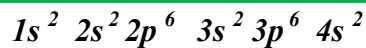


Partie 1 : Structure électronique

1- *Ecriture de l'isotope majoritaire du calcium :*  ${}_{20}^{40}\text{Ca}$

Car :  $Z = 20$  et  $A = N + Z = 20 + 20 = 40$

2- *Configuration électronique du Calcium à l'état fondamental :*

Justification :

Règle de Klechkowski : Dans un atome polyélectronique (ou anion monoatomique) les orbitales atomiques se remplissent, à l'état fondamental, dans l'ordre  $(n + \ell)$  croissant. Deux orbitales de même  $(n + \ell)$  se remplissent suivant  $n$  croissant.

Principe de PAULI : Dans un même atome, deux électrons ne peuvent pas avoir les 4 nombres quantiques  $(n, \ell, m, m_s)$  identiques.

**NB :** La règle de Hund, qui répartit les  $e^-$  dans une même sous-couche, n'est pas nécessaire ici.

Nombre d' $e^-$  de valence : **2 électrons** (car la couche de valence est  $4s^2$ )

Position dans la table périodique :

•  $n_{\max} = 4 \Rightarrow$  **Le Ca appartient à la période 4**

• La couche de valence est de type  $ns^2 \Rightarrow$  **Le Ca appartient au groupe 2**

Famille : Le Calcium appartient à la famille des **alcalinoterreux**

3- *Le degré d'oxydation le plus courant de l'élément Ca est* **+II**

Justification : Le degré d'oxydation +II du Calcium est plus stable, car : en perdant le doublet  $4s^2$ , le Calcium se transforme en  $\text{Ca}^{2+}$  isoélectronique de l'Argon : gaz rare stable.

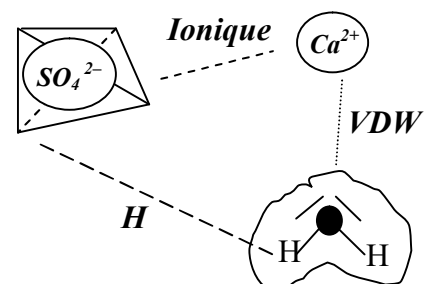
4- La nature des liaisons chimiques dans le cristal de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

**Liaisons ioniques** ( $\text{Ca}^{2+} \text{ ---- } \text{SO}_4^{2-}$ )

**Liaisons Hydrogène** ( $\text{SO}_4^{2-} \text{ ---- } \text{H}_2\text{O}$ )

**Liaisons de Van der Waals** ( $\text{Ca}^{2+} \text{ ---- } \text{H}_2\text{O}$ )

et liaisons covalentes au sein de  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  !



Partie 2 : Production du plâtre

**1- Cristallographie du calcium**

1.1- La coordinnence (ou coordinance)  
 (Nombre des plus proches voisins à égale distance) :

Par translation de  $a/2$ , on peut représenter la maille comme dans la figure ci-contre.

D'où :  $C = 4 + 4 + 4 = \boxed{12}$

Le nombre d'atomes Ca par maille :

$Z = 8(\text{sommets}) \cdot \frac{1}{8} + 6(\text{faces}) \cdot \frac{1}{2} = \boxed{4}$

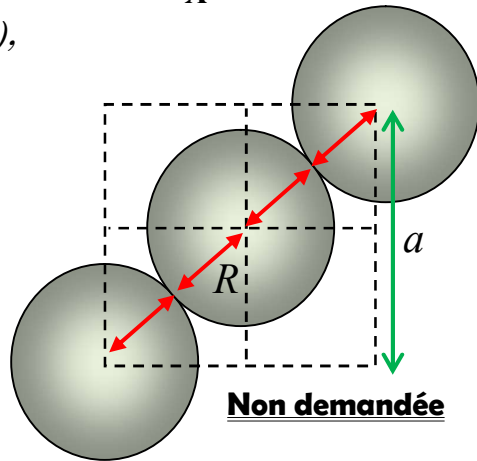
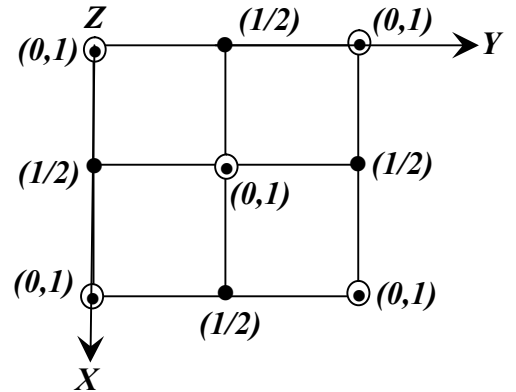
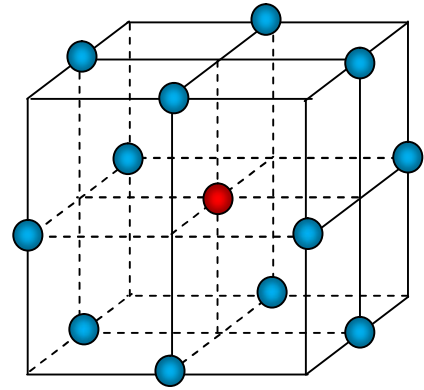
1.2- Représentation " en projection " de la maille du  $Ca_\alpha$  :

1.3- Le contact entre atomes de calcium (dans le modèle compact) se fait suivant la diagonale faciale (ou petite diagonale),

d'où :  $a \cdot \sqrt{2} = 4 \cdot R(\text{Ca})$

$\Rightarrow R(\text{Ca}) = \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot a = \boxed{198 \text{ pm}}$

Non demandée

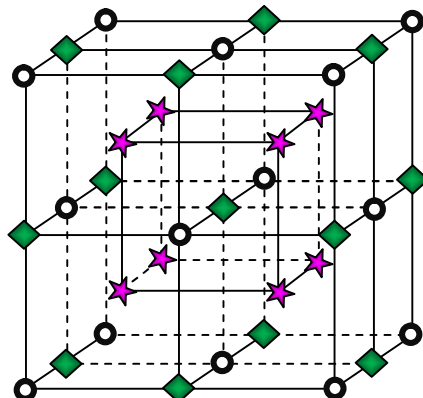


Non demandée

1.4- Sites Octa : Centre de la maille et milieux des arêtes  $\rightarrow 1 + 12 \cdot \frac{1}{4} = \boxed{4 \text{ sites}}$

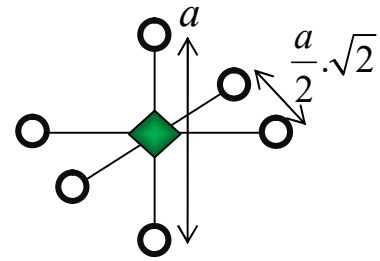
Sites Tétra : Centres des 8 petits cubes d'arêtes  $a/2$   $\rightarrow \boxed{8 \text{ sites}}$

Non demandée



- Positions des atomes Calcium
- Positions des sites Tétra
- Positions des sites Octa

### 1.5- Rayon d'un site Octa :



Le contact entre atomes Ca se fait suivant

la diagonale faciale d'où  $\frac{a}{2} \cdot \sqrt{2} = 2 \cdot R(\text{Ca})$

en plus que  $a = 2 \cdot [R(\text{Ca}) + r_{oc}]$  d'où :  $r_{oc} = [\sqrt{2} - 1] \cdot R(\text{Ca}) = 82,0 \text{ pm}$

$r_{\text{Tetra}} < r_{oc} = 82,0 \text{ pm}$  largement plus faible que  $R(\text{Mg}) = 150 \text{ pm}$

L'alliage Ca-Mg est un alliage **de substitution** (les atomes Mg y remplacent certains atomes Ca), car les sites Octa et Tétra ne peuvent pas loger un atome Mg, sans que la structure hôte ne se disloque.

## 2- Production du plâtre

2.1- Pour favoriser la formation du plâtre ( $\text{CaSO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) il faut que :

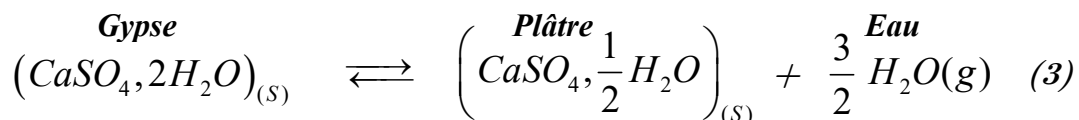
$$\Delta_r G_1(T) > 0 \quad \text{et} \quad \Delta_r G_2(T) < 0$$

$$\Delta_r G_1(T) = \Delta_r G_1^0(T) + R.T \cdot \ln Q = \Delta_r G_1^0(T) + R.T \cdot \ln(P^\circ / P_{\text{H}_2\text{O}}) = \Delta_r G_1^0(T) > 0$$

$$\Delta_r G_2(T) = \Delta_r G_2^0(T) + R.T \cdot \ln Q = \Delta_r G_2^0(T) + R.T \cdot \ln(P^\circ / P_{\text{H}_2\text{O}}) = \Delta_r G_2^0(T) < 0$$

Soit :  $106 \text{ }^\circ\text{C} \approx 379 \text{ K} < T < 428 \text{ K} \approx 155 \text{ }^\circ\text{C}$

2.2- Réaction de formation du plâtre à partir du gypse :



**Remarque :** On peut écrire la réaction (3) avec les coefficients stœchiométriques 2/3 ou 2 pour le plâtre.

**N.B. :** Le mot «formation» ne doit pas être compris ici comme dans « la réaction de formation » qui se définit par : la réaction de synthèse d'une mole du composé à partir de ses éléments chimiques constitutifs pris dans leurs états standard de référence à la température d'étude.

2.3- Remarquons que :  $(3) = - (3/2) \times (1)$

**Méthode 1 :** (D'après l'expression de  $\Delta_r G_3^0(T)$  donnée)

$$\Delta_r G_3^0(T) = -\frac{3}{2} \cdot \Delta_r G_1^0(T) = 82,95 - 0,219 \cdot T \Rightarrow \Delta_r H_3^0(T) = 82,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**Méthode 2 :** (Approximation d'Ellingham + Absence de changement de phase)

$$\Delta_r H_3^0(400^\circ\text{C}) \approx \Delta_r H_3^0(25^\circ\text{C}) = \sum \Delta_f H_i^0(25^\circ\text{C}) \quad (\text{Loi de Hess})$$

$$= \frac{3}{2} \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^0(\text{platre}) - \Delta_f H^0(\text{gypse}) = 83,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**Méthode 3 : (Plus précise mais plus calculatoire)**

$$\begin{aligned}\Delta_r H_3^0(25^\circ\text{C}) &= \sum \Delta_f H_i^0(25^\circ\text{C}) \quad (\text{loi de Hess}) \\ &= \frac{3}{2} \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^0(\text{plâtre}) - \Delta_f H^0(\text{gypse}) = \mathbf{83,255 \text{ kJ.mol}^{-1}}\end{aligned}$$

Par la loi intégrale de Kirchhoff :

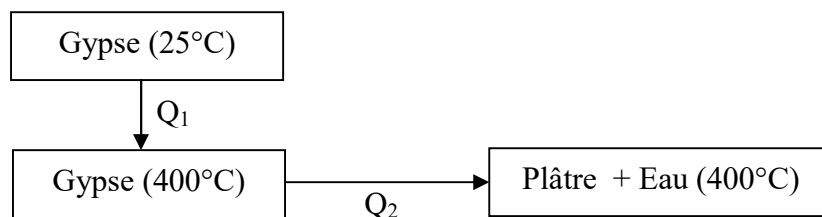
$$\begin{aligned}\Delta_r H_3^0(T_2 = 400^\circ\text{C}) &= \Delta_r H_3^0(T_1 = 25^\circ\text{C}) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ .dT \\ \Delta_r C_p^\circ &= \frac{3}{2} C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + C_p^\circ(\text{plâtre}) - C_p^\circ(\text{gypse}) = -21,61 + 17,07 \cdot 10^{-3} \cdot T\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_3^0(T_2 = 400^\circ\text{C}) &= 83,255 + \int_{298}^{673} (-21,61 + 17,07 \cdot 10^{-3} \cdot T) \cdot 10^{-3} .dT \\ &= 83,255 + (-21,61) \cdot (673 - 298) \cdot 10^{-3} + \frac{1}{2} \cdot (17,07 \cdot 10^{-6}) \cdot (673^2 - 298^2)\end{aligned}$$

$$\Delta_r H_3^0(T_2 = 400^\circ\text{C}) = \mathbf{78,3 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

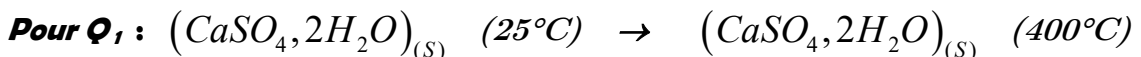
La réaction est **endothermique**, elle nécessite un apport de chaleur.

2.4-



Cherchons la quantité de matière du gypse pour produire 40 kg du plâtre.  
D'après la réaction (3) :

$$n(\text{gypse}) = n(\text{plâtre}) = \frac{m(\text{plâtre})}{M(\text{plâtre})} = \mathbf{275,55 \text{ mol}}$$



$$Q_1 = n(\text{gypse}) \cdot \int_{T_1=25^\circ\text{C}}^{T_2=400^\circ\text{C}} C_p^\circ(\text{gypse}) .dT = n(\text{gypse}) \cdot C_p^\circ(\text{gypse}) \cdot (T_2 - T_1) = \mathbf{19,2 \text{ MJ}}$$

**Pour  $Q_2$  :**

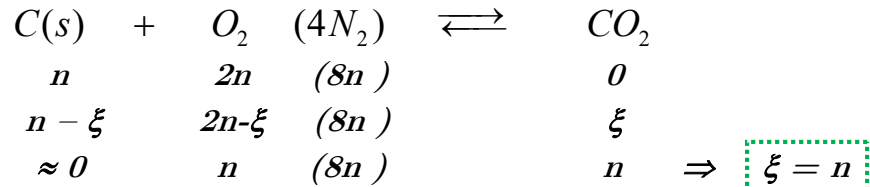
$$Q_2 = \xi_3 \cdot \Delta_r H_3^\circ(T_2 = 400^\circ\text{C}) = n(\text{gypse}) \cdot \Delta_r H_3^\circ(T_2 = 400^\circ\text{C}) = \mathbf{21,6 \text{ MJ}}$$

Par suite :  $Q_p = Q_1 + Q_2 = \mathbf{40,8 \text{ MJ}}$

**Commentaire :** La production du plâtre est consommatrice d'énergie

**Remarque :** (Sachant que 42 GJ = 1 tonnes équivalent pétrole) ;  
 $40,8 \text{ MJ} \Leftrightarrow 0,971 \text{ kg du pétrole} \Leftrightarrow 1 \text{ Litre du pétrole}$ .

2.5-



La réaction de combustion doit chauffer le mélange (charbon+air) et apporter l'énergie thermique requise par la réaction de formation du plâtre :

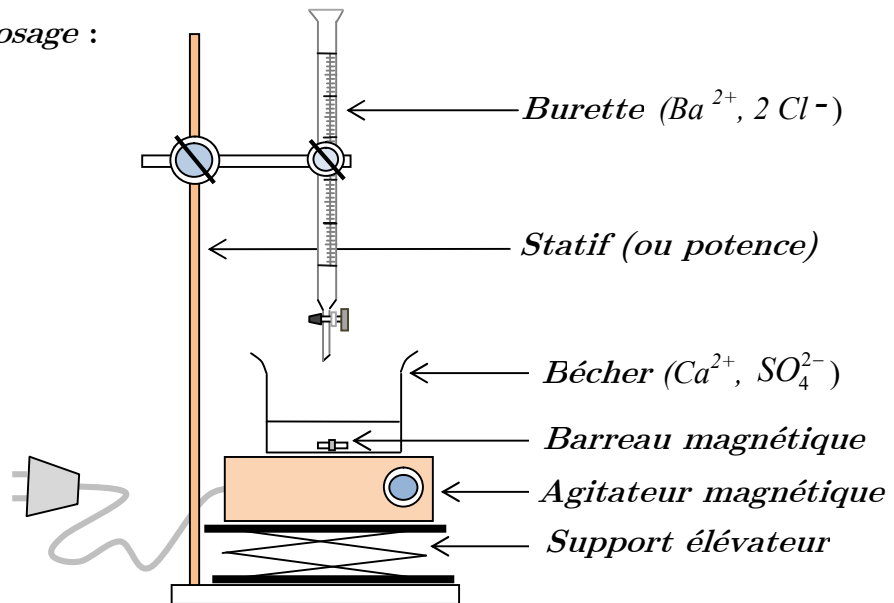
D'où :  $-\Delta_r H^\circ(400^\circ C).n.80\% = Q_p + n.Q_{pm}$

Soit :  $m(C_s) = M(C).n = \frac{Q_p}{-\Delta_r H^\circ(400^\circ C).80\% - Q_{pm}} .M(C) = 2,78 \text{ kg}$

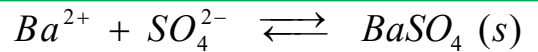
### 3- Détermination de la teneur en sulfate de calcium dans un plâtre

#### 3.1- Dosage des ions sulfates $SO_4^{2-}$ (contenus dans le plâtre) par gravimétrie

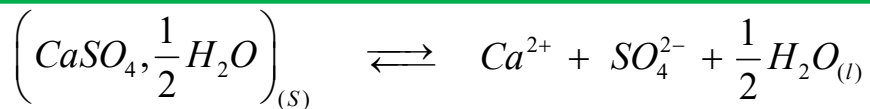
##### 3.1.1- Montage du dosage :



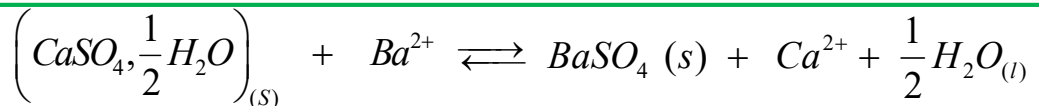
##### 3.1.2- Réaction de précipitation de $BaSO_4$ :



Réaction de mise en solution du plâtre :



##### 3.1.3- Equation bilan de la réaction de dosage des ions sulfates (du plâtre) :

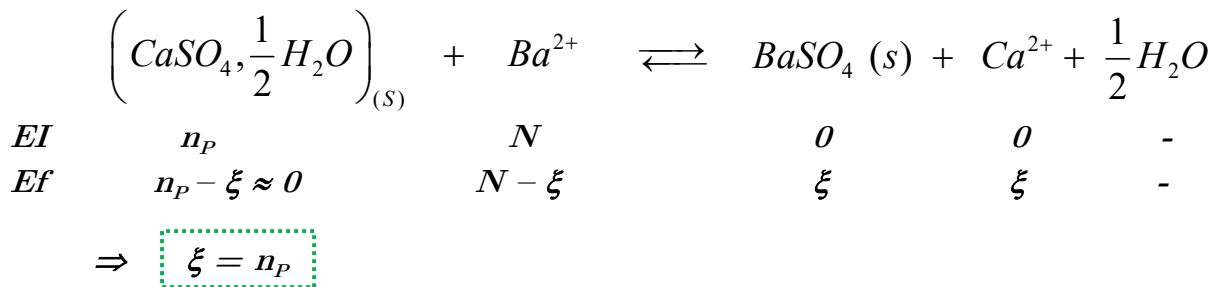


de constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{[Ca^{2+}]}{[Ba^{2+}]} = \frac{[Ca^{2+}].[SO_4^{2-}]}{[Ba^{2+}].[SO_4^{2-}]} = \frac{K_s(CaSO_4)}{K_s(BaSO_4)} = 10^{pK_s(BaSO_4) - pK_s(CaSO_4)} = 10^{5,3} \gg 1$$

La réaction est **totale** ; Elle sert donc à réaliser un dosage, à condition qu'elle soit en plus rapide et spécifique.

3.1.4-



Relation d'équivalence :  $n(\text{plâtre}) = n(\text{BaSO}_4) = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)} = 1,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

3.1.5-  $m(\text{plâtre}) = n(\text{plâtre}) \times M(\text{plâtre}) = 0,261 \text{ g}$

3.1.6- La teneur massique en plâtre pur dans le plâtre brut étudié est :

$$\rho_m = \frac{m(\text{plâtre pur})}{m(\text{plâtre brut})} = 74,6 \approx 75 \%$$

3.1.7- On verse la solution de  $(\text{Ba}^{2+}, 2\text{Cl}^-)$  goutte à goutte, pour que :

- tous les ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  soient précipités par les ions  $\text{Ba}^{2+}$  versés.
- les germes de cristallisation (de  $\text{BaSO}_4$ ) aient le temps de s'assembler pour former des cristaux de plus grande taille que peut retenir le papier filtre (aux pores de l'ordre de quelques microns).

### 3.2- Dosage des ions calcium du plâtre par complexation



3.2.2- A l'équivalence :  $n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{EDTA}) \Leftrightarrow$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} = C_{\text{EDTA}} \cdot v_e = 8,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

3.2.3-

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{plâtre}) = \frac{m'(\text{plâtre})}{M(\text{plâtre})}$$

$$\Rightarrow m'(\text{plâtre}) = n(\text{Ca}^{2+}) \cdot M(\text{plâtre}) = 0,126 \text{ g}$$

3.2.4-

La teneur massique du plâtre pur dans le plâtre brut étudié est :

$$\rho_m = \frac{m'(\text{plâtre pur})}{m(\text{plâtre brut})} = 84 \%$$

**Comnetaire :**

**S'il s'agit du même plâtre, la différence entre les résultats des deux dosages (qui est de 11%), met en discussion la justesse d'au moins l'un des deux.**