

Corrigé établi par Marina Becirspahic et Alain Favier et relu par Régine Noël.

Pour toute critique ou remarque ma.becirspahic@gmail.com ou alain.favier@ac-grenoble.fr

Vous pouvez utiliser ce corrigé (tel quel ou modifié) pour vos étudiants.

1. La masse molaire du ciment est de 228 g/mol et celle de l'eau 18 g/mol.
Il a donc été introduit une mole de ciment et cinq moles d'eau. Compte-tenu de l'équation bilan de la réaction donnée dans le texte, le ciment est le réactif limitant. Puisque la réaction est supposée totale il reste deux moles d'eau et pas de ciment. Il s'est formé $\frac{1}{2}$ mole de $[\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}]_{(s)}$ et 1,5 mole de $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$
2. Il faut réaliser un bilan enthalpique en suivant deux « chemins » conduisant de l'état initial à l'état final :
 - le chemin réel dont nous savons qu'il est adiabatique et monobare ; ainsi $Q_p = 0$ et $Q_p = \Delta H$
 - un chemin faisant intervenir les données du texte :
 - Transformation, sous P atmosphérique et à 298 K, de 1 mol de ciment et 5 moles d'eau en $\frac{1}{2}$ mole de $[\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}]_{(s)}$ et 1,5 mole de $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ et 2 moles d'eau.
 - Echauffement de ces produits jusqu'à la température finale.

H étant une fonction d'état, $\Delta H_{\text{chemin 1}} = \Delta H_{\text{chemin 2}}$.

On en tire : $\frac{1}{2} \Delta_r H^\circ + [2 C_{\text{PH}_2\text{O}} + \frac{1}{2} C_{\text{PCa}_3\text{Si}_2\text{O}_7} + 1,5 C_{\text{PCa}(\text{OH})_2}] \Delta\theta = 0$.

Et enfin $\Delta_r H^\circ = -13,2$ kJ/mol. La réaction est exothermique.

R : Compte-tenu du fait que l'on néglige la capacité thermique du calorimètre ainsi que les fuites, la valeur est sans doute très approximative. La littérature donne des valeurs comprises entre $-11,5$ et -12 kJ/mol.

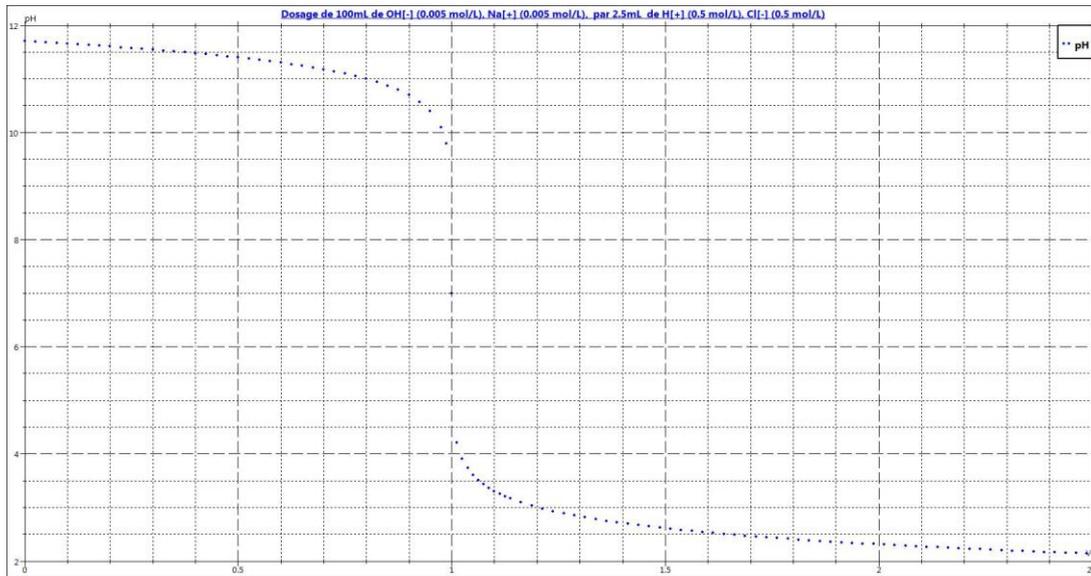
3. $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$; $K^\circ = 1/K_e = 10^{14}$.
4. On détermine la valeur de $[\text{OH}^-]$ initiale : le volume équivalent est de 1,0 mL ; il correspond à la consommation de la totalité de ces OH^- (voir ci-dessous). La quantité de matière de H^+ versés est alors égale à la quantité de matière de OH^- en début de titrage : $c_0 V_0 = c_{\text{Veq}}$ d'où $[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L et $\text{pH} = 11,7$.

R : le K_s de $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ donné dans le texte permet (non demandé ici) de confirmer que tous les ions Ca^{2+} et OH^- sont en solution car avec la valeur ci-dessus $[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 6,25 \cdot 10^{-8} < K_s = 5 \cdot 10^{-6}$.

5. Le texte donne les conductivités ioniques molaires Λ° (en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) de H^+ , OH^- et Cl^- . -
 - ✚ Avant l'équivalence à chaque fois que l'on ajoute 1 H^+ il est consommé par 1 OH^- et on ajoute 1 Cl^- : tout se passe donc comme si l'on avait remplacé 1 OH^- par 1 Cl^- ; compte-tenu des valeurs des Λ° la conductance de la solution décroît.
 - ✚ Après l'équivalence, H^+ et Cl^- sont ajoutés en excès sans qu'aucune espèce ne soit consommée : la conductivité croît.

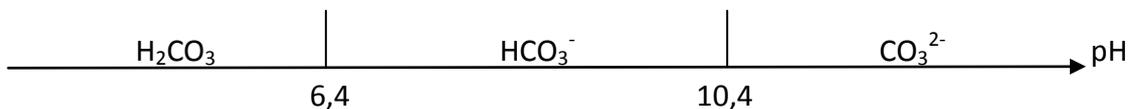
R : Pour montrer que l'on obtient des portions de droites, il faut faire un petit calcul (mais l'énoncé n'en veut pas...) et remarquer que le volume initial est très supérieur au volume de titrage ($1 \ll 100$)

6. Allure classique du dosage base forte-acide fort ; $\text{pH}_{\text{eq}} = 7$ car à l'équivalence la réaction prépondérante est l'autoprotolyse de l'eau, donc $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = K_e^{1/2}$.



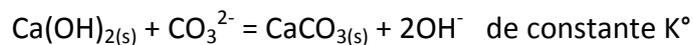
Réalisé avec dozzaqueux

7. Klechkovski et Pauli ; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; en perdant $2 e^-$, Ca devient Ca^{2+} dont la configuration électronique est à couches complètes (gaz rare correspondant : Ar).
8. On obtient le diagramme classique suivant :



R : le pH de 11,7 trouvé ci-dessus correspond bien à la zone du carbonate CO_3^{2-} .

9. Le bilan de la carbonatation peut s'écrire, compte-tenu des indications de l'énoncé sur les conditions de pH :



La constante de cette réaction se calcule en combinant les deux K_S : $K^\circ = \frac{K_{S\text{Ca}(\text{OH})_2(s)}}{K_{S\text{CaCO}_3(s)}}$, soit

$K^\circ = 10^3$: on peut considérer la réaction comme thermodynamiquement favorisée.

10. Il faut :

- utiliser la loi de Van'Hoff,
- utiliser la loi de Hess pour calculer $\Delta_r H^\circ$ à 298 K,
- supposer que l'hypothèse d'Ellingham est vérifiée,

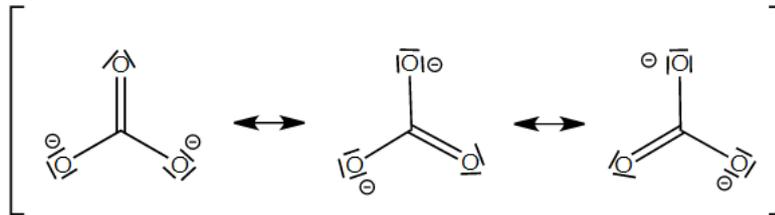
On obtient alors : $K_S(T) = 3 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{-13000}{8,3} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right]\right)$. La réaction étant exothermique, elle est favorisée par une diminution de T (ce que confirme l'équation ci-dessus).

La calcite est plus soluble à froid.

11. Un exemple classique (bien qu'un peu vieillot...) consiste à faire barboter un gaz dans de « l'eau de chaux », soit de l'hydroxyde de calcium à la limite de saturation ; si $\text{CO}_{2(g)}$ est présent, l'eau de chaux se trouble : il y a formation de $\text{CaCO}_{3(s)}$ (réaction du 9.) ce qui permet donc de détecter la présence de $\text{CO}_{2(g)}$.

R : On peut noter que la détection et la mesure de la concentration de $\text{CO}_{2(g)}$, gaz non toxique mais asphyxiant (par remplacement de l'oxygène), est réalisée actuellement dans de nombreuses situations (industries, milieu scolaire, caves de vinification,...) par absorption de rayonnement infrarouge.

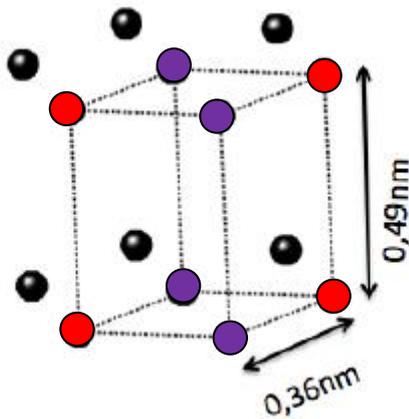
12. L'atome de C est central et possède 4 e^- de valence ; chaque atome d'O en possède 6 ; avec les 2 charges, il y a donc 24 e^- soit 12 doublets à répartir. On peut alors écrire les trois formes mésomères principales de l'ion carbonate :



Leurs « poids » respectifs étant identiques, l'ion est apolaire.

13. La masse molaire de la calcite est de 100 g/mol. Une mole occupe un volume de $\frac{0,1}{2,7 \cdot 10^3}$, soit pour une unité de formule $\frac{0,1}{6,0 \cdot 10^{23} \cdot 2,7 \cdot 10^3} = 6,2 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$.

14.

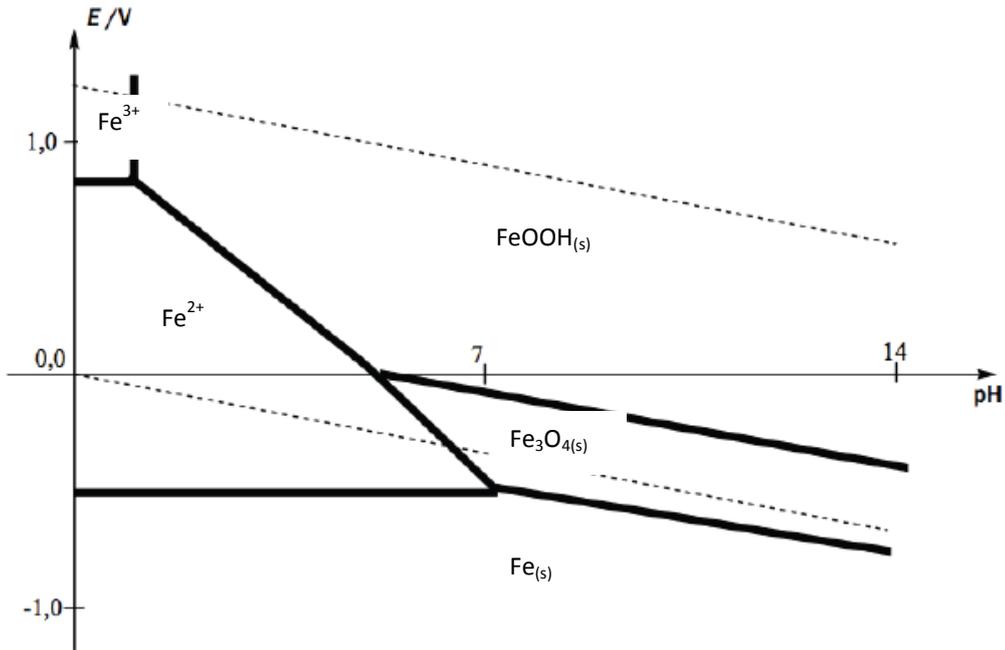


Dans la structure pointillée donnée dans l'énoncé, il y a 8 ions calcium ; 4 appartiennent à 6 structures (en violet) et 4 appartiennent à 12 structures (en rouge) : il y a donc 1 Ca^{2+} donc 1 $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ par structure ; le volume formulaire est celui de la structure pointillée. On calcule donc le volume : $V = 0,49 \cdot 2 \cdot (0,36 \cdot \sin(\text{Pi}/6)) \cdot 0,36 \cdot \cos(\text{Pi}/6) = 5,5 \cdot 10^{-29} \text{ nm}^3$ ou $5,5 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$.

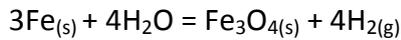
Il y a gonflement du béton.

15. 0 dans $\text{Fe}_{(s)}$, +III dans FeOOH et $8/3$ en moyenne dans $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ (en réalité +II ou +III : 1 ion Fe^{2+} , 2 ions Fe^{3+} et 4 ions O^{2-}).

16. On positionne les espèces par n.o. croissant de bas en haut ; cations à pH faible et oxydes ou hydroxydes (bases conjuguées) à pH élevé :



17. Le domaine de l'eau se situe entre les deux lignes pointillées ; fer et eau ne peuvent donc coexister, quelque soit le pH ; en milieu basique le fer est oxydé en $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$:

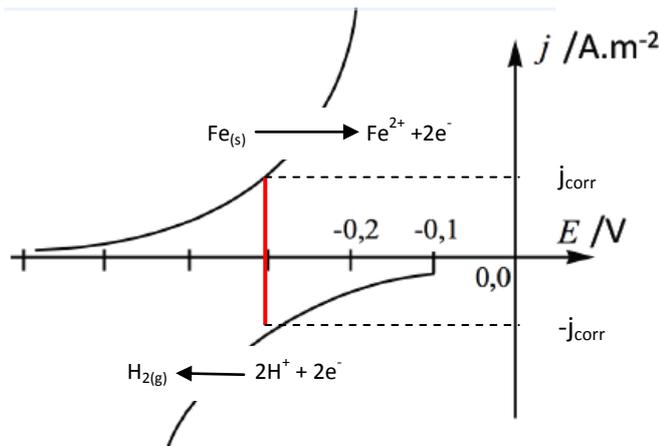


$\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ est stable en milieu aqueux désoxygéné comme le montre le diagramme ci-dessus.

18. On peut penser à la passivation : la corrosion s'initie, $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ se dépose sur le fer et le protège d'une attaque ultérieure.

R : En fait je n'y crois

19.



Le diagramme $E(\text{pH})$ montre bien que $E_{\text{H}} > E_{\text{Fe}}$ d'où les sens d'oxydation et de réduction ; le potentiel de corrosion correspondant à $j_{\text{ox}} + j_{\text{red}} = 0$ est d'environ $-0,3 \text{ V}$ (trait rouge),

