*
- .  $4 \text{ mL}$  de solution de chlorure d'hydroxylammonium*

*Chauffer au bain-marie bouillant pendant 20 minutes.*

*Après chauffage, ajouter  $20 \text{ mL}$  de solution d'éthanoate de sodium et  $4 \text{ mL}$  de solution d'orthophénanthroline.*

*Laisser réagir dix minutes.*

*Refroidir, transvaser quantitativement le contenu de l'erlenmeyer dans une fiole de 50 mL et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.*

*Mesurer l'absorbance de la solution X à  $\lambda = 510 \text{ nm}$  (dans les mêmes conditions que lors de la réalisation de la droite étalon) .*

On mesure la valeur de l'absorbance :  $A = 0,570$ .

- a) Pour quelle raison doit-on chauffer, lors de la phase de réduction ?
- b) Déterminer la concentration massique en ions  $\text{Fe}^{2+}$  de la solution X. Expliquer.
- c) En déduire la concentration molaire  $C_2$  en ions  $\text{Fe}^{3+}$  de la solution (S).

### D.3 DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE DES IONS CHLORURE

Le test caractéristique des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  est leur précipitation en présence d'ions argent  $\text{Ag}^+$ . On utilise ici cette réaction comme réaction de dosage.

On réalise les opérations suivantes.

*Dans un bécher verser une prise d'essai de 10,0 mL de la solution (S) et ajouter 190 mL d'eau distillée.*

*Réaliser le dosage conductimétrique des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  par une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) à la concentration de  $0,0400 \text{ mol.L}^{-1}$ .*

- a) Ecrire l'équation de réaction du dosage et calculer sa constante.
- b) Montrer que pour une solution usuelle ( $0,0001 \text{ mol.L}^{-1} < C < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $\text{AgCl}$  précipite dès la première goutte (le volume d'une goutte est de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ L}$ ).
- c) Que mesure t-on en conductimétrie? Préciser l'unité de cette grandeur.
- d) Prévoir l'allure de la courbe en la justifiant qualitativement. Expliquer pourquoi on a rajouté un grand volume d'eau. Comment caractérise-t-on expérimentalement le volume équivalent ?
- e) On trouve  $V_{\text{eq}} = 12,5 \text{ mL}$ . En déduire la concentration molaire en ions  $\text{Cl}^-$  de la solution (S).
- f) Proposer une autre méthode physique pour suivre cette même réaction. Décrire le matériel utilisé et l'allure de la courbe qui serait obtenue.

### D.4 CONCENTRATION DES IONS ALUMINIUM III ( $\text{Al}^{3+}$ )

A partir des résultats précédents, déterminer la concentration  $C_3$  en ions aluminium de la solution (S).

**FIN DE L'EPREUVE**

