

PCSI 2017/2018

option PSI

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°7

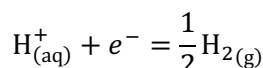
Dans tout ce corrigé, on note $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ la constante de Nernst, $p^\circ = 1 \text{ bar}$ la pression standard et $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ la concentration unitaire.

Le proton hydraté sera modélisé par $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ plutôt que $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$.

I) Toxicité du plomb et de ses dérivés

1) Frontière inférieure :

L'eau peut être **réduite en dihydrogène**. Il s'agit du **couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$** (nombres d'oxydation +I/0 de l'hydrogène), auquel on peut associer la demi-équation électronique :



La formule de Nernst donne le potentiel d'équilibre :

$$E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + e^\circ \cdot \log \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{a_{\text{H}_2}}} = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - e^\circ \cdot \text{pH} - \frac{e^\circ}{2} \log \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}$$

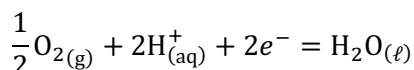
La frontière de stabilité de l'eau est marquée par l'apparition de bulles de dihydrogène pur. On prend donc $p_{\text{H}_2} = p^\circ = 1 \text{ bar}$ pour obtenir l'équation de la frontière :

$$E_{\text{frr1}} = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - e^\circ \cdot \text{pH}$$

Par convention, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$, il s'agit bien de la droite en pointillés inférieure (ordonnée à l'origine à 0 V).

Frontière supérieure :

L'eau peut être **oxydée en dioxygène**. Il s'agit du **couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$** (nombres d'oxydation 0/-II de l'oxygène), auquel on peut associer la demi-équation électronique :



La formule de Nernst donne le potentiel d'équilibre :

$$E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{e^\circ}{2} \cdot \log \frac{\sqrt{a_{\text{O}_2}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - e^\circ \cdot \text{pH} + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}$$

La frontière de stabilité de l'eau est marquée par l'apparition de bulles de dioxygène pur. On prend donc $p_{\text{O}_2} = p^\circ = 1 \text{ bar}$ pour obtenir l'équation de la frontière :

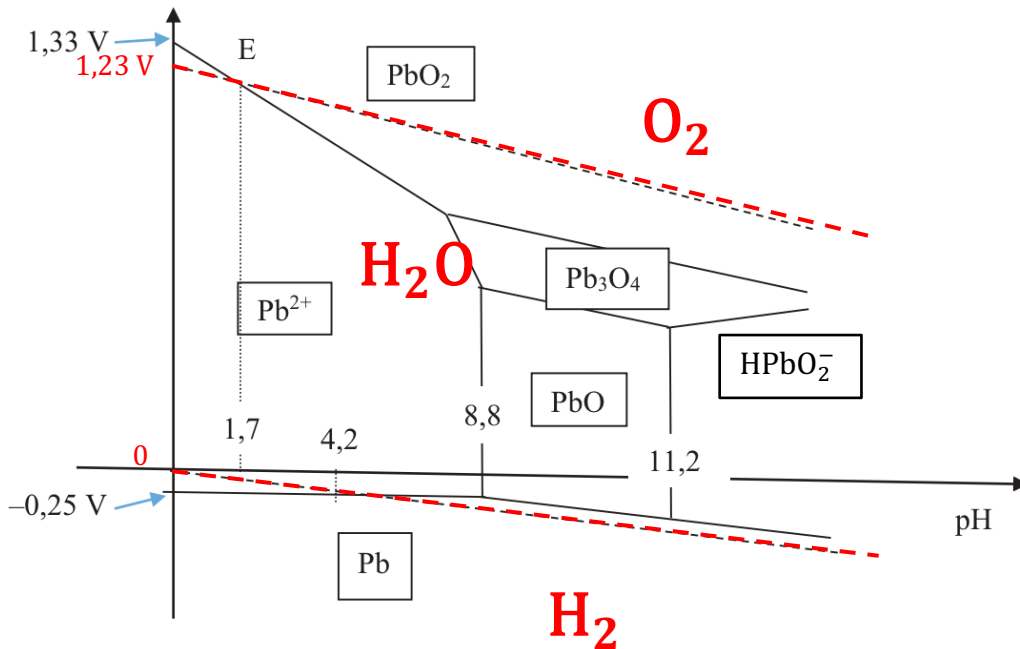
$$E_{\text{frr2}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - e^\circ \cdot \text{pH}$$

On obtient la droite en pointillés supérieure, **parallèle à la précédente** (même coefficient directeur $-e^\circ$). Il est conseillé de connaître par cœur la valeur $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; on la retrouve

approximativement en lisant l'ordonnée à l'origine de cette droite.

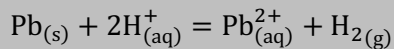
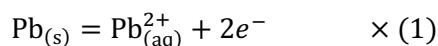
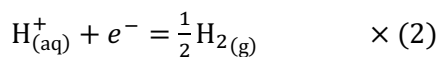
Conclusion :

Les droites en pointillés délimitent le **domaine de stabilité de l'eau**. On peut donc le superposer (en rouge ci-dessous) au domaine potentiel-pH du plomb (*on remarque ce faisant que les droites en pointillés du diagramme fourni ne sont pas vraiment parallèles comme elles devraient... sans doute à cause du fait que « par commodité de représentation, les échelles ne sont pas respectées »*) :



2) D'après le diagramme précédent, on constate que, pour $\text{pH} < 4,2$, le plomb métallique et l'eau sont dans des **domaines d'existence disjoints** : ils doivent donc réagir entre eux de manière quantitative, l'eau étant réduite et le plomb étant oxydé.

L'eau va être **réduite en dihydrogène** tant que du plomb métallique est présent. La forme stable du plomb au niveau de la droite en pointillés inférieure, pour $0 < \text{pH} < 4,2$ est l'ion Pb^{2+} : le plomb sera donc **oxydé en Pb^{2+}** . Les équations sont :



Le gésier des canards étant un milieu aqueux fortement acide, la réaction précédente se produit jusqu'à disparition totale du plomb métallique ingéré par l'animal. Ceci conduit à la libération d'ions Pb^{2+} , qui passent dans le sang de l'animal, ce qui provoque le saturnisme, comme expliqué dans le document.

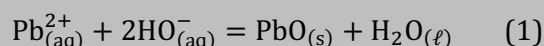
3) La solution initiale contient des ions $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$, c'est-à-dire du plomb au nombre d'oxydation +II. Les autres espèces du diagramme correspondant au plomb +II sont $\text{PbO}_{(\text{s})}$ et $\text{HPbO}_2^-_{(\text{aq})}$, ces trois espèces étant séparées par des frontières verticales.

Ces trois espèces sont stables dans l'eau à tout pH. Comme on ne fait qu'ajouter de la soude, aucune réaction d'oxydoréduction ne peut se produire.

Apparition du précipité :

Lorsqu'on ajoute la soude, le pH augmente. Quand il atteint la valeur 8,8, on atteint la frontière

d'existence de $\text{PbO}_{(s)}$. La précipitation peut donc commencer, selon :

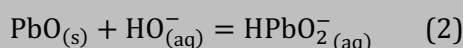


Tant qu'il reste des ions Pb^{2+} en concentration notable, la soude ajoutée est consommée par la réaction précédente pour produire de plus en plus de $\text{PbO}_{(s)}$, le pH reste voisin de la valeur 8,8, en augmentant très peu.

Lorsque les ions Pb^{2+} sont épuisés, la soude qu'on ajoute n'est plus consommée et le pH se remet à augmenter. On voit sur le diagramme qu'on se rapproche alors du domaine de stabilité de HPbO_2^- , ce qui signifie que $\text{PbO}_{(s)}$ se redissout alors en HPbO_2^- .

Redissolution du précipité :

La réaction est la suivante :



Le pH reste inférieur et voisin de la valeur 11,2 tant qu'il reste du précipité. Lorsque la dernière trace de précipité disparaît, on quitte son domaine d'existence, le pH peut alors augmenter au-delà de la valeur 11,2 et la solution est limpide, contenant quasiment uniquement des ions HPbO_2^- et un excès de soude.

Constantes d'équilibre :

Les réactions (1) et (2) mettant en jeu toutes les deux un solide ($\text{PbO}_{(s)}$) la loi de Guldberg et Waage ne leur est applicable qu'en présence de ce solide, c'est-à-dire dans son domaine d'existence.

Pour la réaction (1), il est judicieux de se placer juste à la frontière d'existence, à $\text{pH} = 8,8$, car on sait qu'en ce point, on a toujours $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (la première trace de précipité apparaît et l'ajout de soude n'a pas fait varier le volume). La valeur $\text{pH} = 8,8$ donne, en outre : $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} (c^\circ)^2 = \frac{10^{-14}}{10^{-8,8}} c^\circ = 10^{-5,2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Finalement :

$$K^\circ_1 = (Q_{1,eq}) = \frac{(c^\circ)^3}{[\text{Pb}^{2+}][\text{HO}^-]^2}$$

On trouve donc :

$$K^\circ_1 = 10^{+14,4} = 2,5 \cdot 10^{+14}$$

Pour la réaction (2), on procède de même en se plaçant à la frontière d'existence, à $\text{pH} = 11,2$. En effet, on sait qu'en ce point la quasi-totalité du plomb (+II) se trouve sous forme d'ions HPbO_2^- . Lorsque la dernière trace de précipité disparaît, le volume n'ayant pas changé, on a : $[\text{HPbO}_2^-] = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La valeur $\text{pH} = 11,2$ donne, en outre : $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} (c^\circ)^2 = \frac{10^{-14}}{10^{-11,2}} c^\circ = 10^{-2,8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Finalement :

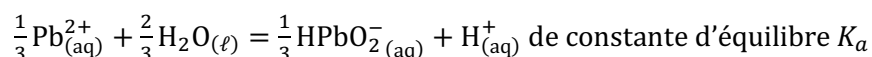
$$K^\circ_2 = (Q_{2,eq}) = \frac{[\text{HPbO}_2^-]}{[\text{HO}^-]}$$

On trouve donc :

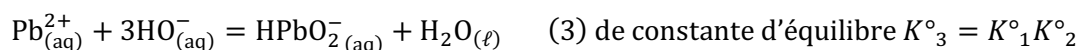
$$K^\circ_2 = 10^{-1,2} = 0,063$$

4) Par définition, la constante d'acidité K_a d'un couple acido-basique est la constante d'équilibre de la réaction de dissociation de l'acide dans l'eau en sa base conjuguée, **libérant $\text{H}^+_{(aq)}$ avec un nombre stœchiométrique de 1**.

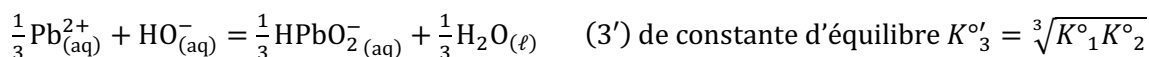
Pour ce couple, cette réaction s'écrit :



Or la question précédente a montré qu'on pouvait transformer Pb^{2+} en HPbO_2^- , en incorporant 2 HO^- pour donner PbO , puis un nouvel HO^- pour redissoudre PbO , c'est-à-dire qu'en additionnant les réactions (1) et (2) on obtient (3) :



Pour obtenir la réaction cherchée, il faut diviser les nombres stœchiométriques par 3 :



... et ajouter l'autoprotolyse de l'eau ($\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^- ; K_e$). On obtient finalement :

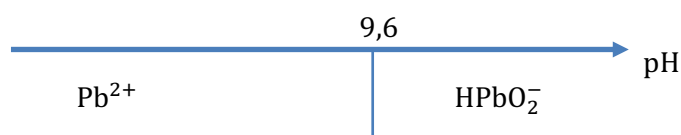
$$K_a = K_e \sqrt[3]{K^\circ_1 K^\circ_2} = 10^{-9,6}, \text{ d'où : } \text{p}K_a = -\log K_a = 9,6$$

On peut alors établir le **diagramme de prédominance du couple $\text{Pb}^{2+}/\text{HPbO}_2^-$** :

On sait que $K_a = \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \left(\frac{[\text{HPbO}_2^-]}{[\text{Pb}^{2+}]} \right)^{\frac{1}{3}}$, donc $\text{p}K_a = \text{pH} - \frac{1}{3} \log \frac{[\text{HPbO}_2^-]}{[\text{Pb}^{2+}]}$, soit :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \frac{1}{3} \log \frac{[\text{HPbO}_2^-]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

La frontière de prédominance se trouve pour $[\text{HPbO}_2^-]_{fr} = [\text{Pb}^{2+}]_{fr}$, soit $\text{pH}_{fr} = \text{p}K_a$, la base prédomine pour $[\text{HPbO}_2^-] > [\text{Pb}^{2+}]$, soit $\text{pH} > \text{p}K_a$. D'où le diagramme :



Remarque : Il est cohérent de trouver la frontière de prédominance de ce couple à l'intérieur du domaine d'existence de PbO , puisque le diagramme potentiel-pH montre qu'en-deçà de $\text{pH} = 8,8$, l'espèce stable du plomb (II) est Pb^{2+} , alors qu'au-delà de $\text{pH} = 11,2$, c'est HPbO_2^- .

5) La solubilité du plomb (II) est la concentration totale en espèces du plomb (II) dissoutes, c'est-à-dire :

$$s = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{HPbO}_2^-]$$

À l'équilibre, **en présence du précipité PbO** , on peut appliquer la relation de Guldberg et Waage aux réactions (1) et (2), ce qui permet d'exprimer les concentrations $[\text{Pb}^{2+}]$ et $[\text{HPbO}_2^-]$ en fonction de $[\text{HO}^-]$ et donc de $[\text{H}^+]$:

$$K^\circ_1 = (Q_{1,eq}) = \frac{(c^\circ)^3}{[\text{Pb}^{2+}][\text{HO}^-]^2} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Pb}^{2+}](c^\circ)K_e^2} \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{[\text{H}^+]^2}{K^\circ_1 K_e^2 (c^\circ)}$$

$$K^\circ_2 = (Q_{2,eq}) = \frac{[\text{HPbO}_2^-]}{[\text{HO}^-]} = \frac{[\text{HPbO}_2^-][\text{H}^+]}{K_e (c^\circ)^2} \Rightarrow [\text{HPbO}_2^-] = \frac{K_e K^\circ_2 (c^\circ)^2}{[\text{H}^+]}$$

Finalement :

$$s = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{HPbO}_2^-] = \frac{[\text{H}^+]^2}{K^\circ_1 K_e^2 (c^\circ)} + \frac{K_e K^\circ_2 (c^\circ)^2}{[\text{H}^+]}$$

Cette expression peut se simplifier lorsque le pH n'est pas voisin de 9,6, car l'une des deux concentrations de la somme précédente est alors négligeable devant l'autre.

Plus précisément :

- si $\frac{[\text{HPbO}_2^-]}{[\text{Pb}^{2+}]} < 0,1$, alors $\text{pH} < \text{p}K_a - \frac{1}{3} = 9,3$, on a :

$$s \approx [\text{Pb}^{2+}] \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{K^\circ_1 K_e^2 (c^\circ)}, \text{ soit } \log \frac{s}{c^\circ} = -\log(K^\circ_1 K_e^2) - 2\text{pH}$$

La solubilité chute lorsque le pH augmente, car Pb^{2+} précipite avec HO^- pour former $\text{PbO}_{(s)}$.

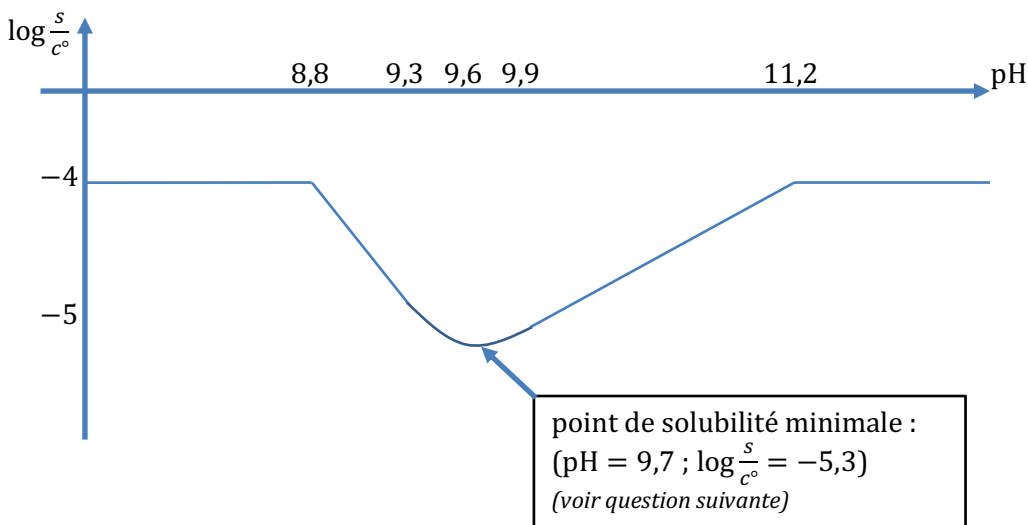
- si $\frac{[\text{HPbO}_2^-]}{[\text{Pb}^{2+}]} > 10$, alors $\text{pH} > \text{p}K_a + \frac{1}{3} = 9,9$, on a :

$$s \approx [\text{HPbO}_2^-] \approx \frac{K_e K_2 (c^\circ)^2}{[\text{H}^+]}, \text{ soit } \log \frac{s}{c^\circ} = \log(K_e K_2) + \text{pH}$$

La solubilité augmente de nouveau avec le pH, c'est la redissolution du précipité en HPbO_2^- .

En dehors du domaine d'existence de $\text{PbO}_{(s)}$, la solution est limpide et la solubilité est égale à $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, qui est la concentration apportée d'ions Pb^{2+} , se retrouvant sous forme d'ions HPbO_2^- après redissolution, soit $\log \frac{s}{c^\circ} = -4$.

On dispose maintenant de toutes les informations pour tracer correctement l'allure de la courbe $\log \frac{s}{c^\circ} = f(\text{pH})$:



6) D'après la question précédente, la solubilité passe par un minimum pour $9,3 < \text{pH} < 9,9$. Pour préciser les coordonnées de ce minimum, on dérive la fonction $s = f([\text{H}^+])$ et on cherche le point d'annulation de cette dérivée :

$$s = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_e^2 (c^\circ)} + \frac{K_e K_2 (c^\circ)^2}{[\text{H}^+]}$$

Donc :

$$\frac{ds}{d[\text{H}^+]} = \frac{2[\text{H}^+]}{K_1 K_e^2 (c^\circ)} - \frac{K_e K_2 (c^\circ)^2}{[\text{H}^+]^2}$$

Recherche de l'extremum :

$$\frac{ds}{d[\text{H}^+]} = 0 \Leftrightarrow \frac{2[\text{H}^+]}{K_1 K_e^2 (c^\circ)} = \frac{K_e K_2 (c^\circ)^2}{[\text{H}^+]^2} \Leftrightarrow \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} = K_e \sqrt{\frac{K_1 K_2}{2}}$$

La solubilité est donc minimale pour $[\text{H}^+] = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit $\text{pH} = 9,7$.

On peut alors calculer la solubilité minimale en ce point :

$$s_{\min} = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{ soit } \log \frac{s_{\min}}{c^\circ} = -5,3$$

En multipliant s_{\min} par la masse molaire du plomb $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, on en déduit la solubilité minimale *massique* en élément plomb :

$$s_{m,\min} = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

Selon l'énoncé, la teneur massique en plomb ne doit pas dépasser $10^{-5} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau potable, selon la législation française. Ainsi, même en se plaçant au pH optimal de 9,7, la teneur en plomb en solution,

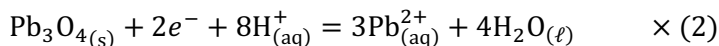
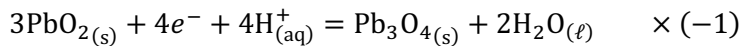
que l'on vient de calculer, est près de 100 fois supérieure à cette norme de potabilité !

Un traitement à la soude n'est donc pas suffisant pour rendre potable une eau contaminée au plomb.

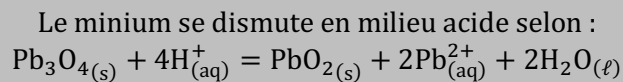
7) Dans le minium, de formule Pb_3O_4 , le plomb est au nombre d'oxydation moyen de $+\frac{8}{3}$ (cela signifie qu'il existe plusieurs degrés d'oxydation différents du plomb qui cohabitent dans ce solide ionique).

Or en milieu acide ($pH < 7$), on constate sur le diagramme potentiel-pH que Pb_3O_4 n'existe pas, ni aucune autre espèce qui aurait le même n.o. moyen de $+\frac{8}{3}$. Cela signifie que Pb_3O_4 doit se **dismuter** en l'espèce stable de n.o. immédiatement supérieur, qui est PbO_2 (n.o. = +IV) et l'espèce stable de n.o. immédiatement inférieur, qui est Pb^{2+} (n.o. = +II).

Équation de cette dismutation :



On peut simplifier l'équation en divisant tous les nombres stœchiométriques par 3, et on conclut :



Ainsi, le minium se transforme en ions Pb^{2+} dans le gésier des canards, ce qui conduit au saturnisme, de la même façon que lors de l'ingestion de la grenaille de plomb.

II) Le béton

A) Prise d'un béton

1) On calcule les quantités de matière apportées des réactifs :

- ciment $Ca_3SiO_5(s)$:

$$\text{masse molaire : } M_1 = 3M(Ca) + M(Si) + 5M(O) = 228 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{quantité apportée : } n_1 = \frac{m_1}{M_1} = 1,00 \text{ mol}$$

- eau :

$$\text{masse molaire : } M_2 = 2M(H) + M(O) = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{quantité apportée : } n_2 = \frac{m_2}{M_2} = 5,00 \text{ mol}$$

On divise alors ces quantités par les nombres stœchiométriques correspondants et on constate que :

$$\frac{n_1}{2} = 0,50 \text{ mol} < \frac{n_2}{6} = 0,83 \text{ mol}$$

Conclusion :

Le réactif limitant est le ciment ($Ca_3SiO_5(s)$).

L'énoncé précise que la réaction est totale, l'avancement final est donc égal à l'avancement maximal :

$$\xi_f = \xi_{max} = \frac{n_1}{2} = 0,50 \text{ mol}$$

On peut alors rassembler toutes les quantités finales dans un tableau d'avancement :

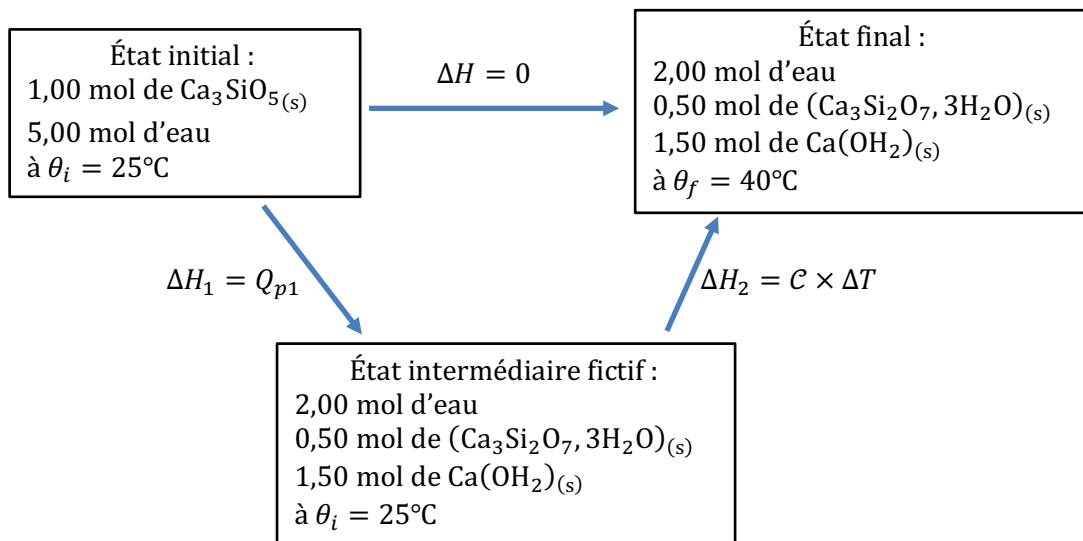
	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5(s)$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$(\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O})_{(s)}$	$\text{Ca}(\text{OH}_2)_{(s)}$
quantités apportées	$n_1 = 1,00 \text{ mol}$	$n_2 = 5,00 \text{ mol}$	0	0
quantités finales	$n_1 - 2\xi_f = 0$	$n_2 - 6\xi_f = 2,00 \text{ mol}$	$\xi_f = 0,50 \text{ mol}$	$3\xi_f = 1,50 \text{ mol}$

2) Le système est en évolution isobare et le seul travail échangé est celui des forces pressantes. Dans ces conditions, le transfert thermique est égal à la variation d'enthalpie : $\Delta H = Q_p$. Comme, de plus, la transformation dans un calorimètre est adiabatique, $Q_p = 0$, on en déduit :

La transformation de prise du ciment dans le calorimètre est **isenthalpique** : $\Delta H = 0$.

L'énoncé demande la quantité de chaleur Q_{p1} que libérerait la réaction (1) si elle avait lieu à 25°C. Or la transformation étant adiabatique, cette chaleur ne peut « sortir » du système et sert intégralement à élever la température du système de $\Delta T = (40 - 25)^\circ\text{C} = 15^\circ\text{C}$. En d'autres termes, cela revient à décomposer la transformation en :

- une transformation **isotherme** où la réaction libérerait Q_{p1} et où on obtiendrait le système décrit dans la question 1 (2,00 mol d'eau ; 0,50 mol de $(\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O})_{(s)}$ et 1,50 mol de $\text{Ca}(\text{OH}_2)_{(s)}$ à 25°C. Dans cette étape : $\Delta H_1 = Q_{p1}$;
- une transformation consistant à l'élévation de température du système précédent jusqu'à la température finale. On sait calculer la variation d'enthalpie d'un système de composition fixe à pression constante lors d'un changement de température grâce à la capacité thermique du système (supposée indépendante de la température) : $\Delta H_2 = C \times \Delta T$.



L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut faire le bilan :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

soit :

$$0 = Q_{p1} + C \times \Delta T$$

$$Q_{p1} = -C \times \Delta T$$

Il reste à calculer la capacité thermique du système. L'énoncé fournit les capacités thermiques molaires des constituants du système et on néglige la capacité thermique du calorimètre ; on trouve donc :

$$C = (2,00 \text{ mol}) \times C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}) + (0,50 \text{ mol}) \times C_{p,m}((\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O})_{(s)}) + (1,50 \text{ mol}) \times C_{p,m}(\text{Ca}(\text{OH}_2)_{(s)}) = 440 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

On peut alors calculer :

$$Q_{p1} = -C \times \Delta T = -6,6 \text{ kJ}$$

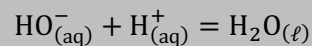
La valeur négative signifie que la chaleur est bien libérée par la réaction. Celle-ci est **exothermique**.

La prise du ciment étudiée libère 6,6 kJ à 25°C.

B) Basicité d'un béton

3) Après ruissellement sur le béton, l'eau a dissous de l'hydroxyde de calcium. Elle contient donc des ions $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$.

En plaçant un volume V_0 de cette solution dans un becher et en titrant par une solution d'acide chlorhydrique (contenant $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$) apportée avec une burette, il se produit la **réaction support de titrage** suivante :



Cette réaction est l'inverse de l'autoprotolyse de l'eau, sa constante d'équilibre vaut donc :

$$K^\circ = \frac{1}{K_e} = 10^{+14}$$

Remarques : Le titrage de $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$ par $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ (ou de $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ par $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$) est le titrage le plus élémentaire qui soit. Il faut reconnaître cette réaction support de titrage au premier coup d'œil, connaître sa constante d'équilibre $K^\circ = 10^{+14} \gg 1$ et savoir que cette réaction est quasi-instantanée.

On aurait pu aussi envisager *a priori* une réaction entre Ca^{2+} et Cl^- , conduisant à un précipité ou à un complexe... mais si une telle réaction se produisait, l'énoncé aurait fourni des indications (apparition d'un trouble, changement de couleur, donnée d'un produit de solubilité ou d'une constante de formation de complexe...).

4) La courbe $\sigma = f(V)$ révèle deux portions de droites. **L'intersection entre ces deux portions** donne le volume de fin de la réaction support de titrage, ce qui permet d'approcher au mieux le **volume équivalent** à la valeur : $V_E = 1,00 \text{ mL}$.

L'équivalence est le point où on a apporté les réactifs titrant et titré en quantités stœchiométriques. Si on note C_0 la concentration de la solution étudiée en ions HO^- , alors on en déduit la relation :

$$C_0 V_0 = c V_E$$

En conclusion, on déduit de ce titrage que la solution ayant ruisselé sur le béton possède une concentration en ions HO^- égale à :

$$C_0 = \frac{c V_E}{V_0} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut alors calculer le pH de cette solution :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right) = -\log\left(\frac{K_e}{C_0} c^\circ\right) = 14 + \log(5,0 \cdot 10^{-3}) = 11,7$$

La solution prélevée à la surface du béton a un pH de 11,7.

5) La conductivité d'une solution est la somme des conductivités dues à chaque ion A_i qu'elle contient, selon la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_{\text{ions } i} \Lambda_i^\circ \cdot [A_i]$$

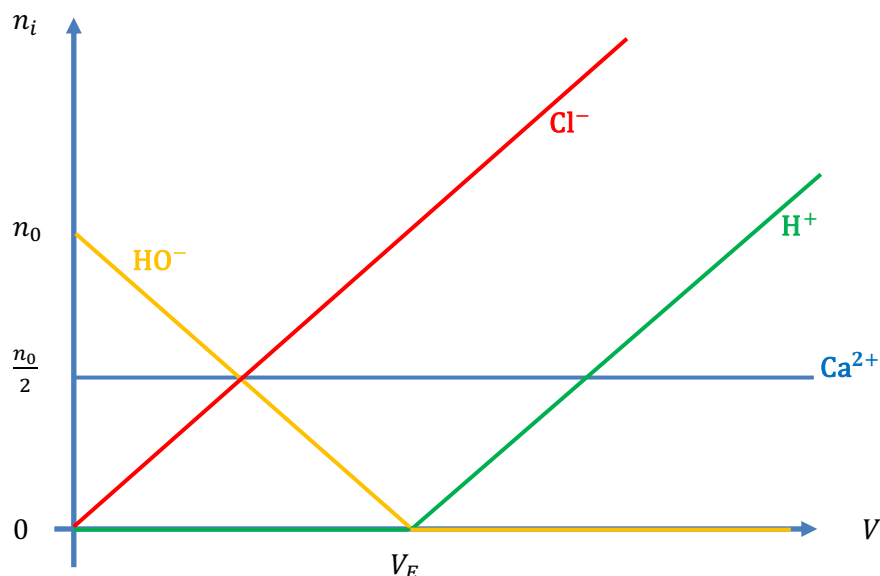
Avant l'équivalence, les ions HO^- sont consommés par la réaction support de titrage et leur quantité baisse progressivement : ils réagissent en effet quantitativement avec les ions H^+ que l'on apporte.

Lorsqu'il n'y a plus d'ions HO^- , donc à partir de $V = V_E$, les ions H^+ s'accumulent.

Les ions Cl^- contenus dans le titrant sont spectateurs : ils s'accumulent au fur et à mesure qu'on les apporte.

Quant aux ions Ca^{2+} , ils sont également spectateurs. Ils sont présents dans la solution initiale et leur quantité reste constante.

On peut représenter graphiquement ces évolutions des quantités de matière des ions :



Ainsi, pour $V < V_E$, le titrage revient à remplacer des ions HO^- par des ions Cl^- . Or les données montrent que $\Lambda^\circ_{\text{Cl}^-} < \Lambda^\circ_{\text{HO}^-}$, c'est-à-dire que les ions Cl^- conduisent moins bien le courant que les ions HO^- , d'où la **baisse de conductivité** observée.

Pour $V > V_E$, les ions H^+ et Cl^- s'accumulent, d'où la **hausse de la conductivité**.

Par ailleurs, on remarque que le volume V de titrant versé reste très faible devant le volume initial V_0 . Le volume dans le becher reste donc quasi-constant $V_{\text{tot}} \approx V_0$. Les concentrations des ions dans le becher évoluent donc comme les quantités de matière, c'est-à-dire de manière affine. D'où les portions de droite observées pour la courbe $\sigma = f(V)$.

6) On met en équation les remarques précédentes en appliquant la loi de Kohlrausch.

Pour $V < V_E$, on a : $[\text{HO}^-] = \frac{n_0 - cV}{V_0}$, $[\text{Cl}^-] = \frac{cV}{V_0}$ et $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{n_0}{2V_0}$, donc :

$$\begin{aligned} \sigma &= \Lambda^\circ_{\text{HO}^-} \left(\frac{n_0 - cV}{V_0} \right) + \Lambda^\circ_{\text{Cl}^-} \left(\frac{cV}{V_0} \right) + \Lambda^\circ_{\text{Ca}^{2+}} \left(\frac{n_0}{2V_0} \right) \\ &= \left(\Lambda^\circ_{\text{HO}^-} + \frac{\Lambda^\circ_{\text{Ca}^{2+}}}{2} \right) \left(\frac{n_0}{V_0} \right) + \frac{c}{V_0} (\Lambda^\circ_{\text{Cl}^-} - \Lambda^\circ_{\text{HO}^-}) \cdot V \end{aligned}$$

Pour $V > V_E$, on a : $[\text{H}^+] = \frac{c(V - V_E)}{V_0} = \frac{cV - n_0}{V_0}$, $[\text{Cl}^-] = \frac{cV}{V_0}$ et $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{n_0}{2V_0}$, donc :

$$\begin{aligned} \sigma &= \Lambda^\circ_{\text{H}^+} \left(\frac{cV - n_0}{V_0} \right) + \Lambda^\circ_{\text{Cl}^-} \left(\frac{cV}{V_0} \right) + \Lambda^\circ_{\text{Ca}^{2+}} \left(\frac{n_0}{2V_0} \right) \\ &= \left(\frac{\Lambda^\circ_{\text{Ca}^{2+}}}{2} - \Lambda^\circ_{\text{H}^+} \right) \left(\frac{n_0}{V_0} \right) + \frac{c}{V_0} (\Lambda^\circ_{\text{Cl}^-} + \Lambda^\circ_{\text{H}^+}) \cdot V \end{aligned}$$

Par conséquent, les pentes des portions $\sigma = f(V)$ sont :

- pour $V < V_E$: $p_1 = \frac{c}{V_0} (\Lambda^\circ_{\text{Cl}^-} - \Lambda^\circ_{\text{HO}^-})$;

- pour $V > V_E$: $p_2 = \frac{c}{V_0} (\Lambda^\circ_{\text{Cl}^-} + \Lambda^\circ_{\text{H}^+})$.

Finalement, on trouve le rapport des pentes des deux droites après/avant l'équivalence :

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Lambda^\circ_{\text{Cl}^-} + \Lambda^\circ_{\text{H}^+}}{\Lambda^\circ_{\text{Cl}^-} - \Lambda^\circ_{\text{HO}^-}} = -3,5$$

On peut mesurer les pentes sur le graphique fourni et faire le rapport ; on trouve :

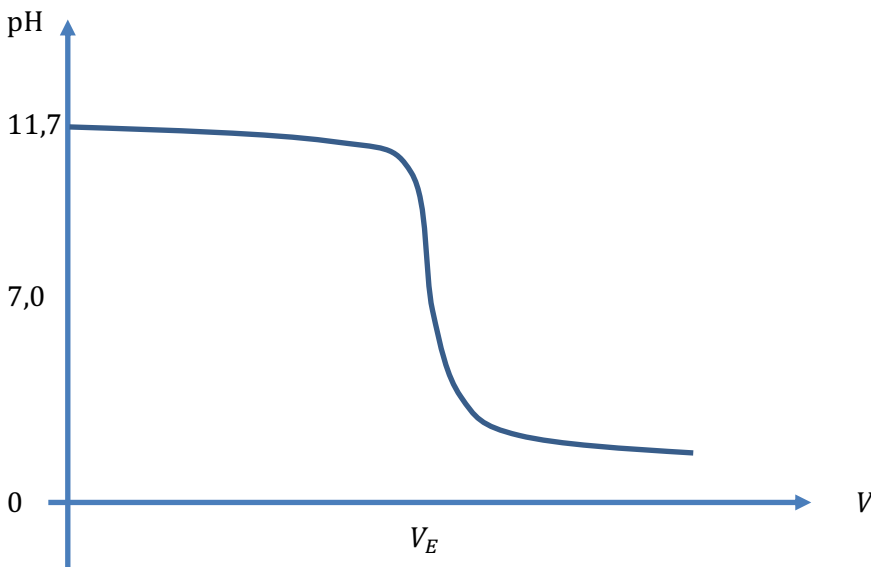
$$\frac{p_{2,lue}}{p_{1,lue}} \approx \frac{+8,1}{-2,4} \approx -3,4$$

... ce qui est bien quasiment la valeur attendue.

7) Pour mesurer le pH d'une solution, il faut utiliser un pH-mètre, qui est un voltmètre relié à deux électrodes plongeant dans la solution :

- une **électrode de verre**, caractérisée par une fine membrane de verre en forme de globe à son extrémité, qui a la propriété de se polariser selon le pH ;
- une **électrode potentiométrique de référence** (par exemple l'électrode au calomel saturée en KCl).

La courbe $\text{pH} = f(V)$ que l'on aurait obtenue aurait alors eu l'allure suivante :



Justification :

- pour $V < V_E$, le pH baisse lentement car, tant qu'il reste des ions HO^- , le milieu reste fortement basique ;
- à l'équivalence, les ions HO^- sont brusquement épuisés. Leur concentration change d'ordre de grandeur en tendant vers zéro, alors que les ions H^+ vont commencer à s'accumuler, rendant le milieu acide, d'où le saut de pH observé ;
- pour $V > V_E$, le pH baisse de nouveau lentement, au fur et à mesure que les ions H^+ s'accumulent, leur concentration augmentant mais sans changer d'ordre de grandeur.

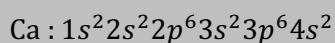
Pour une exploitation précise de la courbe précédente, permettant d'approcher V_E avec une grande précision, il faudrait relever beaucoup de valeurs de pH au voisinage du saut, puis lisser la courbe et la dériver avec un ordinateur, pour trouver le minimum de cette dérivée.

Mais étant donnée la faible valeur de V_E (1,0 mL), le fait que les burettes usuelles aient des graduations séparées de 0,1 mL et une précision de l'ordre de $\pm 0,1$ mL, il est impossible de prendre suffisamment de points avec précision dans cette zone. On obtiendrait au mieux V_E avec une incertitude de $\pm 0,1$ mL, ce qui représente une erreur relative de 10% !

Pour améliorer ce titrage, on pourrait utiliser une solution titrante beaucoup plus diluée, par exemple 20 fois plus diluée. Ainsi, le saut de pH se produirait pour une descente de burette bien plus importante, par exemple de l'ordre de 20 mL. Une incertitude de $\pm 0,1$ mL ne représenterait alors que 0,5%, ce qui serait beaucoup plus satisfaisant.

C) Carbonatation d'un béton

8) Le numéro atomique du calcium est $Z = 20$. Un atome neutre a donc 20 électrons, placés selon la règle de Klechkowski :



Cette configuration électronique se termine par $4s^2$: le calcium est donc situé dans la 2^{ème} colonne du bloc s, soit la **2^{ème} colonne du tableau périodique**. Le nombre quantique principal le plus élevé est $n_{max} = 4$, le calcium est donc dans la **4^{ème} période** de la classification.

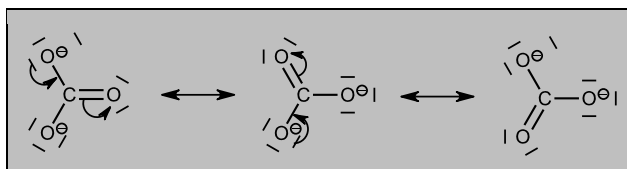
Comme l'électronégativité augmente de gauche à droite dans une ligne et de bas en haut dans une colonne, on en déduit que **le calcium est un élément parmi les moins électronégatifs** du tableau périodique, d'où sa tendance à **perdre des électrons** lorsqu'il se combine à d'autres éléments.

De plus, le calcium possède **2 électrons de valence**, ceux de l'OA 4s (de nombre quantique principal le plus élevé $n_{max} = 4$, toutes les autres OA étant remplies).

En conclusion :

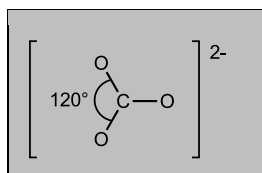
Le calcium perd facilement ses deux électrons de valence pour donner l'ion Ca^{2+} .

9) Formules de Lewis de l'ion carbonate CO_3^{2-} :

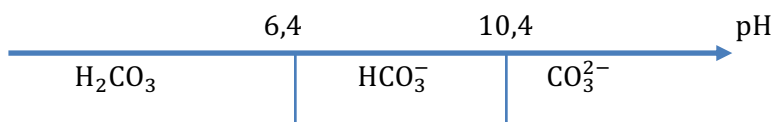


Ces trois formules mésomères équivalentes sont nécessaires pour rendre compte de l'égalité stricte des longueurs de liaison.

Géométrie : le type VSEPR est AX_3E_0 ; les trois liaisons étant équivalentes, la géométrie est le **triangle équilatéral**, avec des angles OCO mesurant tous exactement 120° :

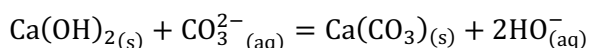


10) Les pK_a des différents couples acido-basiques sont donnés en fin d'énoncé ; on peut en déduire le diagramme de prédominance :

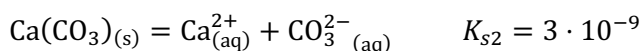


Lorsque le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau, il s'hydrate selon $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$. Or l'analyse réalisée dans la partie B a montré que l'eau de surface du béton avait un pH de 11,7 ; d'après le diagramme de prédominance ci-dessus, **la forme acido-basique largement prédominante à ce pH est l'ion carbonate CO_3^{2-}** (la transformation acido-basique qui a lieu se modélise par la réaction : $\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{HO}^- = \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$).

11) La carbonatation du béton est le remplacement des ions HO^- de l'hydroxyde de calcium par des ions carbonate, ce que l'on peut symboliser par l'équation :



Cette réaction est la **différence** des deux réactions de dissolution suivantes :



Par conséquent, la réaction de carbonatation a pour constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{K_{s1}}{K_{s2}} = 1,7 \cdot 10^{+3} \gg 1$$

Cette valeur élevée de K° traduit une réaction thermodynamiquement favorisée.

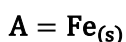
D) Corrosion d'un béton armé

12) On détermine le nombre d'oxydation du fer dans chacune des espèces (sachant que le n.o. de l'oxygène est $-II$, que le n.o. de l'hydrogène est $+I$ et que la somme des n.o. est égale à la charge de l'espèce) et on les rassemble dans un tableau :

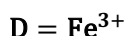
n.o.	pH
+III	$\text{Fe}^{3+} / \text{FeOOH}_{(s)}$
$+\frac{8}{3}$ (n.o. moyen)	$\text{Fe}_3\text{O}_4_{(s)}$
+II	Fe^{2+}
0	$\text{Fe}_{(s)}$

Remarque : Dans Fe_3O_4 , le fer est au nombre d'oxydation *moyen* de $+\frac{8}{3}$. Cela signifie qu'il existe plusieurs degrés d'oxydation différents du fer qui cohabitent dans ce solide ionique (deux ions Fe^{3+} et un ion Fe^{2+} pour quatre ions O^{2-}).

La partie inférieure du diagramme est le domaine de stabilité de l'espèce de n.o. le plus faible, c'est-à-dire le fer métallique :



Le haut du diagramme contient les deux espèces de n.o. le plus élevé, à savoir Fe^{3+} et FeOOH . Ils occupent des domaines séparés d'une **frontière verticale**, car le fer y est au **même nombre d'oxydation** de $+III$. Ils forment un couple acido-basique, dont on peut montrer que l'acide (donneur de H^+) est Fe^{3+} et la base est FeOOH , en écrivant l'équation : $\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH} + 3\text{H}^+$. Fe^{3+} est donc stable aux bas pH et FeOOH aux pH plus élevés. Ainsi, on attribue les domaines :



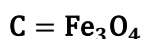
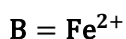
Il reste à attribuer les domaines de stabilité des espèces de n.o. intermédiaires.

On peut le faire :

- soit en remarquant qu'au niveau de la frontière entre B et C, c'est C qui est au-dessus, donc qui correspond au n.o. le plus élevé, c'est donc Fe_3O_4 ; et B est Fe^{2+} ;

- soit en constatant que les frontières entre A et B d'une part, entre B et D d'autre part, sont **horizontales** ; cela traduit des couples redox **n'échangeant pas de H^+** dans leur demi-équation électronique. B ne peut être alors que Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$ et $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$).

Finalement :

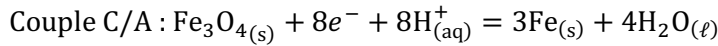


13) Les frontières entre A et C et entre C et E séparent des espèces solides, qui n'existent que dans leurs domaines respectifs. Elles indiquent, pour chaque valeur de pH, l'unique valeur de potentiel où les deux solides de part et d'autre de la frontière peuvent coexister.

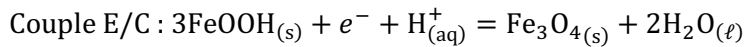
Ce sont des frontières d'existence.

L'application de la formule de Nernst pour chacun des deux couples impliquent la présence des deux

solides, donc donne directement l'équation de la frontière :



$$E_{\text{frC/A}} = E^\circ_{\text{C/A}} + \frac{e^\circ}{8} \log \left(\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)^8 \right) = E^\circ_{\text{C/A}} - e^\circ \cdot \text{pH}$$



$$E_{\text{frE/C}} = E^\circ_{\text{E/C}} + e^\circ \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right) = E^\circ_{\text{E/C}} - e^\circ \cdot \text{pH}$$

Ces deux frontières possèdent la même pente ($-e^\circ = -0,06 \frac{\text{V}}{\text{upH}}$) : elles sont donc parallèles.

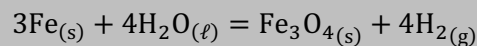
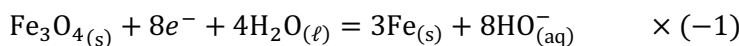
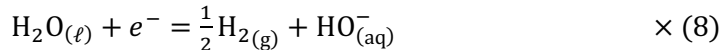
14) Les frontières en pointillés délimitent le **domaine de stabilité de l'eau** :

- la frontière inférieure est la limite de stabilité en réduction, correspondant au couple $\text{H}_2\text{O}(\ell)/\text{H}_2(\text{g})$;

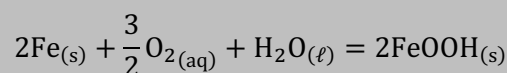
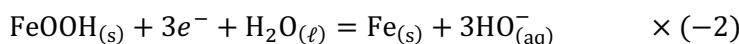
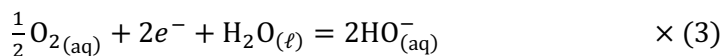
- la frontière supérieure est la limite de stabilité en oxydation, correspondant au couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$.

On constate que le fer métallique et l'eau sont dans des **domaines d'existence disjoints** : ils doivent donc réagir entre eux de manière quantitative, l'eau étant réduite et le fer étant oxydé.

L'eau va être **réduite en dihydrogène** tant que du fer métallique est présent. La forme stable du fer au niveau de la droite en pointillés inférieure en milieu basique est $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$: le fer sera donc **oxydé en** $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$. Les équations (équilibrées avec HO^- puisqu'on cherche à écrire l'équation d'une réaction en milieu basique) sont :



En présence de dioxygène, le potentiel d'équilibre se situe au niveau de la droite en pointillés supérieure, donc dans le domaine de stabilité de $\text{FeOOH}(\text{s})$. Le fer est donc oxydé en $\text{FeOOH}(\text{s})$ par le dioxygène :



15) Les réactions écrites à la question précédente devraient conduire à la disparition totale des armatures en fer ! Cependant, ces réactions sont quasiment **bloquées cinétiquement**. La surface du fer est en effet protégée de l'eau et de l'oxygène par le béton sain et par les solides $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ et $\text{FeOOH}(\text{s})$ qui se forment en cas de début de corrosion.