

Devoir surveillé de chimie n°7 (option PSI) et n°8 (option PC)

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Ce devoir est constitué de deux problèmes indépendants.

I) Toxicité du plomb et de ses dérivés

Certaines cartouches de fusils de chasse contiennent de la grenaille de plomb, c'est-à-dire de petites billes de plomb métallique. Une cartouche de 30 à 35 grammes contient ainsi entre 200 et 300 billes de plomb.

En France, après plusieurs reports d'interdiction, la grenaille de plomb est théoriquement interdite depuis l'arrêté du 21 mars 2002 sur les zones humides ou pour des tirs portant vers des zones humides. Il s'agit d'une mesure de protection des espèces animales et de l'homme car le plomb est un produit hautement toxique, mutagène, potentiellement cancérigène et inutile à l'organisme.

La maladie consécutive à l'ingestion de plomb s'appelle le saturnisme. Elle engendre de graves troubles et est mortelle pour le gibier et les jeunes enfants. Dans l'organisme le plomb, sous la forme de l'ion plombeux Pb^{2+} , après passage par le sang se fixe sur les os dans lesquels il remplace l'ion calcium Ca^{2+} . Sa période (temps de demi-vie) vaut 30 jours dans les tissus mous et 20 ans dans les os et les dents. Il s'agit donc d'un grave problème de santé publique à endiguer. La législation française considère qu'une eau potable ne doit pas contenir plus de 10 μg d'élément Pb par litre.

On donne ci-après le diagramme potentiel-pH du plomb à 25°C, tracé pour une concentration $C_{tra} = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, en traits pleins.

Les droites délimitant la stabilité de l'eau sont représentées en tirets.

Les pointillés servent à lire les valeurs numériques.

Les seuls espèces présentes en solution sont les ions Pb^{2+} et $HPbO_2^-$; les autres espèces, oxydes et métal, sont solides.

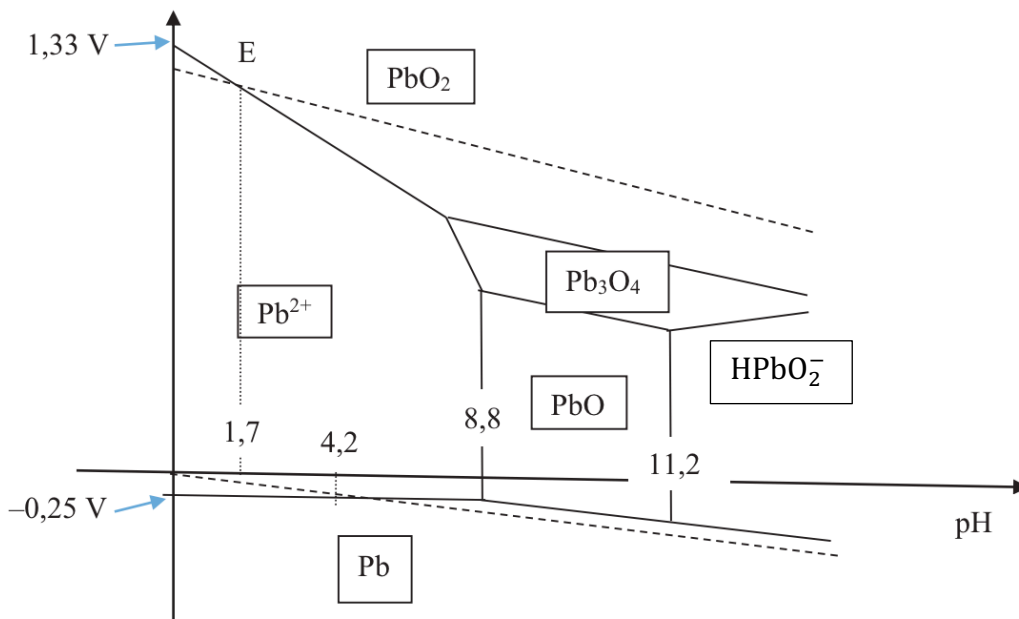


Diagramme potentiel-pH du plomb
(par commodité de représentation, les échelles ne sont pas respectées)

- 1) Rappeler à quels couples de l'eau correspondent les frontières en pointillés, et établir l'équation de ces frontières.
- 2) Indiquer quelle réaction peut se produire entre le plomb solide et une solution aqueuse acide.
Les canards ingurgitent les grenailles dans leur gésier, qui est fortement acide. Pourquoi sont-ils touchés par le saturnisme ?

On dispose d'une solution initialement limpide d'ions Pb^{2+} en milieu acide, à la concentration $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On ajoute progressivement une solution de soude concentrée (Na^+ , HO^-), sans que cela ne modifie notablement le volume de la solution. Après quelques gouttes de soude ajoutée, on observe l'apparition d'un précipité jaune. En continuant à ajouter la soude, la quantité de précipité formée augmente dans un premier temps, puis on observe une redissolution progressive du précipité. En excès de soude, la solution redevient limpide.

- 3) Expliquer les phénomènes de précipitation et de redissolution observés, en écrivant l'équation de chacune des deux réactions qui se produisent. En utilisant les valeurs adéquates du diagramme potentiel-pH, déterminer les constantes d'équilibre de ces réactions.
- 4) Définir et déterminer le $\text{p}K_a$ du couple $\text{Pb}^{2+}/\text{HPbO}_2^-$ et en déduire le diagramme de prédominance de ce couple.
- 5) Montrer que, lorsque le précipité est présent, la solubilité s du plomb (II) dans la solution est la somme de deux termes qui dépendent du pH. Donner l'allure de la courbe $\log s = f(\text{pH})$.
- 6) Déterminer alors le minimum de solubilité massique en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, sachant que la masse molaire du plomb vaut $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Un traitement à la soude peut-il convenir pour rendre l'eau potable, du point de vue de sa teneur en plomb ?

Le solide de formule Pb_3O_4 , aussi appelé minium, est un pigment orange toxique, qui fait partie des pigments artificiels les plus anciens. Il était autrefois utilisé dans les peintures artistiques, mais aussi comme apprêt antirouille. C'est ce composé qui a servi de revêtement antirouille pour le Golden Gate Bridge de San Francisco, lui donnant sa fameuse couleur orange. Deux tonnes de minium étaient utilisées chaque semaine pour le revêtement du pont ! En raison de sa haute toxicité pour l'environnement, l'utilisation du minium a été abandonnée en 1990 ; le pont est désormais protégé de la corrosion marine par une peinture acrylique.

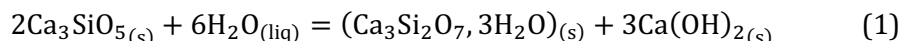
- 7) Expliquer ce qu'il advient si le minium se retrouve au contact d'une solution acide, comme dans le gésier des oiseaux ; de quel type de réaction s'agit-il ? Écrire son équation.

II) Le béton

Ce problème s'intéresse à l'étude de quelques propriétés physico-chimiques du ciment et des bétons armés. Le clinker est le principal constituant d'un ciment, il est obtenu à partir d'un mélange de 80% de calcaire ($\text{CaCO}_3(s)$) et de 20% d'argile (silicoaluminates). Le ciment est principalement utilisé pour fabriquer le béton qui est un mélange de ciment, sable, granulats et eau. Le béton forme après la « prise » une véritable roche artificielle. La « prise » est le phénomène de durcissement en présence d'eau.

A) Prise d'un béton

Le ciment est modélisé par la seule espèce $\text{Ca}_3\text{SiO}_5(s)$. La réaction à l'origine de la « prise » est volontairement simplifiée sous la forme suivante :

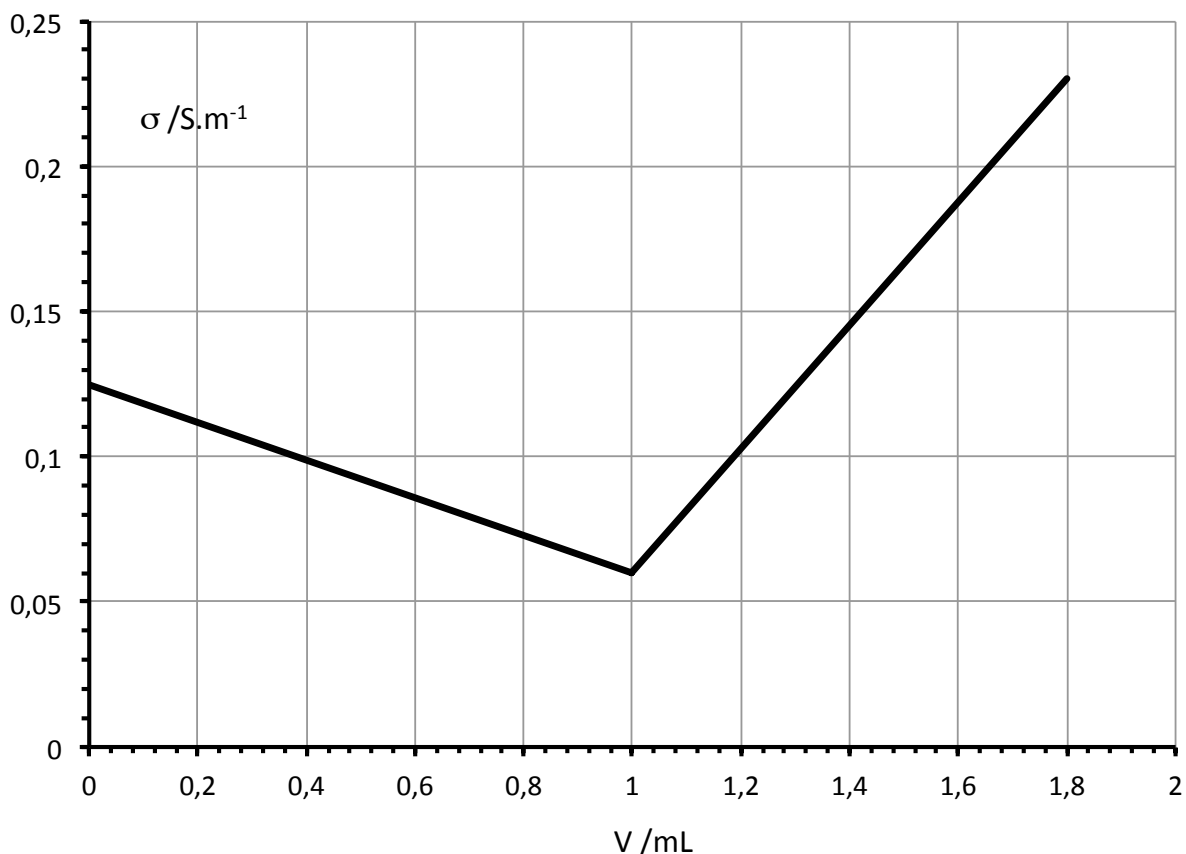


On mélange rapidement $m_1 = 228$ g de $\text{Ca}_3\text{SiO}_5(s)$ et $m_2 = 90$ g d'eau liquide dans un calorimètre et on place un dispositif de mesure de la température. La température, initialement à 25°C , se fixe finalement à 40°C . La pression est constante et égale à 1 bar.

- 1) En supposant la réaction totale, indiquer quel est le réactif limitant et calculer les quantités de matière en chacune des espèces présentes en fin d'évolution.
- 2) Le système constitué par le calorimètre et son contenu est supposé en évolution adiabatique. Estimer la quantité de chaleur en joules que libère la réaction (1) à 25°C . On négligera la capacité thermique du calorimètre.

B) Basicité d'un béton

L'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$ confère à l'eau qui se trouve dans les pores du béton (solution interstitielle) un caractère fortement basique. On étudie une solution aqueuse recueillie à la surface du béton après la prise, modélisée par une solution contenant des ions Ca^{2+} et HO^- (compte tenu de la dissolution d'hydroxyde de calcium). Le volume prélevé est égal à $V_0 = 100,0$ mL ; il est titré par une solution d'acide chlorhydrique concentré (H_3O^+ , Cl^-) de concentration $c = 0,50$ mol·L⁻¹. Le titrage est suivi par conductimétrie (mesure de la conductivité σ) de la solution titrée en fonction du volume v de titrant ajouté. Le résultat expérimental est présenté ci-après.



- 3) Écrire la réaction support de titrage et indiquer la valeur de sa constante d'équilibre à 25°C.
- 4) Quel est le pH de la solution prélevée à la surface du béton ?
- 5) Justifier qualitativement (sans calcul) mais de façon détaillée l'allure de la courbe conductimétrique $\sigma = f(v)$ obtenue.
- 6) Calculer grâce aux données le rapport des pentes des deux droites et vérifier le résultat à l'aide du graphique.
- 7) Ce titrage aurait pu être suivi par pH-métrie. Nommer les électrodes qu'il aurait alors fallu utiliser. Dessiner l'allure de la courbe qui aurait été obtenue à l'occasion d'un suivi pH-métrique. Réalisé avec une burette usuelle du laboratoire, ce titrage serait-il de précision satisfaisante ? Comme pourrait-on l'améliorer ?

C) Carbonatation d'un béton

Le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère peut se dissoudre en solution aqueuse. Dans le cas des solutions basiques il se dissout sous forme d'ions carbonate CO_3^{2-} . Lorsque le phénomène se produit sur un béton, les ions carbonate issus du dioxyde de carbone peuvent remplacer les ions HO^- de l'hydroxyde de calcium (formation de $\text{Ca}(\text{CO}_3)_{(s)}$). On parle alors de carbonatation d'un béton, conduisant à une fragilisation de sa structure. On étudie dans cette partie le carbonate de calcium (de type calcite).

- 8) Donner la configuration électronique d'un atome de calcium dans son état fondamental. Pourquoi le calcium forme-t-il des ions Ca^{2+} de façon privilégiée ?
- 9) Donner un schéma de Lewis de l'ion carbonate. Déterminer la géométrie de cet ion, sachant que toutes les longueurs de liaison C-O sont rigoureusement égales.
- 10) Tracer le diagramme de prédominance des espèces en solution du carbone : $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$, $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$ et $\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$. Justifier que, dans le cas du béton, le dioxyde de carbone dissous en surface se trouve bien sous la forme de carbonate.

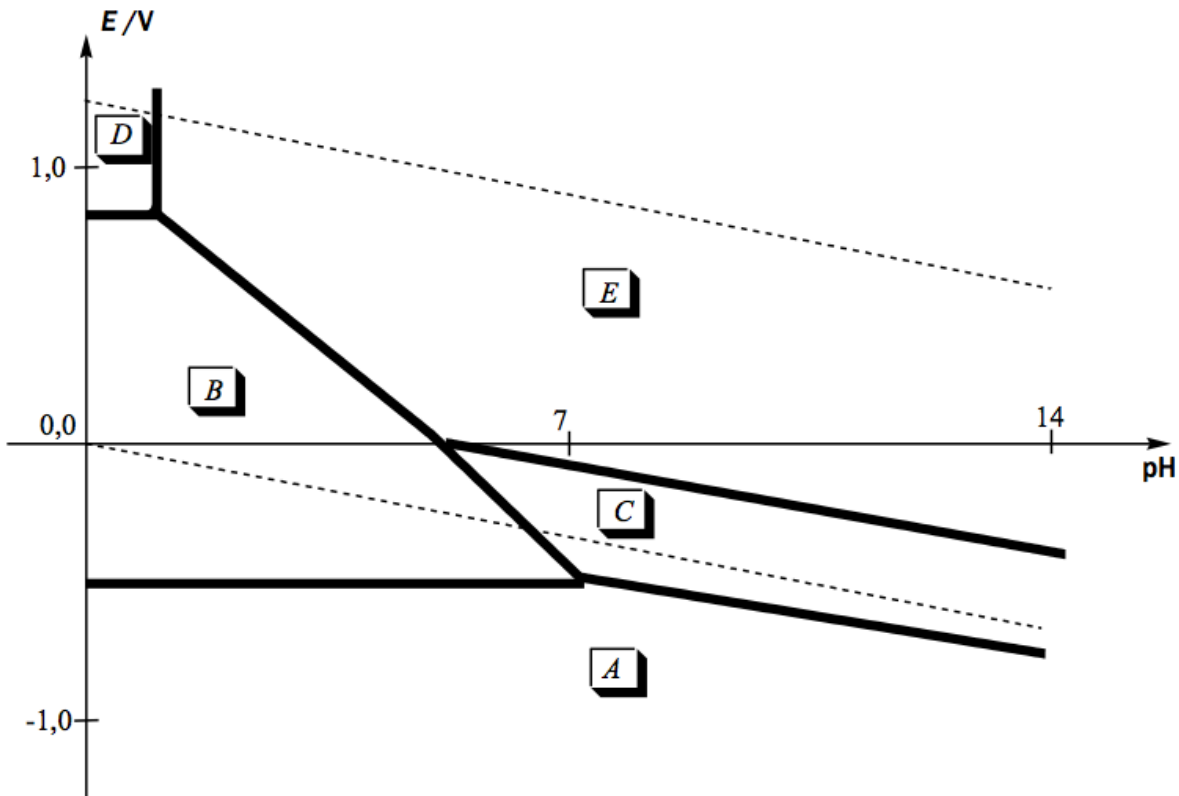
- 11) À l'aide des données, montrer alors que la carbonatation du béton est thermodynamiquement favorisée.

D) Corrosion d'un béton armé

Un béton armé contient des armatures internes en acier (alliage fer-carbone qui sera modélisé par le seul fer). Une éventuelle corrosion peut avoir lieu par réaction entre l'armature en fer et l'eau (ou avec le dioxygène dissous).

Le diagramme potentiel-pH du fer est donné (en traits gras), pour une concentration de tracé égale à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il fait intervenir les espèces $\text{Fe}_{(s)}$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{FeOOH}_{(s)}$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4_{(s)}$.

Les traits pointillés correspondent au diagramme potentiel-pH de l'eau.



- 12) Attribuer à chaque domaine du diagramme une espèce du fer. Expliquer le raisonnement.
- 13) Les frontières entre A et C d'une part, et entre C et E d'autre part, sont-elles des frontières d'existence ou de prédominance ? Montrer que ces frontières sont parallèles.
- 14) Écrire l'équation de la réaction concernant le fer métallique en présence d'eau et en absence de dioxygène dissous, dans un milieu fortement basique. Même question en présence de dioxygène dissous.
- 15) On observe que dans un béton armé sain (non carbonaté) on risque peu la corrosion des armatures métalliques internes. Comment peut-on interpréter ce phénomène ?

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$

Numéros atomiques : 6 (C) ; 8 (O) ; 20 (Ca).

Masses molaires : Ca : 40 g.mol^{-1} ; Fe : 55 g.mol^{-1} ; Si : 28 g.mol^{-1} ; O : 16 g.mol^{-1}

Masse volumique du fer : $\rho = 8000 \text{ kg.m}^{-3}$.

Capacités thermiques molaires à pression constante $C_{p,m}$ (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) :

| | | | |
|-----------|-------------------------|---|-----------------------|
| composé | Ca(OH) ₂ (s) | [Ca ₃ Si ₂ O ₇ , 3H ₂ O](s) | H ₂ O(liq) |
| $C_{p,m}$ | 80 | 340 | 75 |

Conductivités ioniques molaires Λ^0 (en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$)

| | | | |
|-------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| Ion | H ⁺ (aq) | Cl ⁻ (aq) | HO ⁻ (aq) |
| Λ^0 | 35,0 | 7,6 | 19,8 |

Constantes d'acidité : $pK_{a1} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$; $pK_{a2} (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,4$

Produit de solubilité : $K_s(\text{CaCO}_3) = 3 \cdot 10^{-9}$, $K_s(\text{Ca(OH)}_2) = 5 \cdot 10^{-6}$