

PSI 2015 - 2016*
TD CHIMIE N°8
Le Carbonate de Calcium

Document 1 : le four à chaux

L'oxyde de calcium CaO ou « chaux vive » et l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ ou « chaux éteinte » sont utilisés depuis l'Antiquité en construction pour réaliser des mortiers, des enduits ou des badigeons de mur. La chaux est également utilisée dans l'agriculture pour assécher et détruire des matières organiques riches en eau ou comme protection des arbres fruitiers.

L'oxyde de calcium CaO est obtenu par calcination du carbonate de calcium CaCO₃ solide réalisée à température élevée dans des fours à chaux. Cette transformation s'accompagne d'un dégagement gazeux. Les anciens fours à chaux ou chaufour étaient d'imposantes constructions, de forme cylindrique et avaient une large paroi intérieure le plus souvent revêtue de briques. Grâce à la pierre calcaire qui était réduite en petits morceaux, on pouvait obtenir de la chaux. Le four était alimenté par son ouverture située en haut (appelée le gueulard) dont une rampe permettait le plus souvent l'accès.

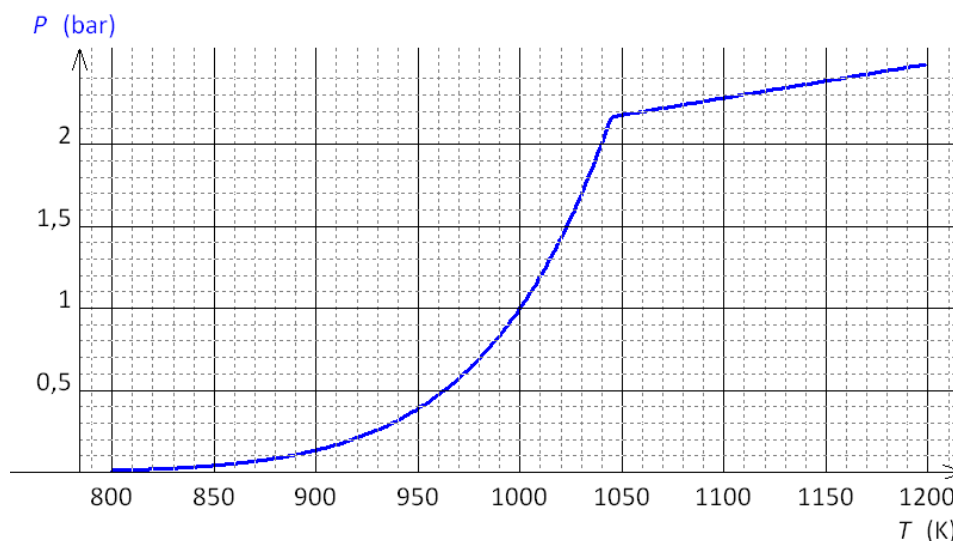
Les chaufourniers alternaient les lits de pierre et de charbon pour le remplir au maximum. Du bois était apporté au pied du bâtiment pour assurer la mise à feu. Le chaufournier devait alors maintenir une température supérieure à 1 000 K, tout en alimentant le four en pierre calcaire et en entretenant le feu.

Une fois la cuisson faite, la chaux était récupérée grâce à une ouverture basse du four appelée l'ébraisoir. La chaux vive était alors éteinte dans une fosse adjacente à l'aide d'une grande quantité d'eau, le plus souvent à l'aide de canalisations provenant d'une rivière voisine. La chaux éteinte était par la suite placée dans des barils avant d'être utilisée en maçonnerie.

Extraits de l'article Wikipédia *Four à chaux*

Document 2 : effet de la température sur la décarboxylation

Dans une enceinte initialement vide et de volume invariable $V = 20$ L, on introduit $m_0 = 50$ g de carbonate de calcium. Pour des températures variant de 800 K à 1200 K, on mesure la pression dans l'enceinte ; on obtient le graphe suivant :



Document 3 : le carbonate de calcium

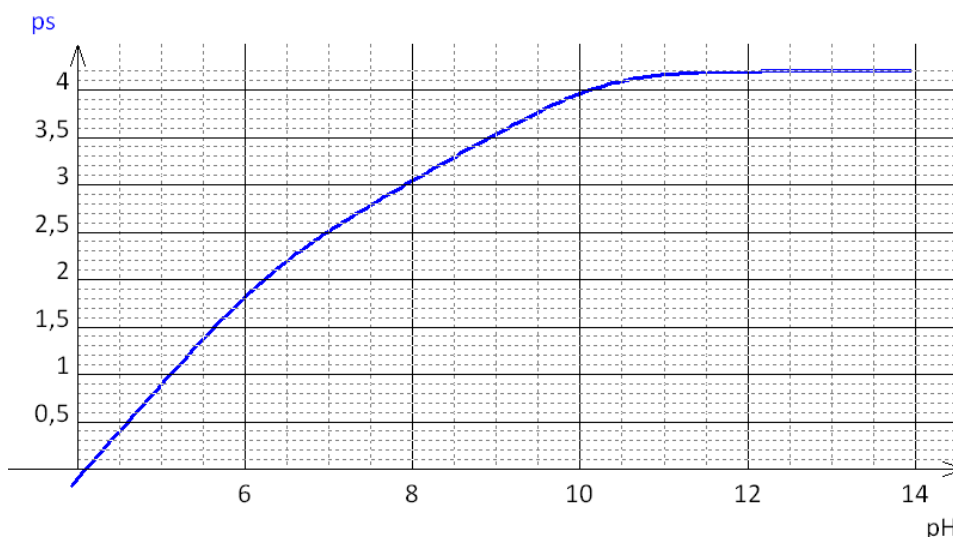
Le carbonate de calcium CaCO_3 est le composé majeur des roches calcaires comme la craie mais également le marbre. C'est le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots. Le carbonate de calcium est très faiblement soluble dans l'eau pure (de l'ordre de 15 à 20 mg.L^{-1} à $25 \text{ }^\circ\text{C}$) mais beaucoup plus soluble dans l'eau chargée en dioxyde de carbone.

Une part importante du dioxyde de carbone libéré dans l'atmosphère par la combustion d'énergies fossiles, en se dissolvant dans l'océan, entraîne une diminution du pH. Cette évolution du pH est nocive pour les organismes marins et notamment les récifs coralliens. Elle conduit ainsi à une dégradation de tout un écosystème.

Extraits de l'article Wikipédia *Carbonate de calcium*

Document 4 : solubilité du carbonate de calcium en fonction du pH

On donne ci-dessous la courbe de $ps = -\log \frac{s}{C^\circ}$ en fonction du pH où s représente la solubilité du carbonate de calcium.



Document 5 : la pierre percée

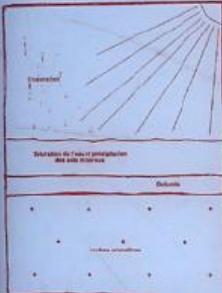
La pierre percée (photographie ci-contre) est l'une des « sept merveilles du Dauphiné ». On peut l'observer sur les hauteurs de la commune de Pierre-Châtel.



A proximité a été placé le panneau photographié ci-dessous :

LA PIERRE PERCEE

De la dolomie à la cargneule



**Il y a 230 millions d'années :
La dolomie.**

Sous une mer peu profonde et un climat tropical, s'effectue le dépôt des dolomies. L'évaporation intense entraîne la précipitation de sels minéraux par saturation de l'eau de mer.

Aujourd'hui, les glaciers ayant décapé une partie de la couverture sédimentaire, seuls sont préservés quelques lambeaux de cargneule dont la Pierre Percée.



**Il y a 30 millions d'années :
La cargneule**



Sous l'effet des compressions et des fracturations liées au soulèvement des Alpes : la dolomie se fissure.

Fissuration de la dolomie



- dans les fissures s'injectent des fluides chargés en calcite.
- des noyaux de dolomie sont ainsi cloisonnés par la

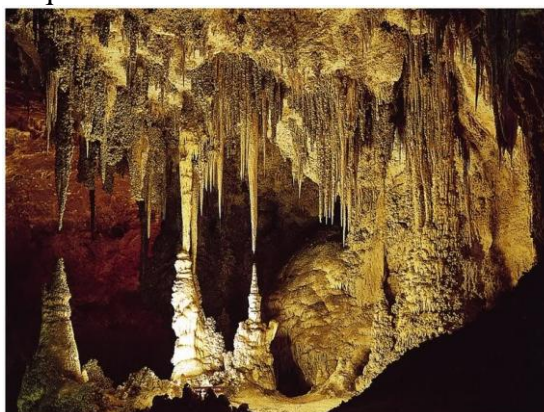
La cargneule



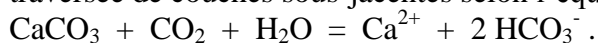
La dolomie est plus soluble que la calcite et disparaîtra en premier donnant son aspect vacuaire à la cargneule (dont le trou de la Pierre Percée).

Document 6 : concrétions calcaires

Les eaux de ruissellement dissolvent les ions calcium présents dans le sol et peuvent rejoindre des rivières souterraines ou s'écouler dans des cavités où le goutte à goutte précipite le carbonate de calcium en faisant de magnifiques concrétions telles des stalactites et stalagmites.



Une cascade pétrifiante est alimentée par des sources sortant à la base de calcaires du jurassique moyen. Ces eaux karstiques sont initialement des eaux de pluie légèrement chargées en CO₂ ; elles s'enrichissent en CO₂ en traversant le sol et peuvent donc dissoudre le calcaire lors de la traversée de couches sous-jacentes selon l'équilibre :



Quand ces eaux reviennent en surface au niveau d'une source, elles relâchent vers l'atmosphère du CO₂. Il s'ensuit la précipitation de CaCO₃. Ces sources déposent du calcaire directement au point de sortie et sur quelques centaines de mètres qui suivent la source quand la morphologie du lit provoque une agitation (cascade).

L'agitation peut aussi avoir lieu là où un obstacle rend le lit du ruisseau un peu moins profond qu'ailleurs et où l'eau coule plus vite. Le CaCO₃ y précipite préférentiellement ce qui surélève l'obstacle et amplifie le phénomène.



Cascade pétrifiante de Caylus

Données

Masses molaires en g.mol^{-1} : C : 12 ; O : 16 ; Mg : 24 ; Ca : 40

Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,0.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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

Températures de fusion : $T_{\text{fus}}(\text{CaCO}_3) = 1\,100 \text{ K}$; $T_{\text{fus}}(\text{CaO}) = 2\,850 \text{ K}$

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies molaires standard à 1 000 K:

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en kJ.mol^{-1})	S_m° (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
CaO (s)	- 600	105
CaCO ₃ (s)	- 1 100	225
CO ₂ (g)	- 350	270
O ₂ (g)	0	205

Constantes de solubilité à 298 K :

composé	CaCO ₃	MgCO ₃	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Cu(OH) ₂
K_s	$K_{s1} = 10^{-8,4}$	$K_{s2} = 10^{-6,0}$	$K_{s3} = 10^{-5,2}$	$K_{s4} = 10^{-10,7}$	$K_{s5} = 10^{-18,6}$

Constantes d'acidité des couples acido-basiques de l'acide carbonique [H₂CO₃] à 298 K :

$$K_{a1} = 10^{-6,3} \text{ et } K_{a2} = 10^{-10,3}$$

Constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

Unités de pression : 1 bar = 10^5 Pa

A. Questions sur des notions du programme en lien avec le thème

La résolution des questions de la partie A facilite l'analyse des documents dans la partie B.

A.1. Atomistique

A.1.1. Préciser la composition du noyau de l'atome de calcium ${}^{40}_{20}\text{Ca}$.

A.1.2. Ecrire la configuration électronique du calcium ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ dans son état fondamental. En déduire le nombre d'électrons de valence du calcium et sa position (colonne et période) dans la classification périodique.

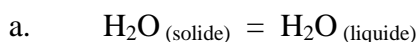
A.1.3. Donner la représentation de LEWIS du dioxyde de carbone CO_2 ainsi que sa géométrie. Cette molécule est-elle polaire ?

A.1.4. Les longueurs des liaisons CO de l'anion carbonate sont identiques. Interpréter ce résultat et prévoir la géométrie autour de l'atome central.

A.2. Équilibres chimiques

A.2.1. Définir la variance d'un système physico-chimique.

Calculer et commenter la variance des équilibres suivants :



A.2.2. Exprimer l'enthalpie libre de réaction d'un système en fonction de la constante thermodynamique d'équilibre et du quotient réactionnel. Comment prévoir le sens d'évolution d'un système ?

A.2.3. Quel est l'effet d'une augmentation de pression, à température constante, sur un équilibre chimique ?

A.2.4. Quel est l'effet d'une augmentation de température, à pression constante, sur un équilibre chimique ?

A.2.5. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'ELLINGHAM.

A.3. Solubilisation d'un composé moléculaire

On étudie ici l'équilibre $\text{CO}_2_{(\text{g})} = \text{CO}_2_{(\text{aq})}$

On donne pour cet équilibre, à 298 K : $\Delta_r H^\circ_1 = -20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $K^\circ_1 = 2,8\cdot 10^{-2}$

A.3.1. Donner les expressions des potentiels chimiques μ_G de $\text{CO}_2_{(\text{g})}$ et μ_L de $\text{CO}_2_{(\text{aq})}$ en fonction, notamment, des potentiels chimiques standard, de la pression partielle P_{CO_2} en $\text{CO}_2_{(\text{g})}$ et de la concentration $[\text{CO}_2_{(\text{aq})}]$.

A.3.2. En déduire une relation entre ces différentes grandeurs lorsque l'équilibre thermodynamique est établi. Exprimer alors l'enthalpie libre standard de réaction de l'équilibre en fonction des potentiels chimiques standard.

A.3.3. Dans l'atmosphère, $P_{\text{CO}_2} = 360 \mu\text{bar}$. Calculer la concentration molaire en dioxyde de carbone dissous dans l'eau à 298 K.

A.3.4. Quel est l'influence d'une augmentation de température, à pression constante, sur la solubilisation du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau ? En déduire dans quelles zones du globe terrestre l'océan joue le plus son rôle de « pompe physique à CO₂ ».

A.4. Solubilité d'un composé ionique

A.4.1. Rappeler la définition de la solubilité d'un composé.

A.4.2. Exprimer puis calculer la solubilité de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ dans l'eau pure. Quel est alors le pH de la solution ?

A.4.3. Une solution juste saturée en hydroxyde de calcium est appelée « eau de chaux ». Justifier qu'une telle solution puisse être utilisée comme test de présence du dioxyde de carbone en écrivant l'équation-bilan de la réaction qui se produit alors. En calculer la constante d'équilibre.

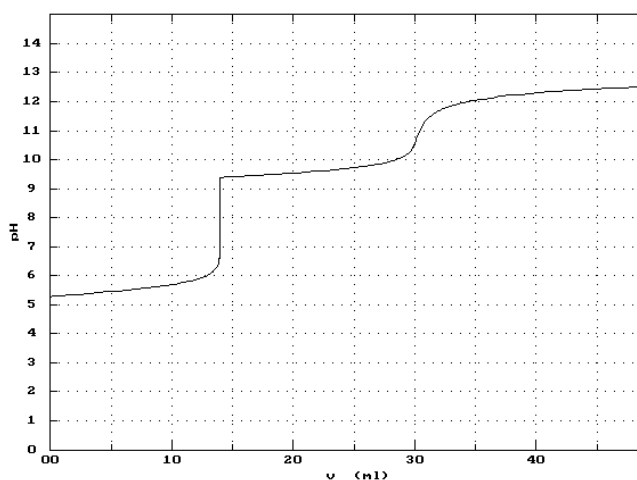
A.4.4. Le dosage d'un mélange d'ions magnésium Mg²⁺ et cuivriques Cu²⁺, suivi par pH-métrie, a fourni la courbe ① ci-dessous.

A.4.4.a. Quel précipité apparaît en premier ?

A.4.4.b. Que se passe-t-il à la première équivalence ? Comment cela se traduit-il sur la courbe de titrage ?

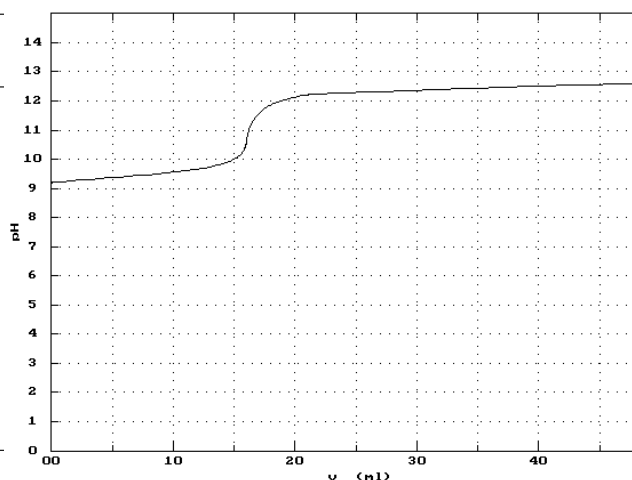
A.4.4.c. Déterminer les concentrations en chacun des ions dans l'échantillon dosé.

A.4.4.d. Lorsque, à la place des ions Cu²⁺, le mélange contient des ions Ca²⁺ (à la même concentration), on obtient la courbe ②. L'interpréter, en soulignant notamment les ressemblances et les différences entre les deux dosages.



courbe ①

Suivi pH-métrique du dosage d'un volume $V_0 = 10$ mL d'un échantillon contenant Mg²⁺ et Cu²⁺ par de la soude de concentration $C_S = 0,10$ mol.L⁻¹



courbe ②

Suivi pH-métrique du dosage d'un volume $V_0 = 10$ mL d'un échantillon contenant Mg²⁺ et Ca²⁺ par de la soude de concentration $C_S = 0,10$ mol.L⁻¹

B. Analyse des documents

B.1. Calcination du carbonate de calcium (documents 1 et 2)

B.1.1. Ecrire l'équation de la réaction de calcination du carbonate de calcium en oxyde de calcium présentée dans le document 1.

B.1.2. Calculer la variance d'un système pour lequel la réaction de calcination du carbonate de calcium conduirait à un état d'équilibre. Conclure.

B.1.3. Calculer, à l'aide des grandeurs fournies dans les données, l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ ainsi que l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction de calcination du carbonate de calcium à 1 000 K. Commenter le signe de ces grandeurs et proposer une optimisation des conditions de calcination du carbonate de calcium.

B.1.4. Si le carbonate de calcium solide est introduit à 300 K dans un réacteur fonctionnant en mode adiabatique, est-il possible d'envisager que la réaction de calcination du carbonate de calcium soit thermiquement auto-entretenu à 1 000 K ?

B.1.5. Justifier, grâce aux informations fournies dans ce sujet et aux grandeurs thermodynamiques déjà calculées ou calculables, que la température à l'intérieur du four à chaux doit être maintenue au-dessus de 1 000 K.

B.1.6. Dans la situation décrite par le document 2, et quand l'équilibre est atteint, calculer la pression totale dans l'enceinte à une température de 800 K ainsi que les quantités de matière des différents composés. Que vaut alors l'enthalpie libre du système ?

B.1.7. Interpréter l'allure de la courbe du document 2 en précisant l'état du système dans les deux domaines. Donner les expressions littérales des équations des deux parties de la courbe ainsi que le signe de l'enthalpie libre du système dans chaque domaine.

B.2. Dissolution du carbonate de calcium (documents 3 à 6)

B.2.1. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau en négligeant dans cette question les propriétés basiques des ions carbonate. Exprimer alors la solubilité du carbonate de calcium et en déduire sa valeur à 298 K exprimée en mg.L^{-1} . Commenter en vous appuyant sur le document 3.

B.2.2. A l'aide des documents 3 et 4, évaluer le pH d'une solution saturée en carbonate de calcium. En déduire les espèces majoritairement présentes dans le milieu.

B.2.3. Montrer qualitativement qu'une diminution de pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.

B.2.5. La dolomie est un carbonate double de calcium et de magnésium (autant de CaCO_3 que de MgCO_3) alors que la calcite est constituée (presque) exclusivement de carbonate de calcium. A l'aide des données, justifier que la dolomie est plus soluble que la calcite (document 5) et interpréter la formation de la pierre percée.

B.2.6. Pourquoi les eaux de pluie sont-elles légèrement chargées en CO_2 ?
Quels sont les phénomènes responsables du relâchement du CO_2 lors de l'arrivée des eaux en surface ?
Pourquoi ce relâchement entraîne-t-il la précipitation du carbonate ?
L'agitation est-elle favorable ou défavorable à la précipitation ?

B.2.7. En supposant que le pH de l'océan fluctue entre 8 et 8,3, écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium des coraux en présence de dioxyde de carbone.