

# Corrigé - DS6

## 1- Prise d'un béton

1. On calcule les quantités de matière initiales:

$$n_0(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{90}{18} = 5 \text{ mol}$$

$$n_0(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) = \frac{m_{\text{Ca}_3\text{SiO}_5}}{3M_{\text{Ca}} + M_{\text{Si}} + 5M_{\text{O}}} = \frac{228}{3 \times 40 + 28 + 5 \times 16} = 1 \text{ mol}$$

Donc le réactif limitant est le ciment:



État initial	1 mol	5 mol	0	0
État final	0	2 mol	0,5 mol	1,5 mol

L'avancement final est  $\xi_f = 0,5 \text{ mol}$ .

2. On applique le premier principe au système {réactifs + produits}, en évolution monotherme et monophasé:  $\Delta H = Q$

Car la transformation étant adiabatique  $Q = 0$

Comme  $H$  est une fonction d'état on peut calculer sa variation sur un chemin particulier:

- ① Réaction à 298 K
- ② Chauffage des produits et de l'eau restante.

Alors:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta_r H^\circ \xi_f + \Delta \theta \left[ n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} C_{p,m}(\text{Ca}(\text{OH})_2) + n_{\text{H}_2\text{O}} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}) + n_{\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} C_{p,m}(\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \right]$$

$$\text{D'où: } \Delta_r H^\circ = -\frac{\Delta \theta}{\xi_f} \left[ n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} C_{p,m}(\text{Ca}(\text{OH})_2) + n_{\text{H}_2\text{O}} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}) + n_{\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} C_{p,m}(\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \right]$$

$$\text{AN: } \Delta_r H^\circ = \frac{-15}{0,5} \times [1,5 \times 80 + 3 \times 75 + 0,5 \times 340] = -15 \times 1030$$

$$\text{Soit } \boxed{\Delta_r H^\circ \approx -15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

## 2 - Basicité d'un béton

3. La réaction est  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$K^\circ = \frac{C^{\circ 2}}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]} = \frac{1}{K_e} = 10^{14} \quad \text{la réaction est quantitative}$$

4. On a à l'équivalence :  $n_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{reste}} = n_{\text{HO}^-, \text{initial}}$

$$\text{Donc } c \times V_{\text{eq}} = V_0 \times [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = c \cdot \frac{V_{\text{eq}}}{V_0}$$

$$\text{On lit } V_{\text{eq}} = 1,0 \text{ mL} \text{ donc } [\text{HO}^-] = 0,5 \times \frac{1}{100} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Et } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e \times \frac{C^{\circ 2}}{[\text{HO}^-]} = \frac{10^{-14}}{\underbrace{5 \cdot 10^{-3}}_{= 0,5 \cdot 10^{-2}}} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{D'où } \text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ} = 12 - \underbrace{\log(2)}_{= 0,3} \approx \boxed{11,7}$$

5. Avant l'équivalence, on consomme des ions  $\text{HO}^-$  présents dans la solution et on ajoute des ions  $\text{Cl}^-$  dont la conductivité molaire est plus faible donc on diminue la conductivité. Après l'équivalence, on ajoute des ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+$  donc la conductivité augmente.

$$6. \text{ On a } \sigma = \sum_{\text{espèces } i} \Lambda_i^\circ \times C_i$$

$$\frac{d\sigma}{dV} = \sum_{\text{espèces } i} \Lambda_i^\circ \frac{dC_i}{dV} \approx \sum_{\text{espèces } i} \frac{\Lambda_i^\circ}{V_0} \frac{dn_i}{dV} \quad \text{on suppose } V \approx V_0$$

$$\text{Or } \frac{dn_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{reste}}}{dV} = c \cdot dV \text{ donc :}$$

$$\frac{d\sigma}{dV} = \sum_{\text{espèces}} c \frac{\Lambda_i^0}{V_0} \times \frac{dn_i}{dV_{H_3O^+, \text{ versé}}}$$

1 mol de  $HO^-$  consommée pour 1 mol de  $H_3O^+$  versé

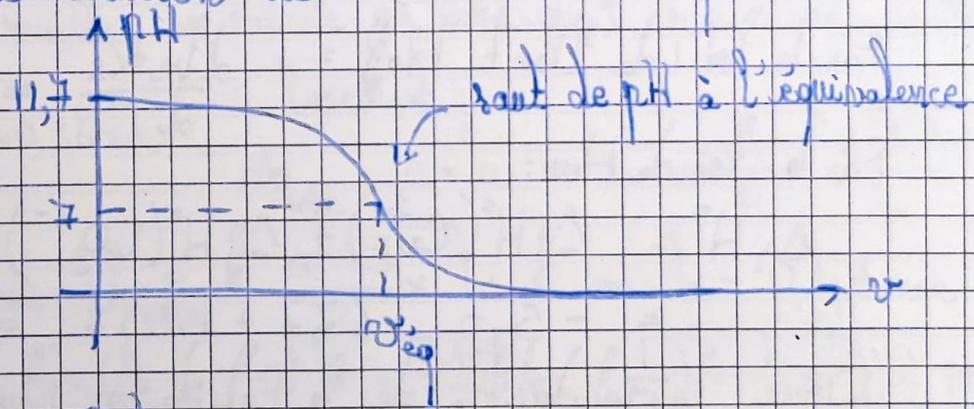
Avant équivalence:  $\frac{d\sigma}{dV_1} = \frac{c}{V_0} [\Lambda_{Cl^-}^0 - \Lambda_{HO^-}^0]$

Après équivalence:  $\frac{d\sigma}{dV_2} = \frac{c}{V_0} [\Lambda_{Cl^-}^0 + \Lambda_{H_3O^+}^0]$

$$\frac{d\sigma}{dV_2} / \frac{d\sigma}{dV_1} = \frac{\Lambda_{Cl^-}^0 + \Lambda_{H_3O^+}^0}{\Lambda_{Cl^-}^0 - \Lambda_{HO^-}^0} = \frac{7,6 + 35}{7,6 - 19,8} = \frac{-42,6}{-12,2} \approx 3,5$$

C'est bien l'ordre de grandeur du rapport qu'on observe.

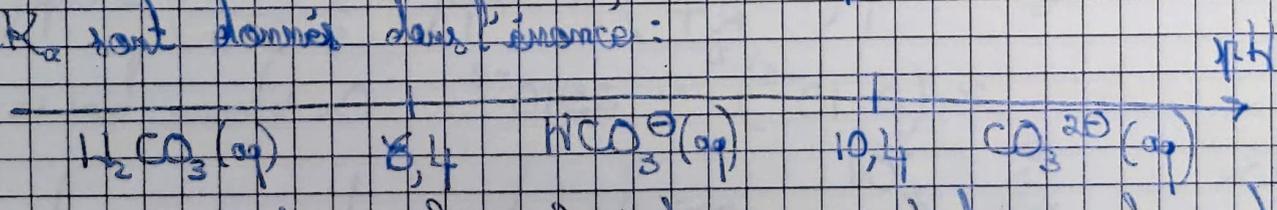
7. Au point équivalent on a consommé toute la base, on se retrouve avec une solution de  $Ca^{2+}$  et  $Cl^-$  qui est neutre donc  $pH = 7$ :



### 3 - Carbonatation d'une betam

8. Il se trouve dans la 2<sup>e</sup> colonne donc a 2e<sup>-</sup> de valence.

9. Ces espèces sont des acides et bases conjugués dans les couples  $H_2CO_3(aq) / HCO_3^-(aq)$  et  $HCO_3^-(aq) / CO_3^{2-}(aq)$ , les  $pK_a$  sont données dans l'énoncé:



Ici  $pH = 11,7$  donc le carbonate  $CO_3^{2-}$  est bien prédominant.

10. La réaction de carbonatation et la suivante :



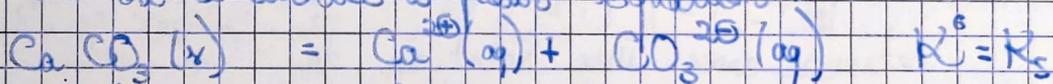
À l'équilibre:  $K^\ominus = \frac{[\text{HO}^\ominus]_{\text{éq}}^2}{c^{\circ} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}}$

Or:  $K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{HO}^\ominus]_{\text{éq}}^2}{c^{\circ 3}}$  et  $K_s(\text{CaCO}_3) = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}}{c^{\circ 2}}$

D'où:  $K^\ominus = \frac{K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{K_s(\text{CaCO}_3)} = \frac{5 \cdot 10^{-6}}{3 \cdot 10^{-9}} \approx 2000 \gg 1$

La réaction est bien favorisée thermodynamiquement.

11. La dissolution de la calcite a pour équation :



Par la loi de Van't Hoff:  $-\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$

Par la loi de Hess:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= \Delta_f H^\ominus(\text{Ca}^{2+}) + \Delta_f H^\ominus(\text{CO}_3^{2-}) - \Delta_f H^\ominus(\text{CaCO}_3) \\ &= -543 - 677 + 1207 = -13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

Donc la solubilité de la calcite est plus élevée à basse température.

12. On a  $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$  lors de la dissolution

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus &= S_m^\ominus(\text{Ca}^{2+}) + S_m^\ominus(\text{CO}_3^{2-}) - S_m^\ominus(\text{CaCO}_3) \\ &= -53 - 57 - 93 = -203 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

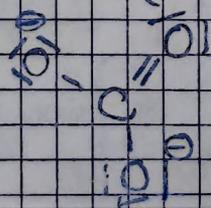
$$\Delta_r G^\ominus \approx -13000 + 300 \times 200 \approx +47000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Et } K_s = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) \approx \exp\left(-\frac{47000}{8 \times 300}\right) \approx \exp(-20)$$

$$\approx (5 \cdot 10^{-5})^2 \approx 25 \cdot 10^{-9}$$

On retrouve bien ce qui est attendu.

13.



mais les atomes d'oxygène sont interchangeables (forme mésonique) donc il n'y a pas de moment dipolaire.

15. La masse de ces atomes est :

$$m(\text{1 formule}) = \frac{1}{N_A} (M_{Ca} + M_C + 3M_O)$$

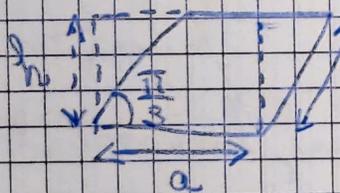
$$\text{Et: } V_{\text{formulaire}} = \frac{m(\text{1 formule})}{\rho} = \frac{M_{Ca} + M_C + 3M_O}{\rho N_A}$$

$$= \frac{(40 + 12 + 3 \times 16) \cdot 10^{-3}}{2,7 \cdot 10^3 \times 6 \cdot 10^{23}} \approx \frac{100}{15} \times 10^{-29}$$

$$\approx 6 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

16. Dans une maille nous avons 8 atomes de calcium. Aucun partagé entre 6 mailles (3 en haut et 3 en bas). On aura donc  $N = 8 \times \frac{1}{6} = \frac{4}{3}$  atomes en propre.

Le volume de la maille se calcule en remarquant que celui de la



$$a = 0,36 \text{ nm}$$

base est :

$$S_{\text{base}} = a \times h = a^2 \cos \frac{\pi}{6} = \frac{a^2 \sqrt{3}}{2}$$

$$\text{D'où } V_{\text{maille}} = \frac{a^2 \sqrt{3}}{2} \times b \quad \text{où } b = 0,49 \text{ nm}$$

$$\text{Soit } V_{\text{formulaire}} = \frac{V_{\text{maille}}}{N} = a^2 b \times \frac{3\sqrt{3}}{8} = \left(\frac{1}{3}\right)^2 \times \frac{1}{2} \times \frac{3\sqrt{3}}{8} \text{ nm}^3$$

$$\approx \frac{1}{3\sqrt{3}} \times \frac{1}{16} \text{ nm}^3 \approx \frac{100}{60} \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \approx 1,8 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

Le volume formulaire de la portlandite est plus petit.