

## Chimie. Sujet 1. Mines Ponts. PSI 2016

### A. Prise d'un béton

1. L'eau a une masse molaire  $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ . Le ciment  $[\text{Ca}_3\text{SiO}_5]_{(s)}$  a une masse molaire  $M = 3 \times 40 + 28 + 5 \times 16 = 228 \text{ g.mol}^{-1}$ , c'est à dire respectivement 5,0 moles et 1 mole. On dresse alors un tableau d'avancement qui montre que **le ciment est le réactif limitant** avec  $\xi_{max} = 0,50 \text{ mol}$ .

$2[\text{Ca}_3\text{SiO}_5]_{(s)}$	$+ 6\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$= [\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}]_{(s)}$	$+ 3\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$
1,0	5,0	0	0
$1,0 - 2\xi$	$5,0 - 6\xi$	$\xi$	$3\xi$
0	2,0	0,50	1,5

2. Pour le système isolé et une transformation supposée isobare,  $\Delta H = 0$ . On décompose l'évolution en deux étapes :

- réaction chimique :  $\Delta H_1 = \xi_{max} \Delta_r H^\circ$  ;
- élévation de température pour les espèces présentes en fin de réaction :

$$\Delta H_2 = [4\xi_{max} C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \xi_{max} C_{p,m}^\circ([\text{Ca}_3 \dots, 3\text{H}_2\text{O}]) + 3\xi_{max} C_{p,m}^\circ(\text{Ca}(\text{OH})_2)] \Delta \theta$$

L'évolution adiabatique impose  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$  et donc :

$$\Delta_r H^\circ = - [4C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + C_{p,m}^\circ([\text{Ca}_3 \dots, 3\text{H}_2\text{O}]) + 3C_{p,m}^\circ(\text{Ca}(\text{OH})_2)] \Delta \theta$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^\circ = - [4 \times 75 + 340 + 3 \times 80] \times 15 \Rightarrow \boxed{\Delta_r H^\circ = -13,2 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

### B. Basicité d'un béton.

3. Réaction de titrage :  $\boxed{\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}}$ , constante de réaction

$$\boxed{K = \frac{1}{K_e} = 10^{14}}.$$

4. À l'équivalence, les ions hydroxyde initialement présents ont entièrement réagi avec les ions oxonium versés, ce qui s'écrit avec  $V_E$  le volume versé à l'équivalence :

$$C_{\text{HO}^-} \times V_0 = cV_E \Leftrightarrow C_{\text{HO}^-} = \frac{cV_E}{V_0}$$

$$\text{A.N. : } C_{\text{HO}^-} = \frac{0,50 \times 1}{100} \Rightarrow \boxed{C_{\text{HO}^-} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}.$$

On en déduit alors la concentration des ions oxonium puis le pH de la solution prélevée à la surface du béton :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{5,0 \times 10^{-3}} = \frac{2 \times 10^{-14}}{10^{-2}} = 2 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

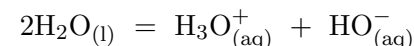
$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log(2 \times 10^{-12}) = -[\log(2) - 12] = -\left[\frac{\ln(2)}{\ln(10)} - 12\right] \\ &= -[0,7/2,3 - 12] = -[0,3 - 12] \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 11,7} \end{aligned}$$

5. Avant l'équivalence, les ions oxonium ajoutés réagissent en totalité avec les ions hydroxyde ; au bilan, on observe une diminution de la concentration en ions hydroxyde et une augmentation de la concentration en ion chlorure (ajouté avec la solution titrante). La conductivité ionique molaire de l'ion hydroxyde étant supérieure à celle de l'ion chlorure, on observe une diminution de la conductivité.

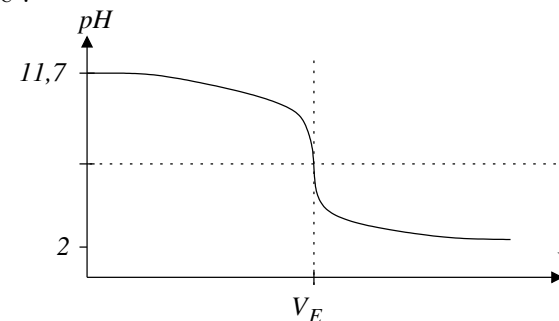
Après l'équivalence, les ions oxonium et les ions chlorure s'accumulent en solution ce qui contribue à faire croître la conductivité.

Remarque : comme  $V_E \ll V_0$ , on peut négliger l'effet de dilution et les évolutions de la conductivité en fonction du volume versé sont représentées par des portions de droite.

6. Au point d'équivalence, la solution est de l'eau pure et la réaction de contrôle s'écrit :



À l'équivalence, on a donc  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ , ce qui impose  $\boxed{\text{pH}_E = 7}$ . Allure de la courbe :



### C. Carbonatation d'un béton.

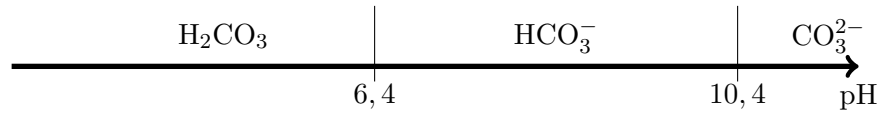
7. Règles de remplissage :

- **règle de Klechkowski** : on remplit les couches à  $n + l$  croissants et à  $n + l$  fixé on remplit à  $n$  croissants ;
- **règle de Pauli** : on ne place pas plus de deux électrons de spins opposés par case quantique ;

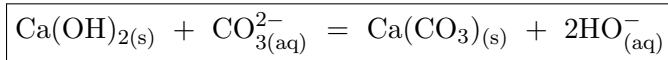
— **règle de Hund** : au sein d'une sous-couche, on dispose un maximum d'électrons célibataires de spins parallèles.

Configuration électronique :  $\boxed{\text{Ca} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2}$ . En perdant deux électrons, le calcium forme l'ion calcium  $\text{Ca}^{2+}$  qui possède la **structure électronique du gaz rare le plus proche** (ici l'argon).

8. Pour un couple acide/base, d'après  $pH = pK_a + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$ , la frontière, associée à l'équipartition, se situe pour  $pH = pK_a$ ; l'acide  $A$  domine pour  $pH < pK_a$ , la base domine pour  $pH > pK_a$ .



9. La carbonation du béton est associée à la réaction suivante :

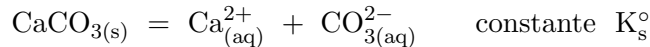


Constante de réaction  $K^\circ = \frac{[\text{HO}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}$

$$K^\circ = \frac{K_s(\text{Ca(OH)}_2)}{K_s(\text{CaCO}_3)} = \frac{5 \times 10^{-6}}{3 \times 10^{-9}} = \frac{5}{3} \times 10^3 \Rightarrow \boxed{K^\circ = 1,7 \times 10^3 \gg 1}$$

La réaction est donc favorisée d'un point de vue thermodynamique.

10. Le produit de solubilité est associé à la réaction :



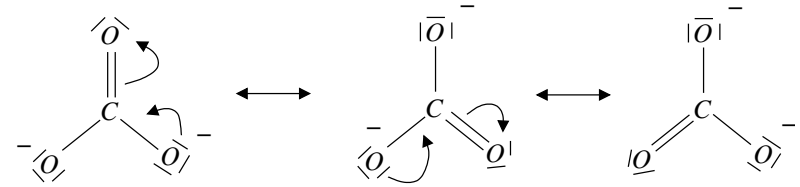
Pour cette réaction :  $\Delta_r H^\circ = -543 - 677 + 1207 = -13 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . En supposant l'enthalpie standard de réaction indépendante de la température, la loi de Van't Hoff conduit à :

$$\frac{d \ln(K_s^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \boxed{\ln(K_s^\circ) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + cste}$$

La réaction étant exothermique, le produit de solubilité est une fonction décroissante de la température, **la calcite est donc plus soluble à froid**.

11. On fait barboter un gaz dans de « l'eau de chaux », soit de l'hydroxyde de calcium à la limite de saturation ; si  $\text{CO}_2(\text{g})$  est présent, l'eau de chaux se trouble : il y a formation de  $\text{CaCO}_{3(s)}$  ce qui permet donc de détecter la présence de  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

12. Pour l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ , il y a  $4 + 3 \times 6 + 2 = 24$  électrons à répartir, c'est à dire 12 doublets, pour le schéma de Lewis, on peut proposer :



De part l'existence de formes mésomères la molécule est symétrique et les barycentres des charges positives et négatives sont confondus. **Cet ion ne possède pas de moment dipolaire**.

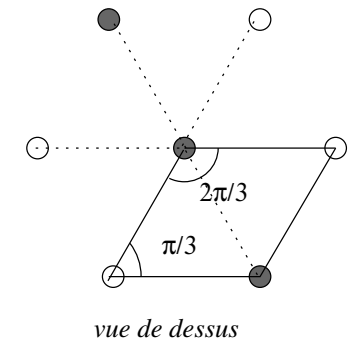
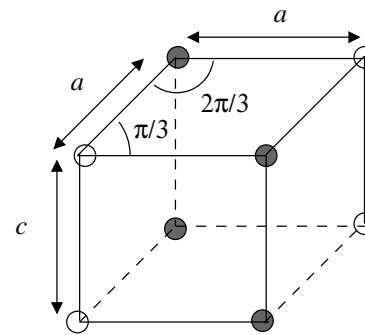
13. La calcite a une masse molaire de  $100 \text{ g.mol}^{-1}$ , c'est à dire pour la masse d'une entité calcite :  $m_{\text{CaCO}_3} = \frac{0,10}{6 \times 10^{23}} = \frac{1}{6} \times 10^{-24} \text{ kg}$ . Une simple règle de trois permet alors d'en déduire le volume formulaire :

$$v = \frac{(1/6) \times 10^{-24}}{2,7 \times 10^3} = \frac{10^{-27}}{6 \times 2,7} = \frac{10^{-27}}{16} \Rightarrow \boxed{v \simeq 6 \times 10^{-29} \text{ m}^{-3}}$$

14. Le volume de la maille représentée vaut :

$$V_{\text{maille}} = a^2 \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \times c = (3,6 \times 10^{-10})^2 \times (4,9 \times 10^{-10}) \times \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$V_{\text{maille}} = \frac{3,6^2 \times 4,9 \times 7}{8} \times 10^{-30} \text{ m}^{-3} \simeq 5 \times 10^{-29} \text{ m}^{-3}$$



Au sein de cette maille, les entités représentées par des disques pleins doivent être comptées pour  $1/6$  ( $1/3 \times 1/2$ ), les entités représentées par des cercles pour  $1/12$ , et donc au total pour le contenu propre :

$$\text{contenu propre} = \frac{1}{6} \times 4 + \frac{1}{12} \times 4 = 1$$

Il y a donc une entité par maille et le volume précédemment calculé est le volume formulaire :  $\boxed{v' \simeq 5 \times 10^{-29} \text{ m}^{-3}}$ .

La transformation en calcite caractérisée par un volume formulaire plus important est associée à **une dilatation du béton**. Cela dit, il semble délicat

sans calculatrice et dans le temps imparti d'évaluer précisément numérique cette différence assez modeste de l'ordre de 20%.

#### D. Corrosion d'un béton armé.

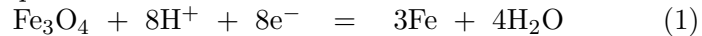
15. Les nombres d'oxydation du fer dans les entités sont :

entité	Fe	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	FeOOH	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
n.o.	0	+II	+III	+III	+8/3
domaine	A	B	D	E	C

Pour l'entité Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, il y a en fait des éléments fer au degré d'oxydation +II et d'autres au degré d'oxydation +III.

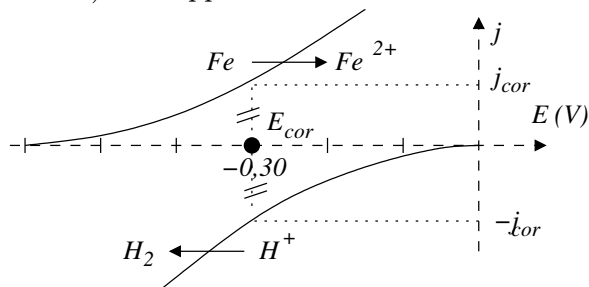
16. Cf. tableau ci-dessus. Les domaines d'existence ou de prédominance des entités contenant le fer à des degrés d'oxydation plus élevés sont situés dans des domaines de potentiels plus élevés. Une frontière verticale sépare deux entités pour lequel le fer est au même degré d'oxydation. À degré d'oxydation fixé, les oxydes et les hydroxydes sont présents à des *pH* plus basiques.

17. En milieu basique, le fer n'a pas de domaine commun avec l'eau, il va s'oxyder en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui a, lui, un domaine commun avec l'eau. Les demi-équations et l'équation bilan s'écrivent :

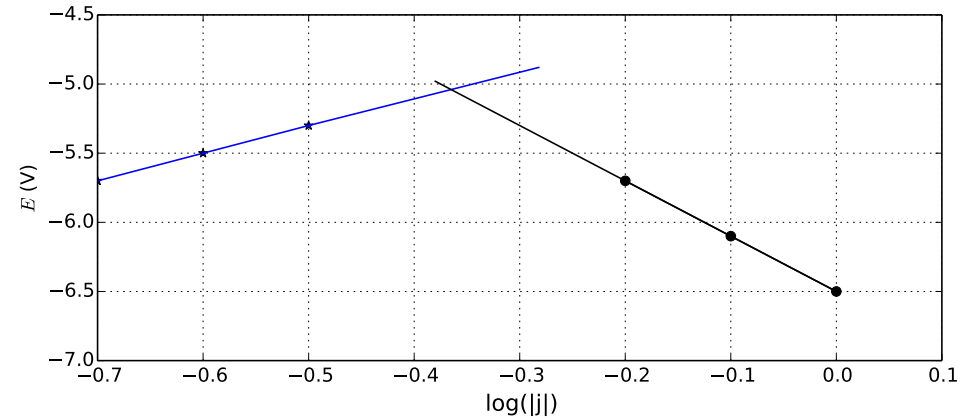


18. Avec la formation d'un composé solide susceptible de protéger le métal, on peut penser que l'énoncé attend le terme « **passivation** » même si cela paraît discutable dans le cas du fer.

19. Pour le potentiel mixte, les courants (et donc ici les densités de courant pour une même surface) sont opposés.



20. Il faut noter que les trois premiers points du tableau sont associés à la courbe d'oxydation du fer et les trois derniers à la courbe de réduction des ions H<sup>+</sup>. L'intersection des deux droites fournit le potentiel mixte, potentiel de corrosion et le courant de corrosion.



Le point d'intersection :  $E_{cor} = -0,36 \text{ V}$  et  $j_{cor} \simeq 10^{-5} \text{ A.m}^{-2}$ .

21. On exprime de deux manières la charge électrique ayant circulé en une durée *T* en supposant le phénomène uniforme dans le temps :

$$- Q = n_e \times \mathcal{F} = 2n_{\text{Fe}}\mathcal{F} = 2 \frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}}\mathcal{F} = 2 \times \frac{\rho S e}{M_{\text{Fe}}} \times \mathcal{F};$$

$$- Q = I \times T = j_{cor} \times S \times T.$$

$$\text{On en déduit : } \left| \frac{de}{dt} \right| = \frac{e}{T} = \frac{M_{\text{Fe}} \times j_{cor}}{2\rho\mathcal{F}}$$

En pratique  $de/dt < 0$  car la plaque est attaquée.

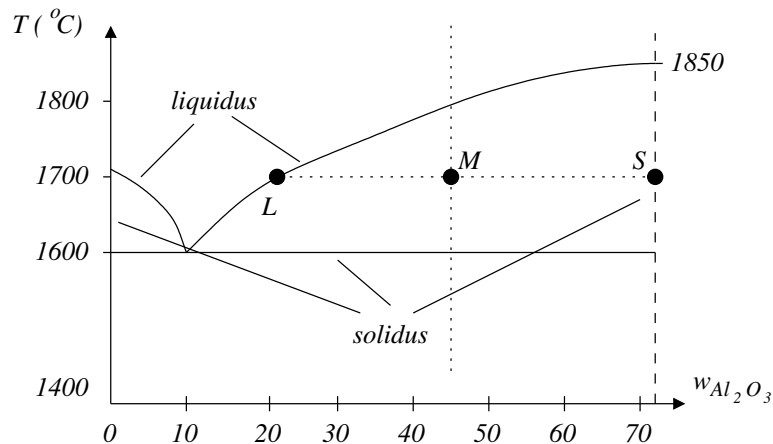
22. Application numérique :

$$\left| \frac{de}{dt} \right| = \frac{55 \times 10^{-3} \times 10^4}{2 \times 8,0 \times 10^3 \times 96500} \simeq 3 \times 10^{-7} \mu\text{m/s} \Rightarrow \left| \frac{de}{dt} \right| \simeq 1 \times 10^1 \mu\text{m/an}$$

## Chimie. Sujet 2. ENS-Lyon 2016, filière universitaire

### Diagramme binaire de la mullite

1. Ce diagramme est obtenu en observant le **refroidissement de mélanges liquides de différentes compositions** et en identifiant les changements de pente qui permettent d'identifier la courbe du liquidus et le palier eutectique.
2. Diagramme binaire :



3. Un composé défini correspond à un alliage métallique avec une maille élémentaire clairement définie qui se répète au sein du cristal. Le composé défini se comporte comme un corps pur, le changement d'état isobare se faisant à température constante.

Une solution solide est une simple association miscible de deux éléments métalliques dont la répartition est aléatoire au sein du cristal et dont la composition peut varier. Sur la courbe de refroidissement, lors de la solidification, on observe un changement de pente et non un palier.

4. On commence par déterminer les masses molaires :  $M_{SiO_2} = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M_{Al_2O_3} = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On détermine alors la fraction molaire connaissant la fraction massique :

$$x_{Al_2O_3} = \frac{n_{Al_2O_3}}{n_{Al_2O_3} + n_{SiO_2}} = \frac{m_{Al_2O_3}/M_{Al_2O_3}}{m_{Al_2O_3}/M_{Al_2O_3} + m_{SiO_2}/M_{SiO_2}}$$

En divisant le numérateur et le dénominateur par  $m_{Al_2O_3} + m_{SiO_2}$ , on fait apparaître les fraction massiques :

$$x_{Al_2O_3} = \frac{w_{Al_2O_3}}{w_{Al_2O_3} + w_{SiO_2} \times \frac{M_{Al_2O_3}}{M_{SiO_2}}} = \frac{0,72}{0,72 + 0,28 \times \frac{102}{60}} = 0,60$$

C'est à dire pour la formule de la mullite :  $\{2SiO_2, 3Al_2O_3\}$ .

5. Ce point correspond au **point eutectique** où le liquide et les deux formes solides  $SiO_2$  et composé défini sont simultanément présents.

6. La variance correspond au nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut imposer et compatible avec la présence d'un équilibre.

Dans le cas présent, les variables intensives sont au nombre de 4 : la température  $T$ , la pression  $P$  et les deux fractions molaires dans la phase liquide

$x_{Al_2O_3}$  et  $x_{SiO_2}$ .

Les relations entre ces grandeurs sont au nombre de 3 :  $x_{Al_2O_3} + x_{SiO_2} = 1$ , ainsi que deux constantes d'équilibre associées aux équilibres que l'on peut écrire :  $SiO_{2(s)} = SiO_{2(l)}$  et  $2SiO_{2(l)} + 3Al_2O_{3(l)} = \text{mullite}$

La variance est donc égale à  $v = 4 - 3 = 1$ . La pression étant fixée (diagramme isobare), la variance particularisée est égale à 0 et le point eutectique est unique à une fraction molaire et une température bien spécifiques.

7. La mullite est composée à 72% d'alumine, ce qui correspond à 720 g d'alumine et 280 g de silice auquel on ajoute 10 moles soit 600 g de silice, au total 720 g d'alumine et 880 g de silice soit pour la composition massique :

$$w_{Al_2O_3} = 0,45$$

8. On applique le théorème des moments (Cf. figure question 2.) :

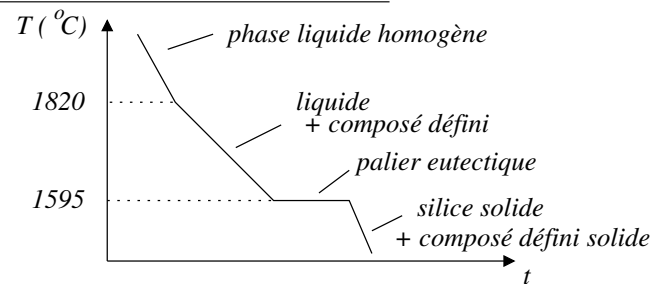
$$m_l ML = m_s MS \Rightarrow m_l \times (0,45 - 0,20) = m_s \times (0,72 - 0,45)$$

C'est à dire  $m_l \simeq 1,1m_s$  avec  $m_l + m_s = 1600 \text{ g}$ , c'est à dire  $m_l = 838 \text{ g}$  pour la phase liquide et  $m_s = 762 \text{ g}$ . En utilisant la fraction massique pour le liquidus (point  $L$ ), on en déduit que la phase liquide contient  $m_{Al_2O_3} = 0,20 \times m_l = 168 \text{ g}$  et 670 g de silice.

En conclusion :

- phase liquide : 838 g dont 168 g d'alumine et 670 g de silice ;
- phase solide : 762 g de composé défini de type mullite.

9. Allure de la courbe de refroidissement :



## Chimie. Sujet 3. ENS-Lyon 2016, PC (extrait)

$$1. \tau_{\text{reac}} = \frac{V_{\text{reac}}}{D} = \frac{10}{200/60} \Rightarrow \boxed{\tau_{\text{reac}} = 3,0 \text{ s.}}$$

$$\text{De même } \tau_{\text{res}} = \frac{V_{\text{res}}}{D} = \frac{110}{200/60} \Rightarrow \boxed{\tau_{\text{res}} = 33 \text{ s.}}$$

2. En notant  $n_e$  le nombre de moles d'électrons ayant circulé et  $n_{\text{AH}_2}^i$  le nombre de moles initialement présent de  $\text{AH}_2$ , on peut exprimer la charge ayant circulé de deux manières :

$$Q = I \times \tau_{\text{el}} \quad \text{et} \quad Q = n_e \mathcal{F} = 2n_{\text{AH}_2}^i \times \mathcal{F} = 2\mathcal{F}c_0V_{\text{tot}}$$

$$\text{On en déduit : } \boxed{\tau_{\text{el}} = \frac{2\mathcal{F}c_0V_{\text{tot}}}{I}}$$

Application numérique :

$$\tau_{\text{el}} = \frac{2 \times 96500 \times 1,0 \times 120 \times 10^{-3}}{0,5} = 46320 \text{ s} \Rightarrow \boxed{\tau_{\text{el}} \simeq 13 \text{ h}}$$

3. En régime permanent, les apports doivent compenser les pertes. On considère comme système fermé, le réacteur et le fluide qui s'apprête à entrer dans le réacteur pendant  $dt$  et on raisonne sur les entités  $A$  :

$$\delta n_{A, \text{entrant}} + \delta n_{A, \text{formé}} = \delta n_{A, \text{sortant}}$$

C'est à dire :  $c_A^{\text{res}} \times Ddt + v_f \times V_{\text{reac}}dt = c_A^{\text{reac}} \times Ddt$ , on en déduit :

$$\boxed{c_A^{\text{res}} + v_f \times \tau_{\text{reac}} = c_A^{\text{reac}}}$$

4. Dans le cas d'un produit, la vitesse volumique de formation  $v_f$  de  $A$ , dans un réacteur de volume  $V$ , est donnée par :

$$v_f = \frac{1}{V} \frac{\delta n_A}{dt}$$

Compte tenu de la demi-équation :  $\delta n_A = \frac{\delta q}{2} = \frac{\delta q}{2 \times e \times \mathcal{N}_A} = \frac{\delta q}{2\mathcal{F}}$ , on en déduit :

$$v_f = \frac{1}{V} \frac{\delta q}{dt} \times \frac{1}{2\mathcal{F}} \Rightarrow \boxed{v_f = \frac{1}{V} \times \frac{I}{2\mathcal{F}}}$$

5. Partant de la dernière relation :

$$v_f = \frac{1}{V_{\text{reac}}} \times \frac{I}{2\mathcal{F}} = \frac{1}{V_{\text{reac}}} \times \frac{c_0V_{\text{tot}}}{\tau_{\text{el}}} = \frac{c_0}{\tau_{\text{el}}} \times \frac{V_{\text{tot}}}{V_{\text{reac}}} \quad \boxed{v_f = \frac{c_0}{\tau_{\text{el}}} \times \frac{V_{\text{reac}} + V_{\text{res}}}{V_{\text{reac}}}}$$

En utilisant les relations entre temps de passage et volume, on obtient :

$$\boxed{v_f = \frac{c_0}{\tau_{\text{el}}} \times \frac{\tau_{\text{reac}} + \tau_{\text{res}}}{\tau_{\text{reac}}}}$$

6. Avec  $v_f = \frac{c_0}{\tau_{\text{el}}} \times \frac{\tau_{\text{reac}} + \tau_{\text{res}}}{\tau_{\text{reac}}}$  et  $c_A^{\text{res}} + v_f \times \tau_{\text{reac}} = c_A^{\text{reac}}$ , on en déduit :

$$\boxed{\frac{c_A^{\text{reac}} - c_A^{\text{res}}}{c_0} = \frac{\tau_{\text{res}} + \tau_{\text{reac}}}{\tau_{\text{el}}}}$$

7. La vitesse de réaction est indépendante des concentrations des réactifs, il s'agit d'une réaction d'ordre 0. On a :

$$\frac{dc_A(t)}{dt} = -\frac{c_0}{\tau_{\text{el}}} \Rightarrow \boxed{c_A(t) = \frac{c_0}{\tau_{\text{el}}} \times t}$$

8. Le temps de demi-réaction vaut  $\boxed{t_{1/2} = \tau_{\text{el}}/2 \simeq 6,5 \text{ h}}$ . En augmentant l'intensité, on peut craindre de déclencher une réaction parasite qui diminuerait le rendement faradique.

9. La vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du réactif, il s'agit d'une réaction d'ordre 1. La concentration du réactif vérifie l'équation différentielle :

$$-\frac{d[\text{AH}_2]}{dt} = \frac{1}{V_{\text{tot}}} \times \frac{R_t[\text{AH}_2]}{2\mathcal{F}} \Rightarrow [\text{AH}_2](t) = c_0 e^{-t/\tau}$$

avec  $\tau = \frac{2V_{\text{tot}}\mathcal{F}}{R_t}$ . C'est à dire pour le temps de demi-réaction :

$$\boxed{t'_{1/2} = \frac{2V_{\text{tot}}\mathcal{F}}{R_t} \ln(2)}$$

Application numérique :

$$t'_{1/2} = \frac{2 \times 120 \times 10^{-3} \times 96500 \times \ln(2)}{1,1} \Rightarrow \boxed{t'_{1/2} \simeq 4 \text{ h}}$$

10. Dans le cas d'une électrolyse, à l'anode, on forme l'oxydant et on consomme le réducteur, ce qui a pour effet d'augmenter le potentiel de Nernst et de déplacer la courbe d'oxydation vers la droite. À la cathode, l'oxydant est consommé et le réducteur formé, ce qui a pour effet de réduire le potentiel de Nernst et de déplacer la courbe de réduction vers la gauche. À tension  $U_o$  fixée, on observe une diminution de l'intensité ( $i_2 < i_1$ ), grandeur proportionnelle à la vitesse de réaction. En conclusion, la réaction est de plus en plus lente.

