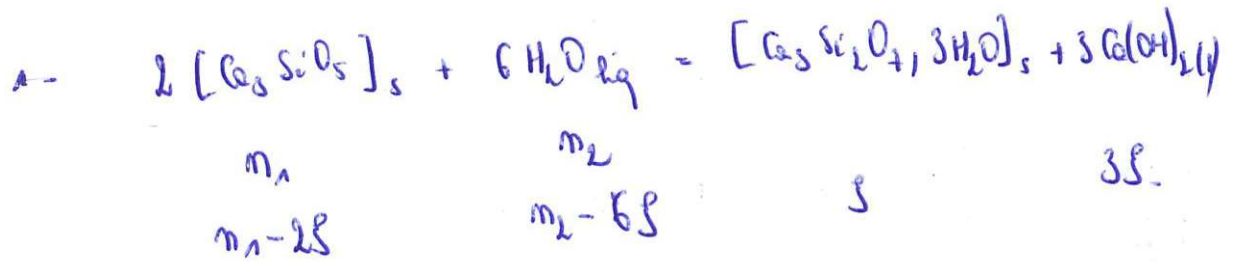


de béton (Nive NP 2016).

A- Prise d'un béton -



$$n_1 = \frac{m_1}{3n_{\text{Ca}} + n_{\text{Si}} + 5n_{\text{O}}} = \frac{228}{3 \times 40 + 28 + 5 \times 16} = \frac{228}{228} = 1 \text{ mol.}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{2n_{\text{H}} + n_{\text{O}}} = \frac{54}{2 \times 1 + 16} = 5 \text{ mol.}$$

$$J_{\text{max}} = \min \left(\frac{n_1}{2}, \frac{n_2}{6} \right) = \frac{n_1}{2}.$$

$\downarrow$ $\downarrow$
0,5 mol $\frac{5}{6}$

Le ciment est donc le réactif limitant.

Si la réaction est totale en fin d'expérience il y a :

$[\text{Ca}_3\text{SiO}_5] :$	0 mol.
$\text{H}_2\text{O} :$	$5 - 6 \times 0,5 = 2 \text{ mol.}$
$[\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}] :$	0,5 mol.
$\text{Ca}(\text{OH})_2 :$	1,5 mol.

2. Question difficile à a stack de l'année.

On peut envisager une réponse comme suit :

La réaction à lieu, libère de l'énergie.

Cette énergie n'est pas échangée avec le milieu extérieur (la réaction à lieu donc en calorimétrie)

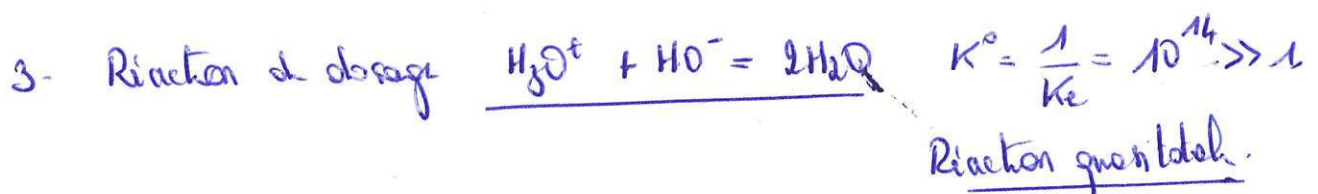
Elle va donc permettre l'élévation de température du système final.

$$Q_{\text{libérée}} = \left(\frac{n_1}{L} C_p [\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}] + \frac{3}{L} C_p \text{Ca(OH)}_2 + (m_L - 3m_1) C_p \text{H}_2\text{O} \right) \times \Delta\theta$$

Donc l'énergie libérée par mol de $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ayant réagi

$$\begin{aligned} Q_{\text{libérée}}^{\text{molaire}} &= \left(\frac{1}{L} C_p [\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}] + \frac{3}{L} C_p \text{Ca(OH)}_2 + \left(\frac{m_L}{n_1} - 3 \right) C_p \text{H}_2\text{O} \right) \Delta\theta \\ &= \left(\frac{340}{L} + \frac{3}{L} 80 + 2.75 \right) 15. \\ &= 6,60 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

B. Béton du béton.



4. $V_{\text{eq}} = 1,0 \text{ mL}$.

$C_b V_0 = c V_{\text{eq}}$.

$C_b = c \frac{V_{\text{eq}}}{V_0} = 0,50 \frac{1}{100} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Le pH de la solution est donc.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_e - \text{pOH} \\ &= 14 + \log 5 \cdot 10^{-3} \\ &= 11 + \log 5 \end{aligned}$$

Sur le calcul on lit $\log 5 = \frac{\ln 5}{\ln 10} = \frac{1,6}{2,3} = 0,7$

$$\text{pH} = \underline{11,7}$$

5- Avant l'équivalence, l'ajout d'acide chlorhydrique revient à — ajouter des ions Cl^-
 — retirer des ions HO^- consommés par H_3O^+

On remplace des ions HO^- par des ions Cl^-

Comme $\lambda_{\text{HO}^-} > \lambda_{\text{Cl}^-}$ σ diminue -

Après l'équivalence, les ions H_3O^+ et Cl^- apportés par l'acide chlorhydrique restent en solution.
 σ augmente -

6. Effectuons un bilan des espèces

	Ca^{2+}	HO^-	H_3O^+	Cl^-
avant l'éq	$c_b V_0$	$c_b V_0 - cV$	ϵ	cV
ap l'équivalence	$c_b V_0$	ϵ	$cV - c_b V_0$	cV

Avant l'équivalence,

$$\sigma = \lambda_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] + \lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]$$

$$\tau = \lambda_{\text{Ca}^{2+}} \frac{C_b V_0}{V+V_0} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{C_b V_0 - C V}{V+V_0} + \lambda_{\text{Cl}^-} \frac{C V}{V+V_0}$$

avec $V+V_0 \approx V_0$.

$$= C(\lambda_{\text{Cl}^-} - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \frac{V}{V_0} + (\lambda_{\text{Ca}^{2+}} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \frac{C_b V_0}{V_0}$$

Après l'équivalence,

$$\tau = \lambda_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]$$

$$= \lambda_{\text{Ca}^{2+}} \frac{C_b V_0}{V_0} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{C V - C_b V_0}{V_0} + \lambda_{\text{Cl}^-} \frac{C V}{V_0}$$

en faisant l'approximation $V+V_0 \approx V_0$.

$$= C(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \frac{V}{V_0} + (\lambda_{\text{Ca}^{2+}} - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) C_b$$

Rapport des pentes :

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{\lambda_{\text{Cl}^-} - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}}$$

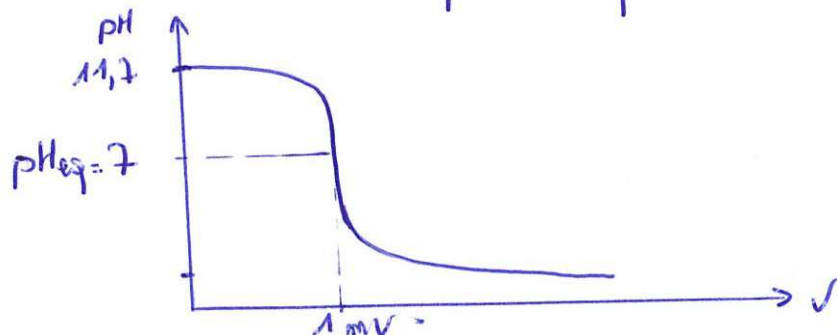
$$= \frac{7,6 - 19,8}{35,0 + 7,6}$$

$$\approx \frac{10}{35}$$

Sur le courbe. $\frac{0,125 - 0,06}{0,23 - 0,06} \times 0,8 = \frac{5,2}{17} = \frac{10,4}{34}$

Les 2 rapports sont compatibles.

7 - Allure du suivi pH métrique -



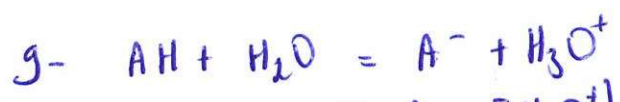
C- Carbonation du béton -

$$8 - Z(\text{Ca}) = 20 = 2 + 8 + 8 + 2$$

↑

Ca est donc à la 2^e colonne de la 4^e période du tableau périodique.

Il possède donc 2 électrons de valence qu'il perd "facilement" pour acquies la structure électronique du gaz noble qui le précède (Ar)



$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}] \text{ c}^\circ}$$

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$$

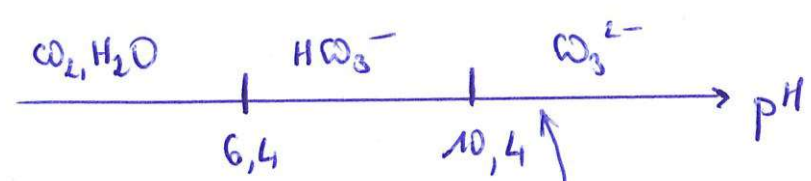
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$$

Donc si $\text{pH} > \text{p}K_a$

si $\text{pH} < \text{p}K_a$

$$[\text{A}^-]_{\text{eq}} > [\text{AH}]_{\text{eq}}$$

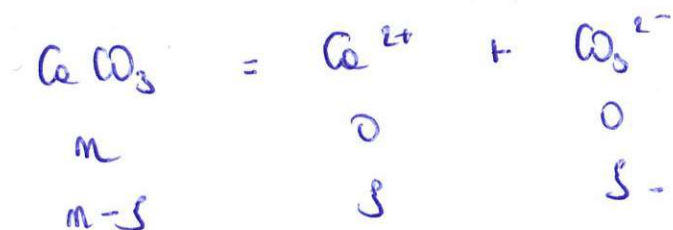
$$[\text{A}^-]_{\text{eq}} < [\text{AH}]_{\text{eq}}$$



↑
pH de la solution 11,7

Au pH de la solution le CO₂ dissous est sous essentiellement sous forme CO₃²⁻

10 a - On ne tient pas compte des propriétés acides basiques de CO_3^{2-}



Avec $s = \frac{s_{\text{eq}}}{V} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$.

$$K_s(\text{CaCO}_3) = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{c^0} = \frac{s^2}{c^0}$$

$$s = \frac{c^0 \sqrt{K_s(\text{CaCO}_3)}}{1} = \sqrt{30} \cdot 10^{-4} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

10 b - Dans une solution à $11,7 = \text{pH}$, CO_3^{2-} est l'espèce dominante et la solubilité trouvée à la question précédente reste valable.

À d'autres pH (plus faibles), le carbonate pourra se trouver sous forme CO_3^{2-} , HCO_3^- ou $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$.
Cela provoque une augmentation de la solubilité.

10 c - On a toujours $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$.

avec $s' = [\text{Ca}^{2+}]$

$$s' = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$$

De plus $K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]c^0}$ donc $[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}c^0}$

$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]c^0}$ de $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}c^0}$

Année

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] 10^{pK_{a2} - \text{pH}}$$

$$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] = [\text{HCO}_3^-] 10^{pK_{a1} - \text{pH}} = [\text{CO}_3^{2-}] 10^{pK_{a1} + pK_{a2} - 2\text{pH}}$$

D'où

$$\Delta' = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$$

$$= [\text{CO}_3^{2-}] \left(1 + 10^{pK_{a2} - \text{pH}} + 10^{pK_{a1} + pK_{a2} - 2\text{pH}} \right)$$

$$K_s = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$= \frac{\Delta'}{c^0} \cdot \frac{\Delta'}{1 + 10^{pK_{a2} - \text{pH}} + 10^{pK_{a1} + pK_{a2} - 2\text{pH}}}$$

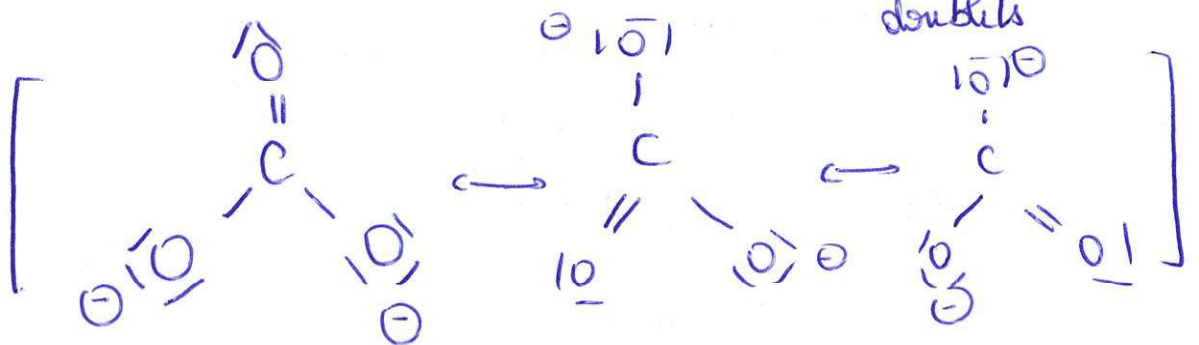
$$\Delta' = c^0 \sqrt{K_s} \sqrt{1 + 10^{pK_{a2} - \text{pH}} + 10^{pK_{a1} + pK_{a2} - 2\text{pH}}}$$

11. Utilisation: test à l'eau de chaux (détECTION de CO_2)

12. CO_3^{2-} nbr d'électrons de valence.

$$m_v = 4 + 6 \times 3 + 2 = 24$$

La structure présente 12 doublets



Ces 3 formes sont équiprobables (les 3 liaisons C-O sont en réalité identiques et présentent des caractéristiques intermédiaires entre la liaison simple et la liaison double).

13. Volume molaire $V_m = \frac{n_{CO_2}}{P} = \frac{n_{CO} + n_C + 3n_O}{P}$

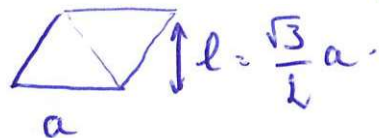
$$= \frac{(40 + 12 + 3 \times 16) \times 10^{-3}}{1,7 \times 10^5}$$

$$= 37 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= \underline{37 \text{ mL mol}^{-1}}$$

14. Nbr de motifs en propre $8 \times \frac{1}{8} = 1$

Volume d'une maille : Surface $\times$ hauteur -



$$\text{Volume maille} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 h$$

Volume molaire : $V_m = V_{\text{maille}} \times n_a$

$$= \frac{a^2 h \sqrt{3}}{2} n_a$$

$$= \sqrt{3} \frac{3,6^2 \times 4,9 \times 10^{-30}}{2} \times 6 \times 10^{23}$$

$$= 33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le volume molaire diminue légèrement lors de la transformation