

ECOLE DES PONTS PARISTECH,  
SUPAERO (ISAE), ENSTA PARISTECH,  
TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,  
MINES DE SAINT-ETIENNE, MINES DE NANCY,  
TELECOM BRETAGNE, ENSAE PARISTECH (FILIERE MP)  
ECOLE POLYTECHNIQUE (FILIERE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2011

**EPREUVE DE CHIMIE**

**Filière : MP**

**Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes**

**L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit**

**Sujet mis à la disposition des concours :**

**Cycle International, ENSTIM, TELECOM INT, TPE-EIVP.**

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

**CHIMIE 2011-Filière MP**

Cet énoncé comporte 7 pages de texte.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il est invité à le signaler sur sa copie et à poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il aura été amené à prendre.

**DEBUT DE L'ENONCE**

<b>LE CALCIUM ET LE MAGNESIUM</b>
-----------------------------------

**Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.**

*A) structure électronique et structure cristallographique à l'état métallique.*

- 1- Rappeler les 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.
- 3- Comparer les pouvoirs réducteurs respectifs du calcium et du magnésium, justifier.

*Le calcium métallique cristallise sous deux types de structure. L'une est de type cubique à faces centrées, notée  $Ca_\alpha$  et l'autre de type cubique centrée, notée  $Ca_\beta$ .*

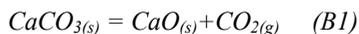
- 4- Représenter la maille conventionnelle de ces deux types de structure. Préciser la coordinence et le nombre d'atomes par maille dans chaque cas.

5- En expliquant le raisonnement, exprimer en fonction des données le rayon de l'atome de calcium dans la structure  $\text{Ca}_\alpha$ .

**B) Formation de la chaux vive.**

Le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre est le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_{3(s)}$ , à partir duquel on peut obtenir l'oxyde de calcium (ou chaux vive)  $\text{CaO}_{(s)}$  et l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte)  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ .

La chaux vive est obtenue par calcination du carbonate de calcium à une température de 1200 K selon la réaction :



6- Donner l'expression de la constante d'équilibre de la réaction (B1).

7- Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.

8- Calculer l'entropie standard de la réaction à 298 K.

Les valeurs de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de la réaction (B1) à 1200 K sont respectivement :

$$\Delta_r H^0 = 174 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r S^0 = 153 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

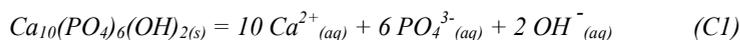
9- Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham. Est-elle valide pour la réaction (B1) entre 298 K et 1200 K ? Justifier.

10- Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (B1) à 1200 K.

11- En déduire la valeur de la pression en  $\text{CO}_{2(g)}$  à l'équilibre à 1200 K.

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

L'émail dentaire est composé à 95% d'hydroxyapatite, solide ionique de formule brute  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2(s)}$ . Sa dissolution en solution aqueuse s'écrit :



La constante d'équilibre sera notée  $K_{s1}$ .

12- Proposer une structure de Lewis pour l'ion phosphate.

13- Calculer (avec une précision raisonnable) la solubilité  $s$  de l'hydroxyapatite à 37°C dans une solution de pH fixé à 7,2 ne contenant pas d'autres espèces de calcium ni de phosphate dans l'état initial.

La salive en contact avec l'émail dentaire étant constamment renouvelée, ce dernier risque théoriquement de se dissoudre peu à peu. En réalité la salive contient des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  dont on supposera les concentrations constantes :

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On considèrera tout d'abord que le pH salivaire est fixe :  $\text{pH}=7,2$

**14-** Déterminer le signe de l'affinité chimique de la réaction (C1) dans ces dernières conditions. Conclure.

On considère à présent un pH variable et on suppose toujours:  
 $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**15-** Montrer qu'en dessous d'une certaine valeur de pH qu'on évaluera à une demi-unité près, il existe un risque de dissolution d'hydroxyapatite (déméralisation, première étape de l'apparition de caries).

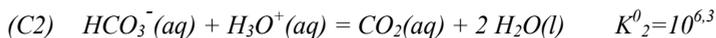
**16-** Montrer qu'au-dessus d'une certaine valeur de pH qu'on évaluera à une demi-unité près, il existe un risque de précipitation de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$  (participant à la formation de « tartre » dentaire).

On considère que, pour un milieu salivaire normal, le pH doit être voisin de 7,2: il est donc important que le pH de la salive puisse être régulé de manière efficace. La partie suivante est consacrée à l'étude de cette régulation.

La dégradation des débris alimentaires, par les bactéries présentes dans la salive, produit des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; de même, de nombreuses boissons gazeuses (sodas, jus de fruits...) sont relativement acides. Pour neutraliser très rapidement cette acidité, les glandes salivaires libèrent des ions  $\text{HCO}_3^-$  dans la salive (jusqu'à  $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

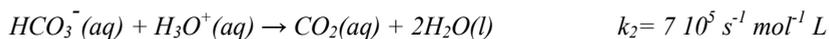
On adopte dans la suite les notations  $K_n^0$  pour désigner des constantes d'équilibre thermodynamique et  $k_n$  pour des constantes cinétiques.

Il se produit alors les réactions suivantes :



### Cinétique de la réaction (C2)

On étudie, dans l'eau et à  $\text{pH}=7,2$ , la réaction directe de (C2) qu'on suppose être un processus élémentaire :



On suppose qu'à  $\text{pH}=7,2$ , on peut négliger la réaction inverse.

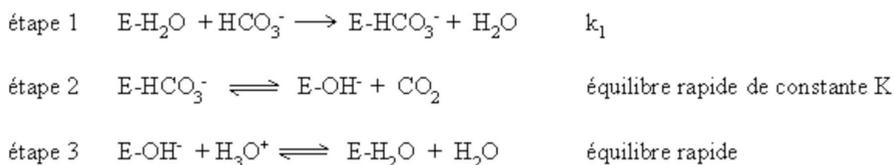
**17-** Ecrire la loi de vitesse de la réaction. Expliquer pourquoi elle est d'ordre 1 dans les conditions expérimentales considérées. Evaluer le temps de demi-réaction vis-à-vis de  $\text{HCO}_3^-$  (aq) dans une solution aqueuse dont le pH est fixé à 7,2. Quelle conclusion en tirez-vous quant à la régulation du pH salivaire ?

En fait, la salive contient une enzyme, l'anhydrase carbonique VI, qui augmente considérablement les vitesses des réactions directe et inverse de (C2), on peut alors

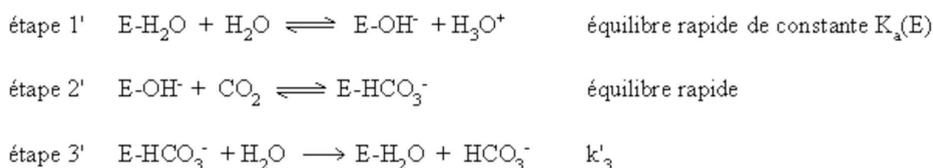
considérer que dans la salive, ces deux réactions sont quasi-instantanées et que l'équilibre thermodynamique est établi à tout moment pour la réaction (C2).

### Etude cinétique de l'anhydrase carbonique VI

Pour la réaction directe de (C2) catalysée par l'anhydrase carbonique VI, notée E-H<sub>2</sub>O, on propose le schéma cinétique simplifié suivant (toutes les espèces écrites dans ces deux mécanismes sont en solution aqueuse, dans un système qui évolue à T=310,15 K et à volume V constant.) :



Pour la réaction inverse de (C2) catalysée par l'anhydrase carbonique VI, on propose le schéma cinétique simplifié suivant :



Pour la réaction directe, la vitesse de réaction  $v$  est définie comme la vitesse de disparition des ions  $HCO_3^-$ . Pour la réaction inverse, la vitesse de réaction  $v'$  est définie comme la vitesse d'apparition des ions  $HCO_3^-$ .

On note  $[E]_t = [E-H_2O] + [E-OH^-] + [E-HCO_3^-]$  la concentration totale en espèces enzymatiques et  $K_a(E)$  la constante d'acidité de E-H<sub>2</sub>O

On observe expérimentalement que la concentration  $[E-HCO_3^-]$  est négligeable devant  $[E-H_2O]$  et  $[E-OH^-]$ .

18- Exprimer la loi de vitesse associée à  $v'$  et montrer qu'elle peut se mettre sous la forme

$$v' = v'_0 \times \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a(E)} \right)^{-1} \quad \text{où } v'_0 \text{ est fonction de } K, [E]_t, [CO_2(aq)] \text{ et } k'_3 [H_2O].$$

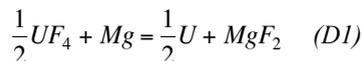
19- Quelle est la relation entre  $v$  et  $v'$  à l'équilibre ?

20- Donner l'allure de  $v/v'_0$  en fonction du pH.

21- Dans un milieu salivaire normal à l'équilibre ( $\text{pH} \approx 7,2$ ), on trouve  $v \approx v'_0 / 2$ . Evaluer la constante  $K_a(\text{E})$ .

**D) Le magnésium en métallurgie.**

Le magnésium et le calcium sont utilisés dans l'élaboration de nombreux métaux par réduction des oxydes, chlorures ou fluorures de ces derniers. Dans le cas de l'uranium, le magnésium intervient en fin de processus selon la réaction :

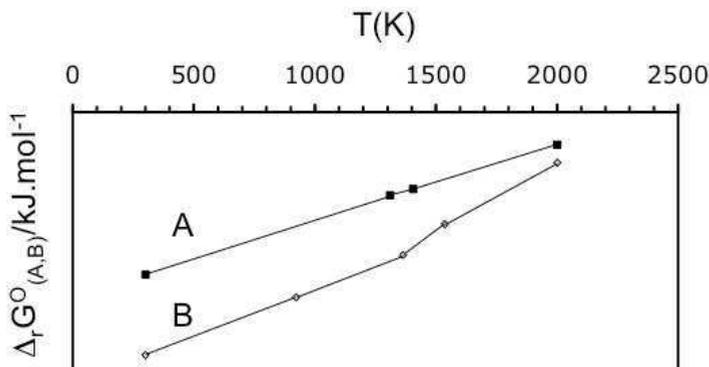


L'étude de ce type de réaction est similaire à celle de couples oxydes métalliques/métal par les diagrammes d'Ellingham. Le dioxygène  $\text{O}_{2(\text{g})}$  est juste remplacé par le difluor  $\text{F}_{2(\text{g})}$ . Les deux couples étudiés ici selon l'approximation d'Ellingham sont alors  $\text{UF}_4/\text{U}$  et  $\text{MgF}_2/\text{Mg}$ .

22- Expliquer pourquoi on pourrait en principe utiliser du calcium plutôt que du magnésium. Proposer des hypothèses raisonnables pour expliquer que c'est le magnésium qui est choisi dans le procédé.

23- Ecrire les équations de formation de  $\text{UF}_4$  et de  $\text{MgF}_2$  à partir respectivement de U et Mg en imposant un coefficient stoechiométrique égal à 1 pour  $\text{F}_{2(\text{g})}$ .

On représente dans la figure suivante les variations d'enthalpie libre standard de ces réactions en fonction de la température. L'axe des ordonnées est volontairement non gradué, et l'axe des abscisses le coupe à une valeur non précisée qui n'est pas zéro.



24- Attribuer aux indices A et B les réactions correspondantes, en expliquant brièvement le raisonnement. Expliquer les ruptures dans les pentes des droites d'Ellingham. Pourquoi certaines sont-elles plus marquées que d'autres ?

25- Calculer à l'aide des données les valeurs des pentes des portions de droite correspondant au magnésium entre 1000 K et 1500 K.

La réaction (D1) s'effectue à 1500°C dans le procédé réel.

26- Compléter l'écriture de la réaction (D1) en faisant apparaître l'état physique des constituants.

27- Donner l'expression de l'affinité chimique pour la réaction (D1) en fonction de  $\Delta_r G^0_A$ ,  $\Delta_r G^0_B$  et de la pression partielle d'un gaz qu'on précisera.

28- La réaction (D1) est elle thermodynamiquement favorisée à 1500°C ? Justifier brièvement.

### **Données :**

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K :  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$

Numero atomique : Ca :  $Z=20$ ; P :  $Z=15$

Masse molaire :  $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$

Paramètre de maille de la structure  $\text{Ca}_a$  :  $a=560\text{pm}$

Produit ionique de l'eau : à 310,15K, on prendra  $pK_e = 14,0$

### **pKa de couples acido-basiques à 310,15 K :**

$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$   $pK_{a1} = 2,15$

$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$   $pK_{a2} = 7,2$

$\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$   $pK_{a3} = 12,1$

### **Constantes de solubilité à 310,15 K :**

Hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 (\text{s})$   $pK_{s1} = 117$

Phosphate de calcium  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s})$   $pK_{s2} = 27$

### **Données thermodynamiques :**

Enthalpies standard de formation à 298 K, entropies standard à 298 K et températures de changement d'état :

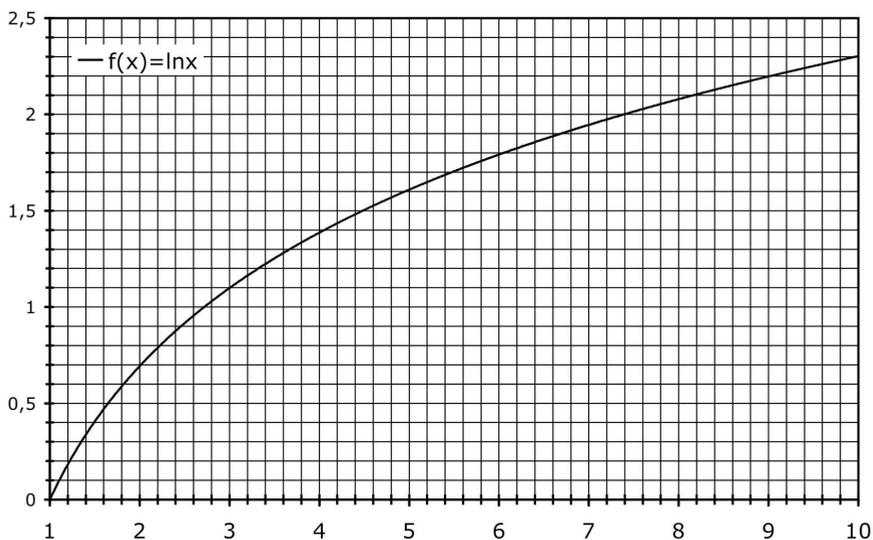
constituant	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	-1207	-635	-394
$S_m^\circ / \text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	93	38	214

constituant	F <sub>2(g)</sub>	Mg <sub>(s)</sub>	Mg <sub>(l)</sub>	Mg <sub>(g)</sub>	MgF <sub>2(s)</sub>	MgF <sub>2(l)</sub>
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	9	146	-1124	-1066
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	203	33	42	149	57	95
$T_\phi / \text{K}$	-	922	1363	-	1536	>2000

constituant	U <sub>(s)</sub>	U <sub>(l)</sub>	UF <sub>4(s)</sub>	UF <sub>4(l)</sub>
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	16	-1921	-1874
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	50	64	152	188
$T_\phi / \text{K}$	1405	>2000	1309	>2000

$T_\phi$  représentant la température de fusion pour un solide, la température de vaporisation pour un liquide.

Approximations numériques :  $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$        $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$



**FIN DE L'ENONCE**