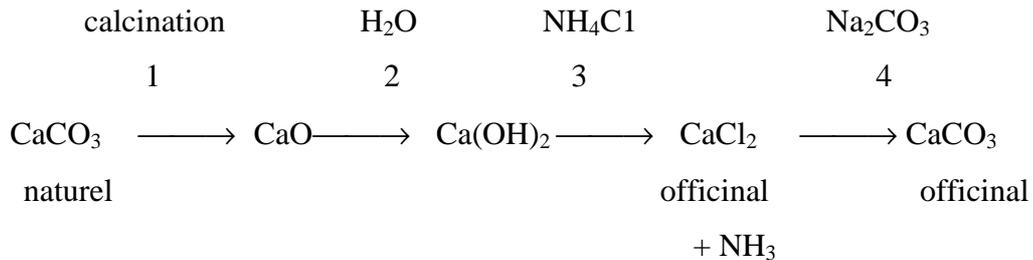


Problème II : Élaboration du carbonate de calcium

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.

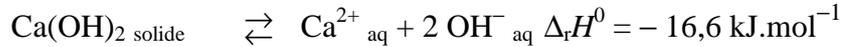
a- Calculer l'affinité chimique du système.

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 :

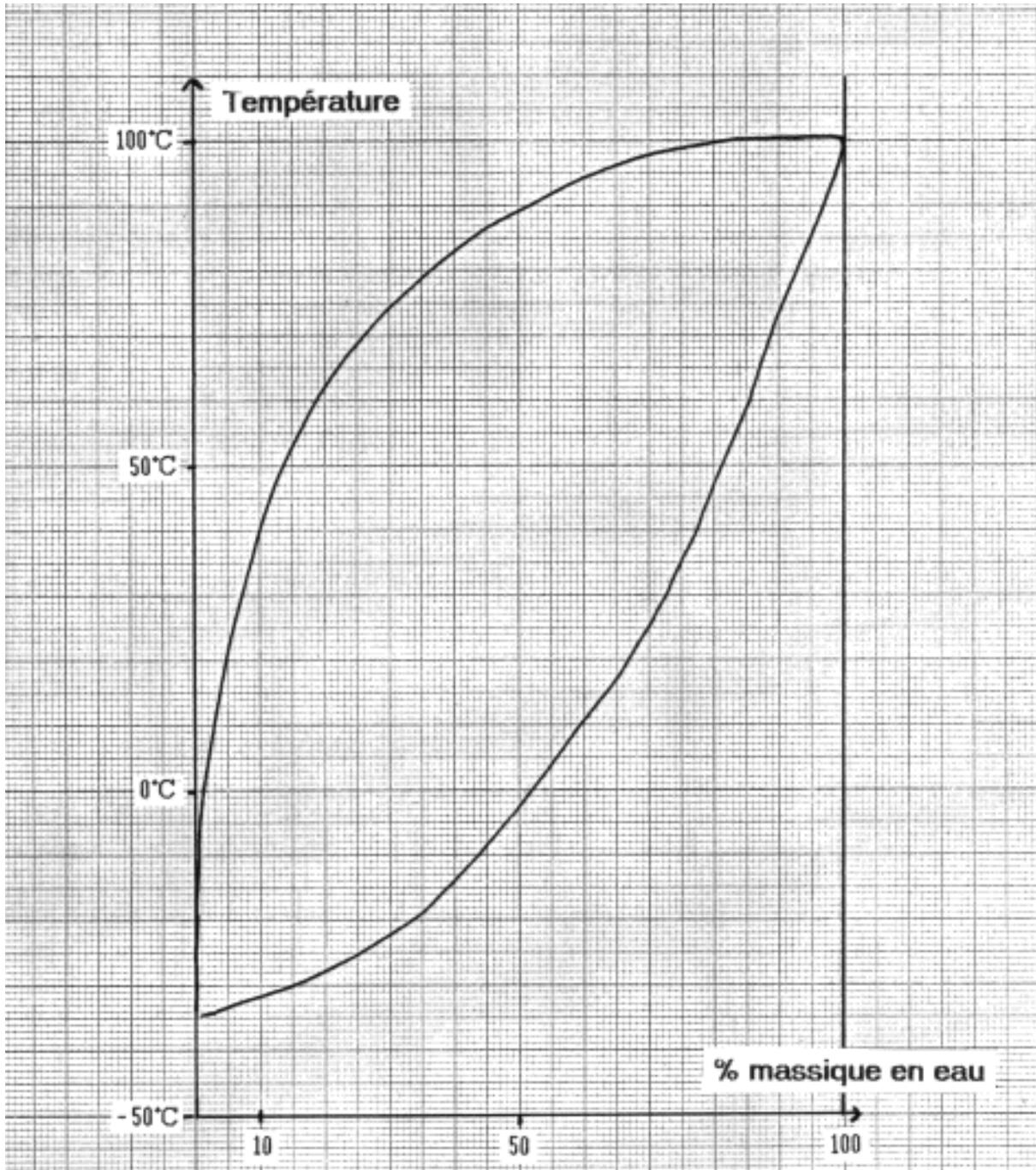
composé	Ca	C graphite	O ₂	CaCO ₃
température de fusion (K)	1 115	> 3 925	54	1 612
température d'ébullition (K)	1757		90	

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

Annexe 2

Diagramme isobare du binaire liquide -vapeur d'un mélange eau-ammoniac.



Correction :**1- Généralités**

1.1 La différence principale entre le carbonate de calcium naturel et le carbonate de calcium officinal est sa pureté puisque l'objet des transformations est une purification du carbonate naturel. La source première de carbonate de calcium naturel est le calcaire : CaCO_3 .

1.2 Le nom commun de CaO solide est la chaux.

2- Étude de la calcination du carbonate de calcium naturel

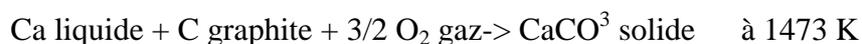
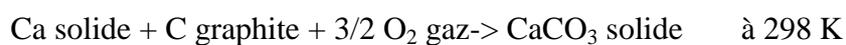
2.1 Le calcul de variance peut se faire à partir du théorème de Gibbs :

- il y a 3 constituants, 1 équilibre, donc 2 constituants indépendants ;
- l'équilibre n'est pas athermique et le nombre de moles de constituants gazeux varie (augmente), P et T sont paramètres d'équilibre ;
- il y a 3 phases en présence
- on en déduit donc que la variance vaut 1.

Ce calcul de variance pourrait être mené directement :

- P et T sont paramètres intensifs d'équilibre ;
- Il faudrait fixer 3 paramètres de composition, car il y a 3 constituants, mais 2 sont dans l'état solide (solides non miscibles), leur activité vaut donc 1 et leur composition n'a donc pas d'influence ; le troisième est gazeux, la pression totale P fixe donc sa quantité de matière. Aucun paramètre de composition n'est donc nécessaire pour fixer l'état d'équilibre.
- Il y a une relation entre la température et la pression :
$$K^\circ(T) = P_{\text{CO}_2} / P^\circ = P / P^\circ$$
- on en déduit donc que la variance vaut 1. Il faut donc fixer un paramètre intensif pour déterminer l'état d'équilibre .

2.2 L'enthalpie standard de formation est associée à la réaction de formation du carbonate de calcium à partir des éléments pris dans leur état de référence, à savoir le corps simple dans l'état physique le plus stable à T et sous la pression standard.



2.3 L'enthalpie standard de réaction se déduit de la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{CaO}(\text{s})) - \Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3(\text{s}))$$

$$\Delta_r H^\circ = 175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{de même } \Delta_r S^\circ = 153 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

on en déduit l'enthalpie standard : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -50,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2.4 L'affinité de réaction est égale à l'opposé de l'enthalpie libre de réaction :

$$A = -\Delta_r G = -(\Delta_r G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q)$$

$$\text{avec } Q = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ}$$

en supposant que le gaz a un comportement de gaz parfait

et les activités des solides non miscibles étant égales à 1

On en déduit que $A = 41,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2.5 Une augmentation de pression conduira à un déplacement d'équilibre dans le sens d'une diminution de nombre de moles de constituants gazeux, c'est-à-dire une dissociation limitée du carbonate de calcium.

3- Étude de l'hydroxyde de calcium

3.1 La solubilité de l'hydroxyde de calcium solide est la quantité maximale, exprimée en grammes ou en moles d'hydroxyde de calcium soluble dans 1 litre d'eau, exprimée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.2 En maintenant la température constante, il est possible d'augmenter la solubilité de l'hydroxyde de calcium :

- en milieu acide (réaction des protons avec les ions hydroxydes, d'où déplacement d'équilibre) ;
- par addition de ligands tels que l'EDTA, Y^{4-} , qui complexe les ions Ca^{2+} (d'où déplacement d'équilibre) :



3.3 Pour déterminer la solubilité de l'hydroxyde de calcium, il est possibles :

- de filtrer le solide en excès et doser ensuite les ions hydroxydes par un acide fort, tel que HCl ;

Problème

- d'effectuer une mesure de conductivité de la solution car :

$$\sigma = 2s \cdot \lambda(\text{HO}^-) + s \cdot \lambda(\text{Ca}^{2+})$$

Remarque : si la conductivité de la solution est faible, il faut tenir compte de la conductivité de l'eau !

3.4 Calcul de la constante de solubilité à 283 K, $K_s(283)$:

- la solubilité vaut : $s = 1,26 \text{ g.L}^{-1} = \frac{1,26}{74} = 1,7 \text{ mol.L}^{-1}$
- la constante de solubilité : $K_s = 4 \cdot s^3 = 1,95 \cdot 10^{-5}$
- d'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K_s}{dt} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T^2}$$

$$\text{soit } \ln K_s(298) - \ln K_s(283) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{283} \right)$$

en considérant que dans l'intervalle de température considérée, l'enthalpie standard de solubilité est indépendante de la température (approximation d'Ellingham)

$$\text{d'où } K_s = 4 \cdot s^3 = 1,38 \cdot 10^{-5}$$

On a : $[\text{HO}^-] = 2 \cdot s$ avec $K_s = 4 \cdot s^3$, d'où $[\text{HO}^-] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Soit $\text{pH} = 12,5$

4- Récupération de l'ammoniac

4.1 Le pourcentage massique de l'ammoniac est :

$$\% \text{NH}_3 = \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{totale}}} = \frac{12,8 \times 17}{910} = 24\%$$

$$\text{d'où } \% \text{eau} = 76\%$$

On en déduit que M (76, 20) est situé dans le domaine de phase liquide.

La courbe inférieure est la courbe d'ébullition ; la courbe supérieure est la courbe de rosée.

4.2 On lit sur le diagramme : $T_{\text{éb}}^{\text{début}} = 38^\circ\text{C}$ et $T_{\text{éb}}^{\text{fin}} = 99^\circ\text{C}$

A 70°C , on est dans le domaine des 2 phases (liquide + vapeur).

La lecture du diagramme donne : $w_{\text{eau}}^{\text{liq}} = 89\%$ et $w_{\text{eau}}^{\text{vap}} = 26\%$.

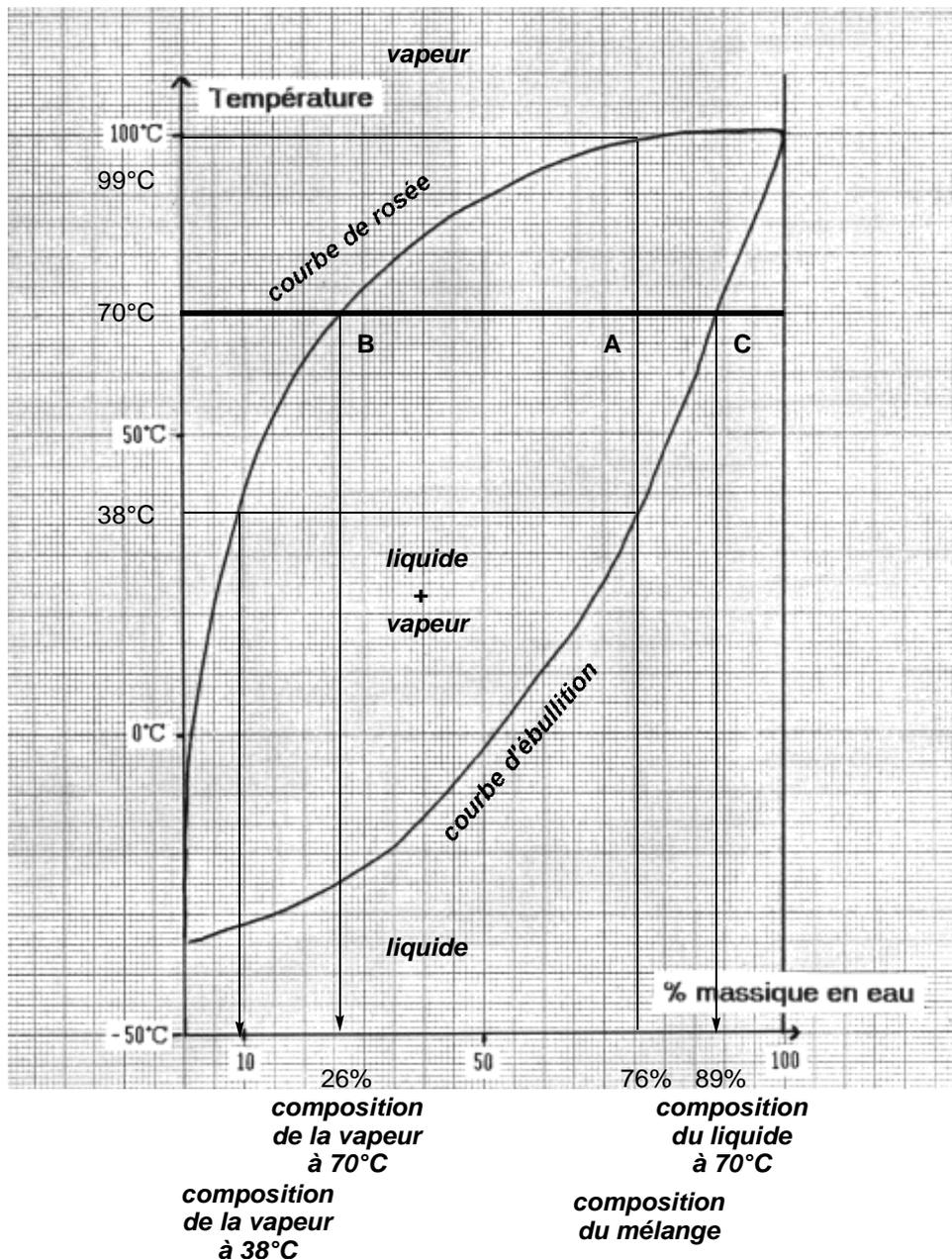
Problème

Le théorème des moments chimiques : $\frac{m^{\text{liq}}}{m^{\text{vap}}} = \frac{AB}{AC} = \frac{76 - 26}{89 - 76}$ avec $m^{\text{totale}} = 910 \text{ g}$

On en déduit alors : $m^{\text{liq}} = 720 \text{ g}$ et $m^{\text{vap}} = 190 \text{ g}$.

Analyse des phases :

- liquide : $m_{\text{eau}}^{\text{liq}} = 0,89 \times 720 = 641 \text{ g}$ et $m_{\text{NH}_3}^{\text{liq}} = 0,26 \times 720 = 79 \text{ g}$
- vapeur : $m_{\text{eau}}^{\text{vap}} = 0,26 \times 190 = 49 \text{ g}$ et $m_{\text{NH}_3}^{\text{vap}} = 0,89 \times 190 = 141 \text{ g}$



Analyse du diagramme

4.3 A la température du début d'ébullition, $T_{\text{éb}}^{\text{début}} = 38^{\circ}\text{C}$, la vapeur qui se condense grâce au réfrigérant et qui est donc recueillie en tant que distillat dans un erlenmeyer a une composition, lue sur la courbe de rosée de 10% en eau, soit 90% en ammoniac. On ne recueille donc pas un distillat pur en ammoniac.

Dans le bouilleur, le liquide s'enrichit en composé le moins volatil, l'eau, sa composition suit la courbe d'ébullition. On recueille un liquide pur en eau dans le bouilleur.