

## Mines-Ponts PSI 2016 : Carbonatation d'un béton

**Q1** – La masse molaire du ciment  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  est de  $228 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , celle de l'eau est de  $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On a donc initialement 1 mol de ciment et 5 mol d'eau. Or, les coefficients de la réaction font qu'il faut 3 mol d'eau pour 1 mol de ciment. Dans l'expérience réalisée, c'est le ciment qui est le réactif limitant.

La réaction étant totale, il restera à la fin :

- $1 - 2\xi = 0$  mol de ciment  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ;
- $5 - 6\xi$  donc 2 mol d'eau;
- $\xi$  donc 0,5 mol de  $[\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{O}]$ ;
- $3\xi$  donc 1,5 mol de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

**Q2** – On ne nous donne pas la capacité thermique du calorimètre, donc on la négligera.

On va faire ici comme lorsque l'on calcule une température de flamme adiabatique : la vraie transformation est isobare et adiabatique. On la remplace par une première transformation, isotherme et isobare, au cours de laquelle la réaction avance jusqu'à disparition du ciment, minoritaire. Puis une seconde transformation, au cours de laquelle les produits formés et l'eau restante, subissent un réchauffement isobare.

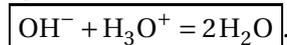
Pour la transformation globale,  $\Delta H = Q = 0$ ,

d'où  $\Delta_r H^0 \times (\xi_f - \xi_i) + [2C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}(liq)) + 0,5C_{p,m}([\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{O}](s)) + 1,5C_{p,m}(\text{Ca}(\text{OH})_2(s))] \times \Delta\theta = 0$ ,  
avec  $\xi_i = 0$  et  $\xi_f = 0,5$  mol.

Il vient  $\Delta_r H^0 = - \frac{2C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}(liq)) + 0,5C_{p,m}([\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{O}](s)) + 1,5C_{p,m}(\text{Ca}(\text{OH})_2(s))}{\xi_f - \xi_i} \Delta\theta$ .

Numériquement,  $\Delta_r H^0 = - \frac{2 \times 75 + 0,5 \times 340 + 1,5 \times 80}{0,5} \times 15 = -13,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Q3** – Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  sont spectateurs : ils ne réagissent pas. Le dosage est donc celui de  $\text{OH}^-$  par  $\text{H}_3\text{O}^+$  :



La constante de cette réaction est l'inverse de celle du produit ionique de l'eau :  $K = \frac{1}{K_e} = 10^{+14}$ .

**Q4** – Tout d'abord, on exploite la courbe de titrage : l'équivalence est obtenue pour un volume versé d'acide chlorhydrique  $V_{eq} = 1,0 \text{ mL}$ . La relation de dosage est  $c_{\text{HO}^-} \times V_{\text{HO}^-} = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \times V_{eq}$ , d'où

$$c_{\text{HO}^-} = \frac{0,50 \times 1,0}{100} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

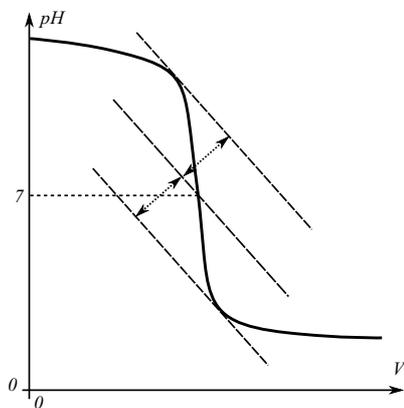
On peut donc maintenant calculer le pH d'une solution prélevée à la surface du béton : il s'agit d'une solution de  $\text{HO}^-$  à  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ . Compte tenu du  $pK_e$  de l'eau, la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  est  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{5,0 \cdot 10^{-3}} = 2,0 \cdot 10^{-12}$ . Ainsi, le pH est  $pH = -\log(2,0 \cdot 10^{-12}) = 12 - \log(2)$ . Il est bien connu que  $\log(2) \approx 0,3$  (cf bande passante à -3dB quand le module d'une fonction de transfert est divisé par  $\sqrt{2}$ , donc  $10\log(2) \approx 3$ ).

Finalement,  $pH = 11,7$ .

**Q5** – De 0 à 1 mL, c'est-à-dire avant l'équivalence, on ajoute des ions  $\text{Cl}^-$ , mais en même temps, chaque  $\text{H}_3\text{O}^+$  ajouté réagit avec un  $\text{HO}^-$  pour donner une molécule d'eau. Le bilan est donc qu'on remplace des ions  $\text{HO}^-$  par des ions  $\text{Cl}^-$ . Or le tableau de l'énoncé montre bien que la conductivité ionique molaire de  $\text{Cl}^-$  est plus faible que celle de  $\text{HO}^-$ . Il est donc normal que la conductivité de la solution diminue.

Au-delà de 1 mL, c'est-à-dire après l'équivalence, on ajoute des  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des  $\text{Cl}^-$ . Aucun de ces deux ions ne réagit (les  $\text{Cl}^-$  sont des ions spectateurs dans toute l'expérience, et les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ne réagissent plus car on a dépassé l'équivalence, donc il n'y a plus (ou quasiment plus) de  $\text{HO}^-$  à éliminer), donc la conductivité augmente.

**Q6** – Si on avait fait un dosage pH-métrique plutôt que conductimétrique, on aurait obtenu la courbe classique en forme de "S" du titrage d'une base forte par un acide fort :



Le pH de l'équivalence est de  $pH_{eq} = 7$  puisque cela correspond à une quantité égale de  $HO^-$  et  $H_3O^+$  introduits.

**Q7** – Règles permettant d'obtenir la configuration électronique dans l'état fondamental :

Règle de Klechkowski : les électrons sont répartis au fur et à mesure dans les OA de manière à obtenir la configuration la plus stable possible : On remplit les OA à  $n + l$  croissant et à  $n + l$  égal, à  $n$  croissant. Il y a cependant quelques exceptions.

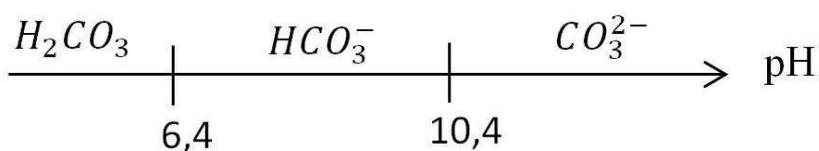
Principe de Pauli : Dans un atome, deux électrons ne peuvent pas être décrits par les quatre mêmes nombres quantiques. En conséquence, chaque OA ne peut accueillir que deux électrons avec des spins opposés.

Règle de Hund (non utile ici) : Si un groupe d'OA dégénérées n'est pas complètement rempli, l'état fondamental est obtenu en répartissant les électrons sur le maximum d'OA avec des spins parallèles.

Pour le calcium ( $Z=20$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ .

L'ion  $Ca^{2+}$  se forme facilement car cela correspond à la perte des électrons de l'orbitale 4s, et on obtient alors la configuration électronique, très stable, du gaz rare qui précède, à savoir l'argon (Ar).

**Q8** – Le diagramme de prédominance est le suivant :



En effet, l'espèce la plus acide est  $H_2CO_3$ , puis on obtient les deux autres en retirant un premier  $H^+$  puis un second. Et les frontières des domaines de prédominance sont données par les  $pK_a$ .

Puisque la solution en surface est à  $pH=11,7$ , on se trouve bien dans la zone de prédominance des ions carbonate  $CO_3^{2-}(aq)$ .

**Q9** – La réaction de carbonatation est :  $Ca(OH)_2(s) + CO_3^{2-} = CaCO_3(s) + 2HO^-$ . Sa constante de réaction est  $K = \frac{K_S(Ca(OH)_2)}{K_S(CaCO_3)}$ , dont la valeur est  $\frac{5 \cdot 10^3}{3} = 1,7 \cdot 10^3 \gg 1$ , donc la réaction est bien favorisée thermodynamiquement.

**Q10** – on calcule l'enthalpie standard de réaction de l'obtention de la calcite (non soluble) à partir de ses ions (solubles), soit  $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3(s)$  :  $\Delta_r H^0 = -1207 + 543 + 677 = 13 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ainsi la réaction d'obtention de la calcite est endothermique.

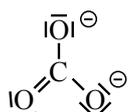
L'hypothèse suggérée par l'énoncé est celle d'Ellingham : on suppose que les enthalpies standard de réaction sont indépendantes de la température (dans tout domaine de température où il n'y a pas de changement d'état).

La loi de Van't Hoff donne alors :  $\frac{d(\ln(1/K_S(CaCO_3)))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$ . Compte tenu du signe positif de  $\Delta_r H^0$ , on voit que  $1/K_S(CaCO_3)$  est fonction croissante de  $T$ .

En conséquence,  $K_S(CaCO_3)$  diminue quand la température augmente, ce qui permet de dire que la calcite est plus soluble à froid. En effet,  $K_S(CaCO_3)$  est la constante de réaction de mise en solution de la calcite.

**Q11** – On peut penser à l'expérience permettant d'identifier un dégagement gazeux comme étant celui du dioxyde de carbone  $CO_2(g)$  : on fait barboter ce gaz dans de l'«eau de chaux», c'est-à-dire de l'eau dans laquelle on a dissout du  $Ca(OH)_2$ . En présence de  $CO_2(g)$ , le carbonate de calcium précipite (puisque le carbonate est moins soluble que l'hydroxyde) et la solution devient trouble.

**Q12** – Pour la formule de Lewis, il faut commencer par compter les électrons de valence. Il y en a 4 pour le carbone, 6 pour chaque oxygène, et il faut en plus ajouter la double charge négative de l'ion :  $4 + 3 \times 6 + 2 = 24$ , soit 12 paires. On place ensuite l'atome central, C, au centre, puis les 3 oxygènes autour. On obtient ceci :



Mais ce n'est qu'une des trois formes mésomères limites. Les deux autres sont équivalentes mais en changeant l'atome de O qui ne porte pas de charge. Les 3 formes mésomères sont équiprobables, et donc la double charge – est répartie sur les 3 atomes de O.

En conséquence, l'ion carbonate n'admet pas de moment dipolaire électrique, puisque le barycentre des charges négatives est confondu avec le centre de l'édifice.

**Q13** – Question curieuse puisque la notion de « volume formulaire » n'apparaît pas dans le programme de chimie de CPGE ... Mais, bon, après tout, il est défini dans le texte de l'énoncé.

Dans un volume  $V$  de calcite, il y a une masse  $m$  de matière. Une unité de formule a une masse  $m_f = \frac{1}{N_a} (40 + 12 + 3 \times 16) = \frac{100}{N_a}$ , en g. Et elle occupe un volume un volume  $V_f$  qui, si on note  $\rho$  la masse volumique de la calcite ( $\rho = \frac{m}{V}$ ), est donné par  $V_f = \frac{m_f}{\rho} = \frac{0,100}{2,7 \cdot 10^3 \times 6 \cdot 10^{23}}$ , d'où  $V_f \approx 6,2 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ .

**Q14** – C'est peut-être dans cette question qu'on voit l'intérêt du « volume formulaire ». Il faut dénombrer le nombre de « formules » présentes dans la maille élémentaire et diviser le volume de la maille par ce nombre.

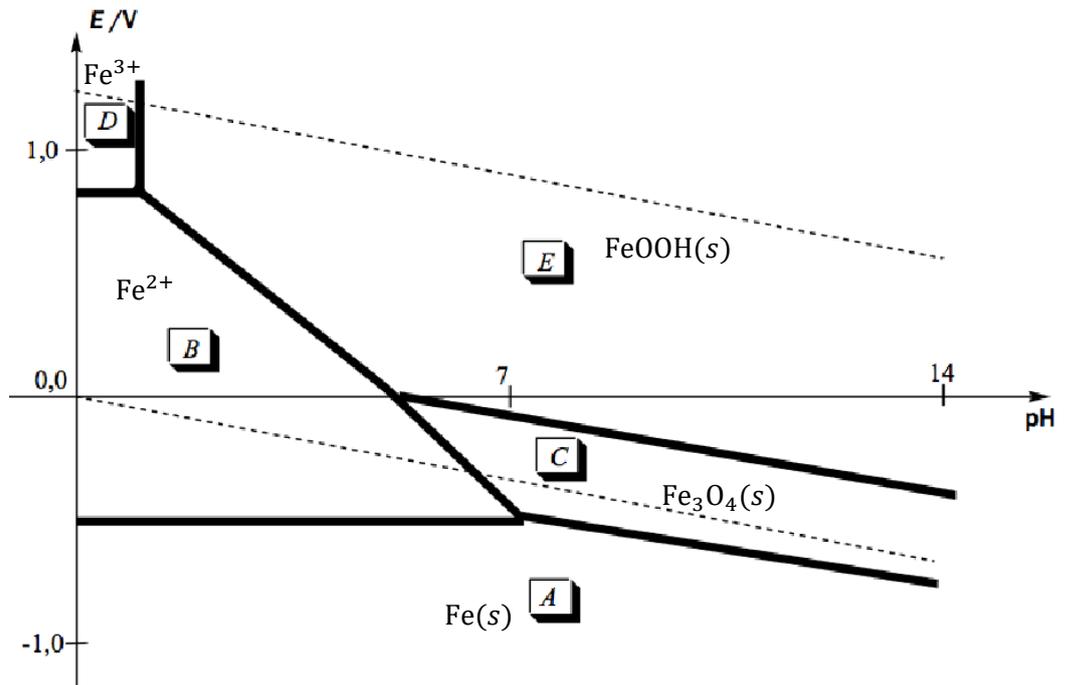
On rappelle qu'une maille hexagonale est constituée de triangles équilatéraux, présentant chacun des angles de  $\frac{\pi}{3}$ . Les molécules présentes sur les 2 sommets de droites et les 2 de gauche sur la figure, comptent donc pour  $1/12$ . Les molécules correspondant aux 4 autres sommets comptent pour  $1/6$ . Ainsi, dans une maille élémentaire, il y a  $\frac{4}{12} + \frac{4}{6} = 1$  molécule. Le volume formulaire  $V'_f$  de la portlandite est donc le volume de la maille élémentaire. La hauteur de cette maille est  $c = 0,49 \text{ nm}$ , et la surface projetée verticalement est deux fois la surface d'un triangle équilatéral d'arête  $a = 0,36 \text{ nm}$ , c'est-à-dire  $a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}$ . Il vient  $V'_f = c a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{0,49 \times 0,36^2 \times \sqrt{3}}{2 \times 4}$ , en utilisant l'approximation de  $\sqrt{3}$  donnée à la fin de l'énoncé. Bon, sans calculette, c'est quand-même pénible, surtout que pour comparer à l'autre volume formulaire, on a besoin de ne pas trop arrondir ... On trouve  $V'_f = 5,5 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ .

Conclusion :  $V'_f < V_f$ , donc la portlandite occupe moins de volume que la calcite, autrement dit, quand la calcite se forme, ça gonfle.

**Q15** - Le nombre d'oxydation du fer dans les différentes espèces solides est le suivant :

Espèce	Fe(s)	FeOOH(s)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)
Nombre d'oxydation du fer	0	+III	8/3

**Q16** - On range verticalement les espèces par nombre d'oxydation croissant. Les deux espèces de nombre d'oxydation le plus élevé (+III) sont séparées par une frontière verticale. FeOOH s'obtient à partir de Fe<sup>3+</sup> en ajoutant 3HO<sup>-</sup> puis en retirant une molécule d'eau, c'est donc plus basique que Fe<sup>3+</sup>.

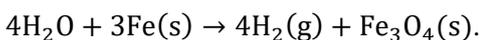


**Q17** - La droite du couple H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> est le pointillé du bas. On voit que la règle du gamma est favorable en milieu basique non aéré : Fe s'oxyde en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tandis que l'eau est réduite en H<sub>2</sub>.

Ecrivons pour commencer les demi-réactions, avec la méthode systématique, et en équilibrant ici avec des HO<sup>-</sup> puisqu'on est en milieu basique, et qu'on cherche à décrire la réalité des réactions :

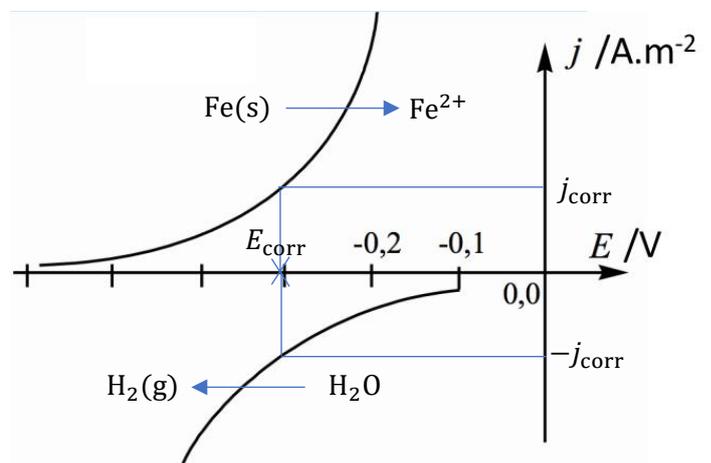


D'où le bilan, en multipliant la première par 8 et la seconde par 3 :



**Q18** - Si dans un béton sain, la réaction écrite ci-dessus avance très lentement, c'est que sa cinétique est lente. Le phénomène qui en est responsable est la passivation.

**Q19** - Les informations sont complétées sur le graphe ci-contre. Notons qu'en principe, ce ne sont pas les densités de courant anodique et cathodique qui sont de valeur opposée, mais les courants. Il faudrait que les surfaces de la cathode et de l'anode soient égales pour que le dessin ci-contre soit juste.



**Q20** - Le moins que l'on puisse dire, c'est que l'énoncé manque de clarté. Il aurait fallu que l'on nous donne deux tableaux, un pour j > 0 (courbe anodique), et un pour j < 0 (courbe cathodique), plutôt que de nous donner partout une valeur absolue de densité de courant.

Toutefois, avec un brin de perspicacité, on voit que pour les 3 premières colonnes,  $\log|j|$  croît en fonction de  $E$ , donc  $|j|$  croît également. Alors que dans les 3 dernières colonnes,  $\log|j|$  décroît en fonction de  $E$ , donc  $|j|$  décroît également.

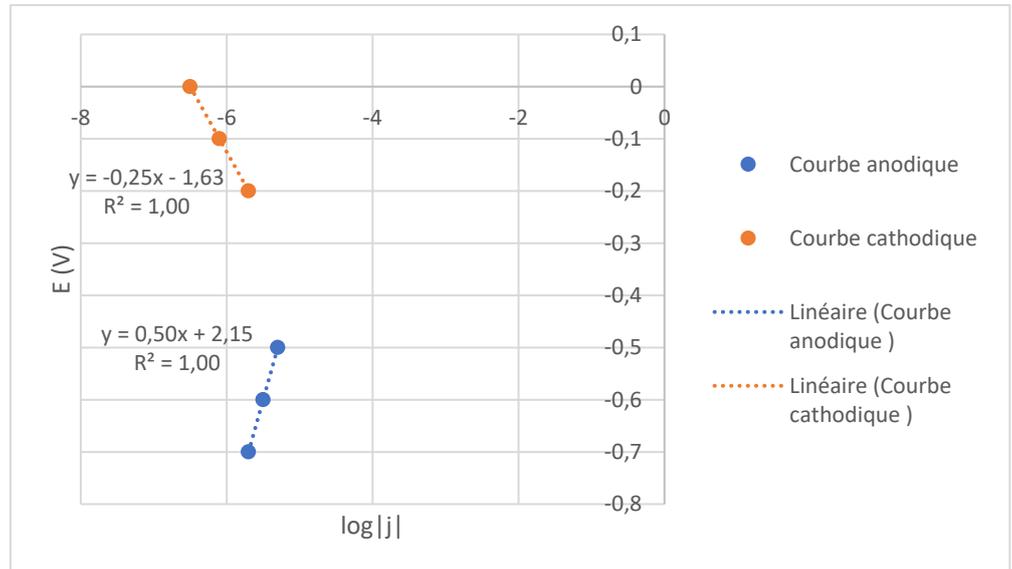
Ainsi, on peut affirmer que les 3 premières colonnes correspondent à la courbe anodique, alors que les 3 dernières correspondent à la courbe cathodique.

Dans l'absolu, le mieux est de faire deux régressions linéaires, l'une portant sur les 3 premières colonnes, l'autre sur les 3 dernières.

Courbe anodique	
$\log j $	$E$
-5,7	-0,7
-5,5	-0,6
-5,3	-0,5

Courbe cathodique	
$\log j $	$E$
-5,7	-0,2
-6,1	-0,1
-6,5	0



On voit que pour chaque courbe, les points sont parfaitement alignés.

On en déduit, pour la courbe anodique,  $E_{anode} = a_1 + b_1 \log(j_{anode})$ , avec  $a_1 = 2,1$  et  $b_1 = 0,50$

Et, pour la courbe cathodique,  $E_{cathode} = a_2 + b_2 \log(-j_{cathode})$ , avec  $a_2 = -1,6$  et  $b_2 = -0,25$

Cette épreuve de Mines Ponts était à faire sans calculatrice, donc on ne pouvait pas faire une véritable régression linéaire. Mais on pouvait voir rapidement que les points étaient alignés : pour la courbe anodique, les deux écarts en  $E$  sont de 0,1 V, et les deux écarts en  $\log|j|$  sont de 0,2 ; pour la courbe cathodique, les deux écarts en  $E$  sont de 0,1 V, et les deux écarts en  $\log|j|$  sont de 0,4.

On trouvait donc facilement les deux coefficients directeurs, respectivement de  $b_1 = 0,50$  et  $b_2 = -0,25$ .

On en déduisait les ordonnées à l'origine en reportant dans les équations des droites n'importe quel point du tableau :

$$-0,7 = a_1 + 0,50 \times (-5,7) \text{ donne } a_1 = -0,7 + 2,85, \text{ d'où } a_1 = 2,15, \text{ arrondi à } a_1 = 2,1.$$

$$0 = a_2 - 0,25 \times (-6,5) \text{ donne } a_2 = -1,625, \text{ arrondi à } a_2 = -1,6.$$

Il ne reste plus qu'à extrapoler les courbes, et à trouver leur point d'intersection, qui nous donnera à la fois le potentiel de corrosion et la densité de courant de corrosion :

$$E_{anode} = E_{cathode} = E_{corr} \text{ pour } j_{anode} = -j_{cathode} = j_{corr} \text{ donne :}$$

$$a_1 + b_1 \log(j_{corr}) = a_2 + b_2 \log(j_{corr}),$$

$$\text{d'où } \log(j_{corr}) = \frac{a_2 - a_1}{b_1 - b_2} = \frac{-1,625 - 2,150}{0,50 + 0,25} = -\frac{3,775}{0,75} = -3,775 \times \frac{4}{3} = -\frac{15,1}{3} = -5,03, \text{ arrondi à } \log(j_{corr}) = -5,0$$

$$\text{On en déduit } \boxed{j_{corr} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}}.$$

Puis on en déduit  $E_{corr} = 2,15 + 0,50 \times (-5,03) = \boxed{-0,36 \text{ V}}$ , ce qui est assez proche de ce qu'on avait vu à la question précédente.

**Q21** - Supposons que l'armature soit un cylindre circulaire de longueur  $L$  et de diamètre  $e$ . La surface exposée à la corrosion est  $S = \pi eL$ .

Si l'épaisseur (c'est-à-dire le diamètre) passe de  $e$  à  $e + de$  (avec  $de < 0$ ), la longueur ne changeant quasiment pas, le volume de fer transformé en ions est  $\delta\tau = -S de$ .

Cela correspond à une masse de fer qui disparaît :  $\delta m = \rho\delta\tau = -\rho S de$ .

Notons  $\delta q$  la charge qui circule entre l'anode et la cathode pendant  $dt$ . On a donc  $j_{corr}S = \frac{\delta q}{dt}$ . Et cela correspond à un nombre de moles d'électrons  $\delta n_e = \frac{\delta q}{F} = \frac{S j_{corr}}{F} dt$ . Mais comme il y a 2 électrons échangés pour 1 atome de fer transformé, le nombre de moles de fer qui disparaît pendant  $dt$  est  $\delta n_{Fe} = \frac{S j_{corr}}{2F} dt$ , d'où une nouvelle expression pour  $\delta m$  ;  $\delta m = \frac{M S j_{corr}}{2F} dt$ .

On égalise les deux expressions de  $\delta m$  :  $-\rho S de = \frac{M S j_{corr}}{2F} dt$ , d'où  $-\frac{de}{dt} = \frac{M S j_{corr}}{2F\rho S}$ , puis

$$\boxed{-\frac{de}{dt} = \frac{M j_{corr}}{2F\rho}}$$

**Q22** - Application numérique : pour  $j_{corr} = 1,0 \times \frac{10^{-6}}{10^{-4}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$  :

$$-\frac{de}{dt} = \frac{55 \cdot 10^{-3} \times 10^{-2}}{2 \times 96500 \times 8 \cdot 10^3} \simeq \frac{55}{16} 10^{-13}, \text{ en mètres par seconde, ou } \frac{55}{16} 10^{-7} \text{ en } \mu\text{m/s.}$$

Mais on le veut en  $\mu\text{m/an}$  :

$$-\frac{de}{dt} \simeq \frac{55 \times 365 \times 24 \times 3600}{16} 10^{-7} = 55 \times 365 \times 6 \times 900 \cdot 10^{-7} \simeq 0,55 \times 3,6 \times 0,6 \times 9 = 0,11 \times 18 \times 0,54$$

$$-\frac{de}{dt} \simeq 0,11 \times 10. \text{ Donc la vitesse de réduction de l'épaisseur est d'environ } \boxed{11 \mu\text{m/an}}.$$