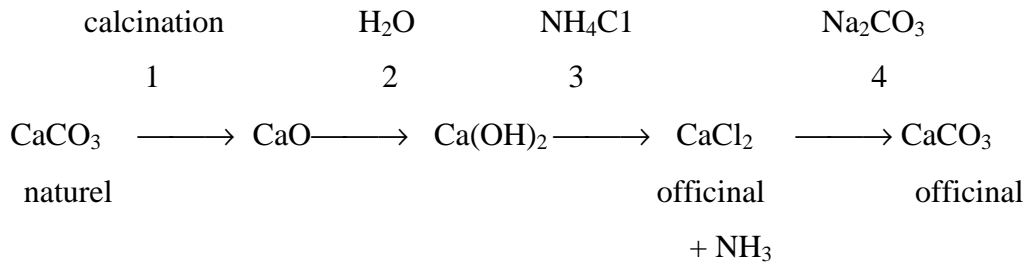


Problème II : Élaboration du carbonate de calcium

Énoncé

1- Généralités

Le carbonate de calcium officinal est obtenu à partir du carbonate de calcium naturel. Les principales étapes de sa fabrication sont résumées dans le tableau suivant :



1.1 Quelle est la différence principale entre le carbonate de calcium naturel et le carbonate de calcium officinal ? Quelle est la source première de carbonate de calcium naturel ?

1.2 Quel est le nom commun de CaO solide ?

2- Étude de la calcination du carbonate de calcium naturel

On étudie l'équilibre CaCO₃ solide → CaO solide + CO₂ gaz à 1473 K

2.1 Calculer la variance de cet équilibre. Interpréter qualitativement le résultat obtenu.

2.2 Définir l'enthalpie standard de formation de CaCO₃ solide à 1473 K, en précisant l'état physique de chaque constituant.

2.3 En utilisant les données fournies dans l'annexe 1, calculer l'enthalpie standard de réaction, l'entropie standard de réaction et l'enthalpie libre standard de réaction associées à l'équilibre de calcination du carbonate de calcium, étudié à 1473 K.

2.4 On considère un réacteur à 1473 K, dans lequel du carbonate de calcium solide s'est partiellement dissocié. On maintient dans le réacteur une pression en dioxyde de carbone égale à 2 bars.

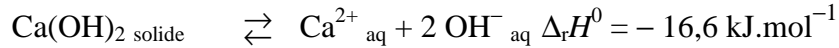
a- Calculer l'affinité chimique du système.

b- Décrire l'évolution du système.

2.5 En maintenant la température égale à 1473 K, peut-on envisager une méthode pour limiter la dissociation du carbonate de calcium ? Préciser la réponse.

3- Étude de l'hydroxyde de calcium

L'hydroxyde de calcium solide obtenu au cours de l'étape 2 est partiellement soluble en solution aqueuse. On considère l'équilibre :



Cette grandeur est considérée comme constante entre 273 K et 323 K. On confond activité et concentration pour les espèces dissoutes.

- 3.1 Définir la solubilité de l'hydroxyde de calcium solide.
- 3.2 En maintenant la température constante, proposer brièvement (en justifiant la réponse) deux méthodes chimiques différentes pour augmenter la solubilité de l'hydroxyde de calcium.
- 3.3 On dispose d'une solution saturée d'hydroxyde de calcium. Décrire brièvement une expérience qui permettrait de déterminer la solubilité de l'hydroxyde de calcium.
- 3.4 À 283 K, la solubilité de l'hydroxyde de calcium dans l'eau pure est égale à $1,26 \text{ g.L}^{-1}$.
 - a- Calculer le produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium à 298 K.
 - b- Calculer le pH d'une solution saturée d'hydroxyde de calcium à 298 K.

4- Récupération de l'ammoniac

L'ammoniac formé au cours de l'étape 3 est entraîné avec l'eau formée puis séparé dans une tour de distillation. L'annexe 2 (à rendre avec la copie) présente le diagramme isobare ($P = 1,013 \text{ bar}$) du binaire liquide-vapeur d'un mélange eau-ammoniac.

On dispose à 20°C d'un litre de solution ammoniacale de densité égale à 0,910. La concentration de la solution en ammoniac est égale à $12,8 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 4.1 Positionner le point M représentatif du mélange sur le diagramme isobare ; indiquer la nature des phases. Que représentent les deux courbes du diagramme ?
- 4.2 On chauffe ce mélange (1 litre) sous 1,013 bar, dans une enceinte fermée.
 - a- À quelle température l'ébullition du mélange commence-t-elle ? À quelle température a-t-on tout vaporisé ?
 - b- Calculer les masses d'eau et d'ammoniac dans chacune des deux phases, quand la solution est chauffée à 70°C .
- 4.3 On réalise un montage de distillation simple (sans colonne Vigreux) sous la pression de 1,013 bar.

Problème

- a-** On introduit dans le ballon la solution de densité égale à 0,910. Le mélange est chauffé. Décrire qualitativement ce qu'on observe; la composition du distillat recueilli à 20°C varie-t-elle au cours de l'expérience ?
- b-** Peut-on obtenir un des constituants pratiquement pur ? Dans quelle partie du montage le récupère-t-on ?

Annexe 1

DONNÉES RELATIVES AUX DIFFÉRENTES PARTIES DU PROBLÈME

Elément	H	C	N	O	Ca
Numéro atomique	1	6	7	8	20
Masse molaire atomique (g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	40,1

Températures de changement d'état sous un bar :

composé	Ca	C graphite	O ₂	CaCO ₃
température de fusion (K)	1 115	> 3 925	54	1 612
température d'ébullition (K)	1757		90	

Grandeurs standard de réaction à 1473 K

composé	CaO (solide)	CaCO ₃ (solide)	CO ₂ (gaz)
enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 586	- 1 111	- 350
entropie molaire standard S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	105	224	272