

ተግባራዊ ልምድ ለሰላም
ተግባራዊ ልምድ ለሰላም
ለ ግብርና ግብርና



المملكة المغربية
وزارة التربية الوطنية
والتكوين المهني

المدرسة الوطنية العليا للمعالم بالرباط
ተግባራዊ ልምድ ለሰላም ለሰላም ለሰላም ለሰላም
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE RABAT

CNC 2022

Concours National Commun

d'Admission dans les Établissements de Formation d'Ingénieurs et
Établissements Assimilés

<https://www.ensmr-cnc2022.ma/>

Correction ÉPREUVE DE CHIMIE

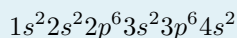
Concours MP

Pour toute réclamation, correction ou remarque, veuillez envoyer un message par l'émail
adoch.hasaan@gmail.com

Partie 1 : Structure électronique

1) Le calcium possède un numéro atomique $Z = 20$ et l'isotope étudié possède 20 neutrons alors le symbole correspondant est : ${}_{20}^{40}\text{Ca}$.

2) L'isotope ${}_{20}^{40}\text{Ca}$ possède 20 protons donc 20 électrons (atome neutre). En utilisant les règles de remplissage (règle de Klechkowsky, règle de Hund et principe d'exclusion de Pauli), on écrit :



La couche de valence correspondante est $4s^2$ qui contient 2 électrons de valence.

D'autre part, la configuration se termine par l'orbitale s de la quatrième couche donc le calcium est donc le quatrième ligne dans le bloc s . L'orbitale s contient deux électrons donc le calcium existe dans la deuxième colonne dans le bloc s alors dans la deuxième colonne du tableau périodique. La famille correspondante à cette colonne est la famille des **alcalins terreux**.

3) Le degré d'oxydation courant de l'élément calcium est $+II$ ce qui correspond à l'ion Ca^{2+} . La configuration de cet ion est très stable car la dernière sous couche ($3p$) est remplie ce qui donne une couche (la couche M) remplie.

4) La molécule CaSO_4 est un composé ionique donc le cristal de gypse contient des liaisons ioniques.

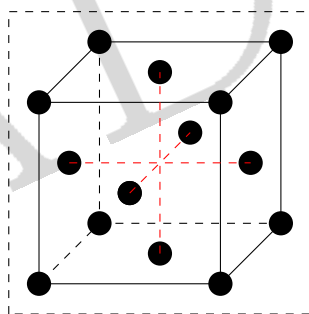
Partie 2 : Production du plâtre

1. Cristallographie du calcium

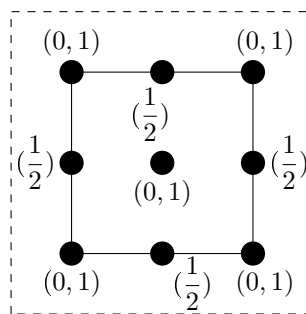
1.1) Le calcium possède une structure CFC donc c'est une structure compacte donc sa coordinence est 12. Alors que le nombre d'atomes par maille est donnée par :

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ motifs/maille}$$

1.2) La projection dans la maille sur une face donne :



Vue en perspective



Projection sur un plan

1.3) En modélisant les motifs (atomes) par des sphères dures de rayon $R(\text{Ca})$, on constate que le contact entre motifs dans cette structure est sur la diagonale d'une face alors :

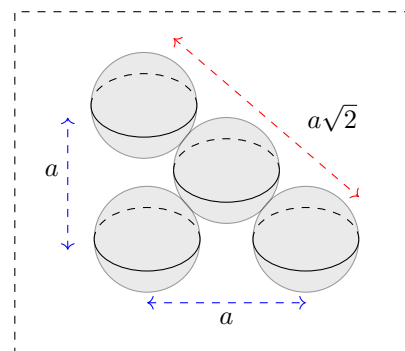
$$a\sqrt{2} = 4R(\text{Ca})$$

Donc :

$$R(\text{Ca}) = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

A.N :

$$R(\text{Ca}) = 198 \text{ pm}$$



La diagonale d'une face

1.4) Dans une structure cubique à faces centrées :

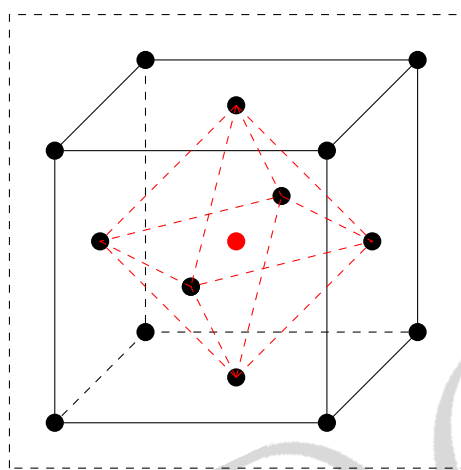
- Les sites octaédriques sont 13 à savoir un dans le centre du cube et un au centre de chaque arête. Le nombre de site octaédriques par maille conventionnelle est :

$$N_{octa} = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ sites octa/maille}$$

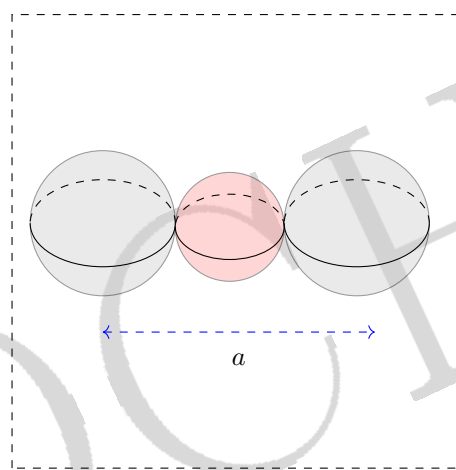
- Les sites tétraédriques sont 8 dont chacun existe au centre d'un petit cube d'arête $\frac{a}{2}$. Le nombre de site tétraédriques par maille conventionnelle est :

$$N_{ttra} = 8 \text{ sites tétra/maille}$$

1.5) Dans une structure cubique à faces centrées, on a :



Sites des arêtes de cube



Position d'un site octaédrique

Alors :

$$a = 2R(Ca) + 2r_{oc} \quad \text{Or} \quad a\sqrt{2} = 4R(Ca) \quad \text{Alors} \quad r_{oc} = (\sqrt{2} - 1) R(Ca) = 0,414 R(Ca)$$

Application numérique :

$$r_{oc} = 82 \text{ pm}$$

Le rayon métallique du magnésium Mg est plus grand que le rayon maximal du site octaédrique donc c'est plus grand que le rayon maximal du site tétraédrique. L'alliage calcium-magnésium peut se former donc par **substitution** de calcium par le magnésium dans quelques nœuds.

2. Production du plâtre

2.1) Pour obtenir le plâtre de construction à partir du gypse, on veut que le premier équilibre se déplace dans le sens inverse ce qui correspond à :

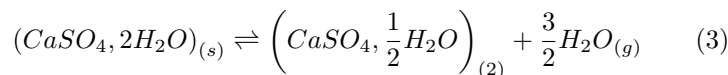
$$\Delta_r G_1^0(T) > 0 \quad \Rightarrow \quad T > \frac{55,3}{146 \times 10^{-3}} = 379 \text{ K}$$

Alors qu'on doit pas obtenir du plâtre anhydrite donc le deuxième équilibre doit se placer dans le sens direct alors :

$$\Delta_r G_2^0(T) < 0 \quad \Rightarrow \quad T < \frac{62}{146 \times 10^{-3}} = 428 \text{ K}$$

Donc le domaine de température optimale pour la formation du plâtre dans les conditions standard correspond à une température $T \in [379, 428]$

2.2) La réaction bilan du plâtre à partir de gypse est :



2.3) L'enthalpie standard de la réaction de formation de la question précédente s'écrit à 298 :

$$\Delta_r H_3^{\circ}(298 K) = \Delta_f H^{\circ}(platre) + \frac{3}{2}\Delta_f H^{\circ}(H_2O_{(g)}) - \Delta_f H^{\circ}(gypse) \quad A.N : \quad \Delta_r H_3^{\circ} = 83,255 \text{ kJ/mol}$$

Alors que à $400^{\circ}C = 673 K$ on a :

$$\Delta_r H_3^{\circ}(673 K) = \Delta_r H_3^{\circ}(298) + \int_{298}^{673} \Delta_r C_p^{\circ}$$

L'application numérique donne :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_3^{\circ}(673 K) &= 83,255 \cdot 10^3 + \int_{298}^{673} \left(120 + \frac{3}{2} (29,59 + 11,38 \times 10^{-3}T) - 186 \right) \\ &= 83,255 \cdot 10^3 - 21,615 (673 - 298) + 17,745 \cdot 10^{-3} \left(\frac{673^2}{2} - \frac{298^2}{2} \right) \Rightarrow \Delta_r H_3^{\circ}(673 K) = 78,380 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

L'enthalpie standard de cette réaction est positive donc la réaction est **endothermique** dans le sens direct. La réaction nécessite alors une source de chaleur externe pour générer l'énergie thermique nécessaire à la réaction.

2.4) Dans l'étape d'échauffement, l'énergie nécessaire est donnée par :

$$Q_{ech} = n C_p^{\circ}(gypse)(\theta_f - \theta_i) = \frac{m(gypse)}{M(gypse)} C_p^{\circ}(gypse)(\theta_f - \theta_i) \quad Avec : \quad \theta_i = 25^{\circ}C \quad et \quad \theta_f = 400^{\circ}C$$

Alors que pour la réaction de formation, on remarque qu'une mole de gypse produit une mole de plâtre donc la masse du gypse qu'il faut utiliser pour produit 40 kg de plâtre peut être déterminé par la relation :

$$\frac{m(gypse)}{M(gypse)} = \frac{m(plâtre)}{M(plâtre)} \Rightarrow m(gypse) = \frac{m(plâtre)}{M(plâtre)} M(gypse)$$

Alors l'énergie thermique qu'il faut donner au gypse à $400^{\circ}C$ pour produire 40 kg du plâtre est :

$$Q_r = \frac{m(gypse)}{M(gypse)} \Delta_r H_3^{\circ}(400^{\circ}C) = \frac{m(plâtre)}{M(plâtre)} \Delta_r H_3^{\circ}(400^{\circ}C)$$

L'énergie thermique totale pour produire 40kg du plâtre à partir de gypse à $25^{\circ}C$ est :

$$Q_p = Q_{ech} + Q_r = \frac{m(gypse)}{M(gypse)} C_p^{\circ}(gypse)(\theta_f - \theta_i) + \frac{m(plâtre)}{M(plâtre)} \Delta_r H_3^{\circ}(400^{\circ}C)$$

Ce qu'on peut écrire sous la forme :

$$Q_p = \frac{m(plâtre)}{M(plâtre)} (C_p^{\circ}(gypse)(\theta_f - \theta_i) + \Delta_r H_3^{\circ}(400^{\circ}C))$$

Application numérique :

$$Q_p = 40,82 \text{ MJ}$$

L'énergie nécessaire est une énergie très grande devant les énergies produites pratiquement par les fours simples.

2.5) L'énergie de la production du plâtre par combustion à 400°C est :

$$Q_p = -0,8n(\text{charbon})\Delta_r H^\circ(400^\circ\text{C}) = -0,8\frac{m(\text{charbon})}{M(\text{C})}\Delta_r H^\circ(400^\circ\text{C}) \Rightarrow m(\text{charbon}) = \frac{Q_p}{-\Delta_r H^\circ(400^\circ\text{C})} \cdot M(\text{C})$$

Application numérique :

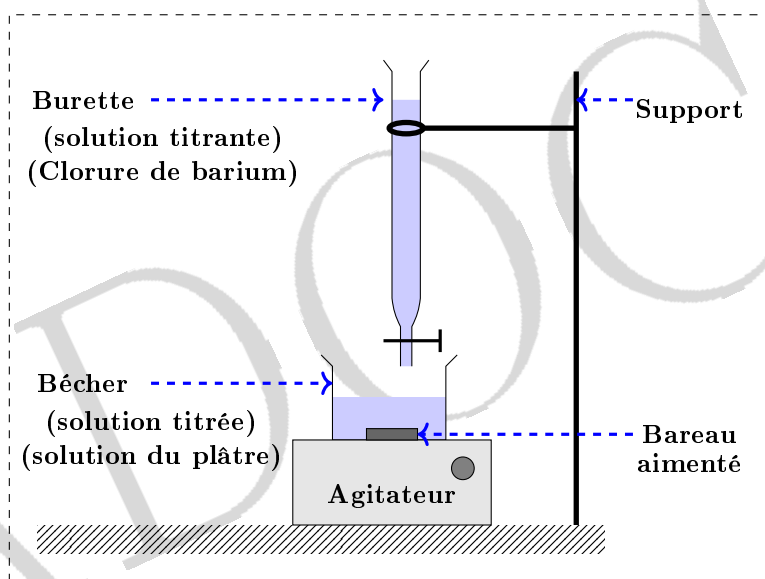
$$m(\text{charon}) = 8,65 \text{ kg}$$

N.B : la formulation de la question n'est pas très clair. On a considéré dans la réponse proposée que l'énergie de l'échauffement Q_{ech} est une énergie extérieur qui n'est pas liée à la combustion du charbon donc la masse de charbon initiale à 25°C est la même à 400°C . Alors l'énergie de la production du plâtre est due à la combustion du charbon qui commence à 400°C .

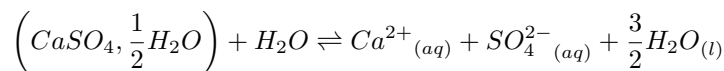
3. Détermination de la teneur en sulfate de calcium dans un plâtre

3.1. Dosage des ions sulfates du plâtre par gravimétrie

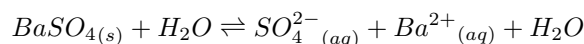
3.1.1) Le schéma de dosage est le suivant :



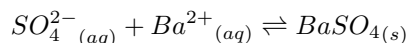
3.1.2) La réaction de mise en solution du plâtre s'écrit :



Alors que l'équation bilan de la réaction de précipitation est :



3.1.3) La réaction du dosage est :



La constante de la réaction est :

$$K = \frac{1}{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1}{K_s} = 10^{9,9} = 7,9 \cdot 10^9$$

On remarque que $K > 10^4$ donc la réaction est alors quantitative.

3.1.4) La relation d'équivalence du dosage est :

$$n(\text{Ba}^{2+}) = n(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{m_{\text{BaSO}_4}}{M(\text{BaSO}_4)}$$

Or :

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n\left(\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\right)$$

Donc :

$$n\left(\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{m_{\text{BaSO}_4}}{M(\text{BaSO}_4)} \quad \text{A.N : } n\left(\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\right) = 1,80 \text{ mmol}$$

3.1.5)

3.1.6) La masse étudiée du plâtre est m_p cette masse contient des impuretés. La teneur en $\left(\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\right)$ est :

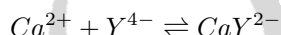
$$\frac{m\left(\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\right)}{m_p} = 74,3\%$$

Donc les impuretés constituent 25,7% du plâtre étudié.

3.1.7) Une cristallisation lente assure une grande pureté du précipité formé et donc une mesure plus exacte de la teneur.

3.2. Dosage des ions calcium du plâtre par complexométrie

3.2.1) L'équation bilan de la réaction du dosage est :



3.2.2) La quantité de matière de Ca^{2+} peut être déterminée à l'aide de la relation d'équivalence :

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{Y}^{4-}) = C_{\text{EDTA}} \cdot v_e = 0,87 \text{ mmol}$$

3.2.3) La masse du plâtre contenue dans la solution S_2 peut être déterminée par la relation :

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{plâtre}) = \frac{m'\left(\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\right)}{M(\text{plâtre})} \Rightarrow m'\left(\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\right) = M(\text{plâtre}) \cdot n(\text{Ca}^{2+})$$

Application numérique :

$$m'\left(\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\right) = 0,126 \text{ g}$$

3.2.4) La teneur en $\left(\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\right)$ dans le plâtre étudié est donc :

$$\frac{m'\left(\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\right)}{m'_p} = 0,84 = 84\%$$