DEVOIR EN TEMPS LIBRE N°5
A rédiger seul ou en groupe de 2 ou 3
A rendre le mardi 1er décembre 2026 au plus tard

Exercice : AUTOUR DU CALCIUM (EXERCICE A FAIRE SANS CALCULATRICE)

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium $CaCO_3$. Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents ... Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur des fluorures d'uranium notamment, de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures. Dans la métallurgie du plomb, les alliages calcium-magnésium sont utilisés afin d'éliminer les impuretés de bismuth.

A- Cristallographie

Le calcium métallique cristallise selon une structure de type cubique à faces centrées, notée $Ca_{(\alpha)}$, de paramètre de maille a.

Q1- Dessiner soigneusement la maille de ce cristal.

Q2- Indiquer la coordinence et établir le nombre d'atomes par maille conventionnelle de la structure $Ca_{(\alpha)}$. Ecrire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon métallique

Q3- Préciser la position des centres des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans la structure $Ca_{(\alpha)}$. . Déterminer leur nombre par maille conventionnelle.

Q4- Calculer le rayon de chaque type de site interstitiel en fonction de R_{Ca}.

Données :

$\sqrt{2} \approx 1{,}4$ $\quad\quad$ $\sqrt{\frac{3}{2}} \approx 1{,}2$

Paramètre de maille : a = 560 pm pour la structure $Ca_{(\alpha)}$
Rayon métallique : $R_{Ca} \approx$ 200 pm

Q5- Quelle peut être la nature de l'alliage calcium-magnésium ?
Donnée : Rayon métallique : $R_{Mg} \approx$ 150 pm

Le squelette d'un homme adulte a une masse moyenne m = 12,0 kg. Les os sont constitués par de l'eau (50 % en masse), des composés organiques (25 % en masse) et des composés minéraux (25 % en masse). En 1ère approximation, on peut admettre que le phosphate de calcium $Ca_3(PO_4)_2$ est l'unique composé minéral présent dans les os.

Données : Masses molaires atomiques en $g.mol^{-1}$: Ca : 40 ; P : 31 ; O : 16

Q6- En négligeant toute présence de calcium hors des os, estimer la masse m_{Ca} totale de calcium présente chez un adulte.

Q7- Bien que présentant un aspect fortement minéral, les os sont des tissus vivants. Le calcium du squelette est en renouvellement permanent, 20 % de la masse totale de calcium se trouvant remplacée en environ une année (on considérera 360 jours). Sachant qu'un litre de lait apporte 1110 mg de calcium, estimer quel volume de lait devrait boire un adulte quotidiennement s'il voulait couvrir complètement, avec ce seul aliment, ses besoins en calcium ?

B- Calcination du carbonate de calcium

Le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre est le carbonate de calcium $CaCO_{3\,(s)}$, à partir duquel on peut obtenir l'oxyde de calcium (ou chaux vive) $CaO_{(s)}$ et l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte) $Ca(OH)_{2\,(s)}$.

La chaux vive est obtenue par calcination du carbonate de calcium selon la réaction :

$CaCO_{3\,(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)}$

Q8- Calculer, à l'aide des grandeurs fournies ci-après l'enthalpie standard $\Delta_r H°$ ainsi que l'entropie standard $\Delta_r H°$ de la réaction de calcination du carbonate de calcium à 1000 K.

Données à 1000 K :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en kJ.mol^{-1})	S_m° (en J.K^{-1}.mol^{-1})
$CaO_{(s)}$	- 600	105
$CaCO_{3(s)}$	- 1 100	225
$CO_{2(g)}$	- 350	270
$O_{2(g)}$	0	205

Q9- Commenter le signe des grandeurs calculées dans la question précédente.

Q10- Proposer une optimisation des conditions de calcination du carbonate de calcium en terme de température et de pression.

A 1100 K, on introduit n = 0,10 mol de carbonate de calcium dans un réacteur initialement vide de volume V. Le carbonate de calcium se dissocie suivant l'équation de réaction :

$CaCO_{3\,(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)}$ K° = 0,20

Q11- Dans un récipient indéformable de volume 10,0 L, vidé au préalable de son air et maintenu à la température constante de 1100 K, on introduit 0,10 mole de carbonate de calcium. Quelle est la composition du système à l'équilibre ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ?

Donnée : $\frac{1}{\mathrm{RT}} \approx 1{,}1 \times 10^{-4}\ \mathrm{J}^{-1}.\mathrm{mol}$

Q12- On réitère l'expérience avec un récipient de volume 100,0 L. Quelle est la composition du système à l'équilibre ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ?

Donnée : $RT = 9{,}1 \times 10^3\ J.mol^{-1}$

Q13- Représenter l'allure de la courbe de variation de la pression P dans le réacteur en fonction de son volume V variable.

C- Solubilité du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium $CaCO_3$ est le composé majeur des roches calcaires comme la craie mais également du marbre. C'est le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots. Il est très peu soluble dans l'eau pure mais beaucoup plus soluble dans une eau chargée en dioxyde de carbone.

Q14- Représenter le schéma de Lewis de l'ion carbonate CO_3^{2-} et de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-.

Indications :
Dans l'ion carbonate, l'atome central est l'atome de carbone.
Dans l'ion hydrogénocarbonate, l'atome de carbone est lié aux 3 atomes d'oxygène mais pas à l'atome d'hydrogène.

Q15- Représenter le diagramme de prédominance des différentes espèces carbonatées : ion carbonate, ion hydogénocarbonate, acide carbonique.

Données à 298 K : Constantes d'acidité des couples acido-basiques de l'acide carbonique H_2CO_3 qui est la forme aqueuse du dioxyde de carbone

$K_{a1} = 10^{-6,4}$ $K_{a2} = 10^{-10,3}$

Q16- Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau en négligeant les propriétés basiques des ions carbonate. Calculer la valeur de la solubilité *s* du carbonate de calcium à 298 K.

Données :
Constante de solubilité du carbonate de calcium à 298 K : $K_S = 10^{-8,4}$
$10^{-0,2} \approx 0,63$

Q17- La valeur expérimentale de la solubilité de carbonate de calcium à 298 K est de 2.10^{-4} mol.L^{-1}. Proposer une explication quant à la valeur différente obtenue dans la question précédente.

Q18- Montrer qualitativement qu'une diminution de pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.

Q19- On tient compte maintenant des propriétés basiques de l'ion carbonate. Exprimer la solubilité du carbonate de calcium en fonction des concentrations des ions carbonate et de ses dérivés.

Q20- En supposant que le pH de l'océan fluctue entre 8,0 et 8,3, écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium des coraux en présence de dioxyde de carbone.