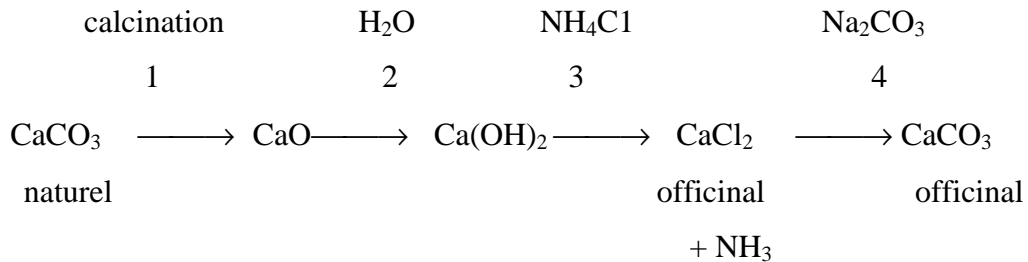


Problème II : Élaboration du carbonate de calcium

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 ?

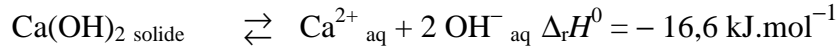
2- Étude de la calcination du carbonate de calcium naturel

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 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 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