

CHIMIE

Gypse et plâtre

Ce sujet est constitué de deux parties complètement indépendantes. Les données numériques nécessaires à sa résolution sont rassemblées en fin d'énoncé.

Partie I - Le Gypse

Le gypse est un sulfate de calcium dihydraté $(CaSO_4, 2H_2O)_{(s)}$ que l'on trouve facilement à l'état naturel. Il est également obtenu comme sous-produit de plusieurs chaînes industrielles.

I.A - Structure

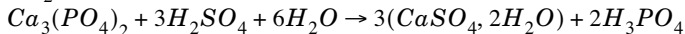
I.A.1) Donner la configuration électronique du calcium. Rappeler les règles utilisées pour établir cette configuration électronique. Quel est le degré (nombre) d'oxydation courant de cet élément ? Justifier.

I.A.2) Indiquer une formule de Lewis pour l'anion sulfate SO_4^{2-} (l'atome S est l'atome central). Quelle est la géométrie de cette espèce ? Que peut-on dire des longueurs des liaisons soufre-oxygène de cet anion ?

I.A.3) Quelle est la nature des liaisons chimiques mises en jeu dans le cristal de gypse (les molécules d'eau pouvant être liées à un anion ou à un cation) ?

I.B - Le Phosphogypse

L'industrie des engrais phosphatés produit du gypse lors de la fabrication de l'acide phosphorique H_3PO_4 en traitant des phosphates naturels comme $Ca_3(PO_4)_2$ par de l'acide sulfurique H_2SO_4 selon une réaction de bilan :



On détermine le rendement de cette réaction en dosant les acidités du milieu (acide phosphorique formé et acide sulfurique restant). Dans un bécher de 500 mL on introduit 300,0 mL d'acide sulfurique à $0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on ajoute, sous agitation, 15,50 g de $Ca_3(PO_4)_2$ (on supposera que le volume total est de 300,0 mL). On filtre et sèche le précipité obtenu. On prélève 10,0 mL du filtrat que l'on dilue 10 fois. On prélève 20,0 mL de cette solution diluée qu'on dose par de la soude $NaOH$ à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On repère deux volumes équivalents à 9,0 mL et 15,0 mL.

Filière TSI

I.B.1) Préliminaires

a) Définir un acide fort puis un acide faible. En déduire sur un graphe, gradué en pH , un diagramme de prédominance des espèces acidobasiques de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique.

b) On dose 10,0 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,100 mol · L⁻¹ par de la soude $NaOH$ à 0,100 mol · L⁻¹. On suit le dosage par pH -métrie et V_b désigne le volume de soude versé.

i) Comment suit-on un dosage par pH -métrie ? Quel est le matériel utilisé ? Décrire brièvement la suite des opérations mises en jeu.

ii) Indiquer l'allure de la courbe de dosage $pH = f(V_b)$.

iii) Calculer la valeur de V_b à l'équivalence.

c) On dose 10,0 mL d'une solution d'acide phosphorique à 0,150 mol · L⁻¹ par de la soude $NaOH$ à 0,100 mol · L⁻¹. V_b désigne le volume de soude versé. On donne la courbe $pH = f(V_b)$ (courbe 1) et les courbes de distribution (pourcentage) des espèces acidobasiques faibles H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} fonctions de V_b . À titre d'exemple, la courbe de distribution de H_3PO_4 est définie par :

$$\%H_3PO_4 = \frac{[H_3PO_4]}{[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]} = f(V_b)$$

i) Attribuer chaque courbe de distribution (courbes 2, 3, 4 et 5) à une espèce acido-basique. Retrouver les valeurs des pK_a de l'acide phosphorique.

ii) Écrire les réactions de dosage dans les différentes plages de volume.

iii) Relever le volume à la première équivalence et vérifier que sa valeur est cohérente avec les concentrations données.

iv) Pourquoi n'observe-t-on que « deux sauts de pH » alors qu'on dose un triacide ? On écrira la réaction correspondant au dosage de la troisième acidité et on calculera sa constante d'équilibre avant de conclure.

d) On dose 10,0 mL d'un mélange d'acide sulfurique (de concentration $C_1 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et d'acide phosphorique (de concentration $C_2 = 0,150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) par de la soude $NaOH$ à 0,100 mol · L⁻¹. On suit le dosage par pH -métrie. On repère deux équivalences pour des volumes $V_{b1} = 35,0 \text{ mL}$.

et $V_{b2} = 50,0 \text{ mL}$. La première équivalence correspond au virage de l'hélianthine (virage au voisinage de $pH = 4$) et le second saut de pH correspond au virage de la phénolphtaléine (virage au voisinage de $pH = 9$).

i) Indiquer les espèces dosées dans chaque plage de volume.

ii) Vérifier la cohérence des valeurs C_1 et C_2 avec les volumes relevés.

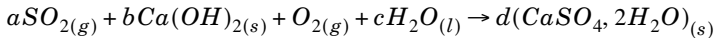
I.B.2) Déterminer la quantité d'acide phosphorique présent dans la prise d'essai de 20 mL (section I.B).

I.B.3) En déduire la quantité d'acide phosphorique formé au cours de cette transformation.

I.B.4) Calculer le rendement de cette transformation.

I.C - Le désulfogypse

La technique de désulfuration des gaz de combustion la plus courante consiste à absorber le dioxyde de soufre SO_2 présent par une suspension aqueuse d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ selon :



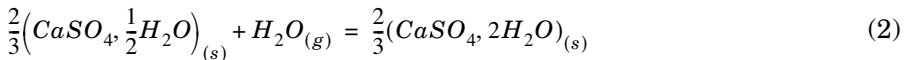
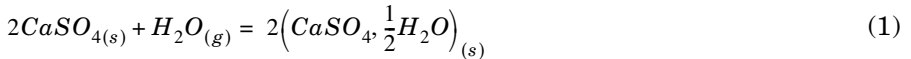
I.C.1) Écrire le bilan de la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre en anion sulfate par le dioxygène. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 25°C .

I.C.2) En déduire le bilan de la réaction de désulfuration et déterminer les coefficients stœchiométriques a , b , c et d .

Partie II - Le plâtre

II.A - Déshydratation du gypse

Le gypse ($CaSO_4, 2H_2O$) par déshydratation conduit au plâtre ($CaSO_4, \frac{1}{2}H_2O$) puis au sulfate de calcium $CaSO_4$. On écrit les deux équilibres d'hydratation en se ramenant à une mole d'eau échangée :



II.A.1) Qu'est ce que l'approximation d'Ellingham ?

II.A.2) En se plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, déterminer les enthalpies libres standard $\Delta_r G^\circ = f(T)$ des équilibres (1) et (2) en fonction de la température T .

II.A.3) Calculer les constantes d'équilibre des équilibres (1) et (2) à 400 K .

II.A.4) Montrer que ces deux équilibres ne peuvent avoir lieu simultanément.

II.A.5) Tracer le graphe $\Delta_r G^\circ = f(T)$ pour les équilibres (1) et (2). Montrer, par analogie avec les diagrammes d'Ellingham, qu'il apparaît des zones d'existence pour les trois solides $(CaSO_4, 2H_2O)$, $(CaSO_4, \frac{1}{2}H_2O)$ et $CaSO_4$.

II.A.6) Lors de la préparation de plâtre à partir de gypse dans les conditions standard ($P_{H_2O} = P^\circ = 1 \text{ bar}$), indiquer la gamme de températures dans laquelle il faut se placer ?

II.A.7) Dans une enceinte, initialement vide, maintenue à 400 K, de volume fixe $V = 1 \text{ L}$, on introduit $a = 10^{-2}$ mole de $CaSO_{4(s)}$ et ensuite progressivement de la vapeur d'eau. Étudier l'évolution de la pression P dans le récipient en fonction du nombre de mole n de vapeur d'eau ajoutée. Tracer le graphe $P = f(n)$. On calculera l'abscisse des points caractéristiques.

II.B - Prise du plâtre

Lors de la « prise » du plâtre il se produit la réaction d'hydratation (l'eau est liquide) : $3H_2O_{(l)} + 2(CaSO_4, \frac{1}{2}H_2O)_{(s)} \rightarrow 2(CaSO_4, 2H_2O)_{(s)}$

On mélange, à 25° C, 200 g de plâtre et 100 mL d'eau liquide. Calculer la température maximale atteinte en supposant la réaction quantitative ou totale.

II.C - Résistance aux incendies

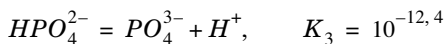
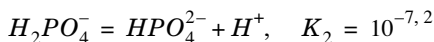
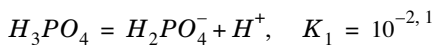
Le plâtre est un matériau très intéressant par sa capacité de résistance aux incendies. Proposer une explication.

Données :

- Numéros atomiques : $Z(Ca) = 20$, $Z(S) = 16$, $Z(O) = 8$
- Masses molaires atomiques : ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $H \ 1$, $O \ 16$, $P \ 31$, $S \ 32$, $Ca \ 40$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Grandeurs thermodynamiques standard à 298 K.

| | $(CaSO_4, 2H_2O)_{(s)}$ | $(CaSO_4, \frac{1}{2}H_2O)_{(s)}$ | $CaSO_{4(s)}$ | $H_2O_{(g)}$ | $H_2O_{(l)}$ |
|--|-------------------------|-----------------------------------|---------------|--------------|--------------|
| $\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | -2023 | -1577 | -1425 | -242 | -286 |
| $S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 194 | 130 | 108 | 189 | — |
| $C_p^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 186 | 120 | — | — | 75 |

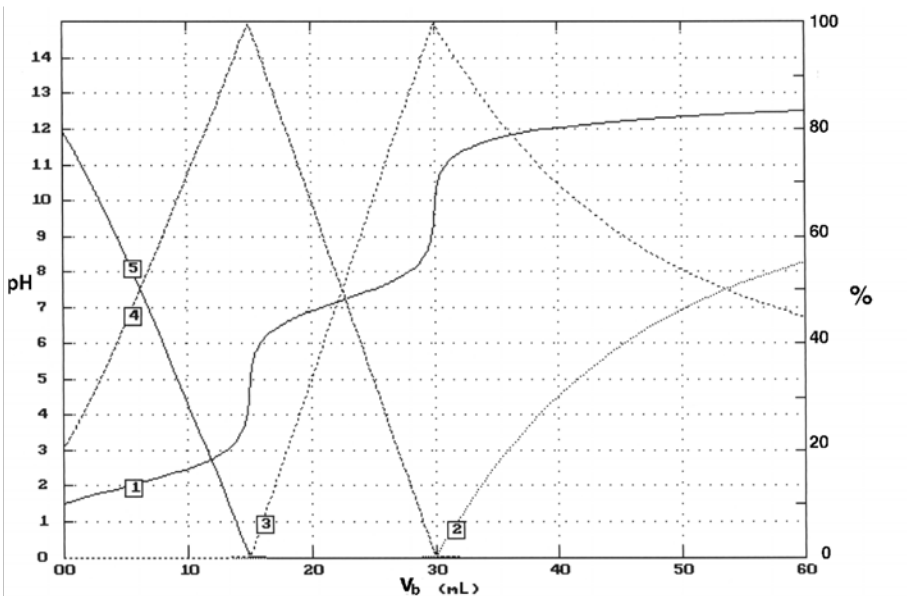
- Constantes d'acidité de l'acide phosphorique



- L'acide sulfurique sera considéré comme un diacide fort.
- Produit ionique de l'eau $pK_e = 14$
- Potentiels standard : $SO_4^{2-}/SO_2 : 0,17 \text{ V}$, $O_2/H_2O : 1,23 \text{ V}$
- Masse volumique de l'eau $\rho = 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$

Annexe

Dosage de 10,0 mL d'une solution d'acide phosphorique à $0,150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par de la soude $NaOH$ à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. V_b désigne le volume de soude versé. On donne la courbe $pH = f(V_b)$ (courbe 1) et les courbes de distribution (courbes 2, 3, 4, et 5) des espèces acidobasiques faibles H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} fonctions de V_b .



••• FIN •••