CCP PSI 2006
épreuve « physique 2 »
PROBLÈME DE CHIMIE

CORROSION ET PROTECTION DES ARMATURES EN BÉTON ARMÉ

Correcteur : Stéphane Cortot, PCSI Janson de Sailly, Paris, steph.cortot@yahoo.fr

Remarques :
Sujet intéressant, bien conçu, non calculatoire, qui aborde une grande partie des programmes de sup et de spé dans un tout cohérent.

En particulier, quelques questions intéressantes sur :
- *les **diagrammes d'Ellingham**, en fait une variante qui utilise l'enthalpie standard de formation, nécessitant de bien connaître ses définitions !*
- *les **solutions aqueuses**, bien dans l'esprit de PSI ;*
- *le **diagramme de Pourbaix** du fer et la **corrosion**.*

Je n'ai relevé aucune erreur d'énoncé.

I. Le béton

Q1 : $n.o.(\mathrm{Si}) = +\mathrm{IV}$

Si ($Z = 14$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$: le silicium possède donc 4 électrons de valence, qu'il cède formellement à l'oxygène, plus électronégatif.

Q2 : $n.o.(\mathrm{Ca}) = +\mathrm{II}$

Ca ($Z = 20$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$: le calcium possède donc 2 électrons de valence, qu'il cède formellement à l'oxygène, plus électronégatif.

Q3 : On écrit avec la règle de Klechkovski les configurations électroniques des éléments demandés, sachant qu'elles se terminent en $2s^2 2p^2$ pour l'élément au-dessus (période 2) et $4s^2 4p^2$ pour l'élément au-dessous du silicium (période 4). Puis on compte les électrons : le nombre d'électrons dans l'atome neutre est égal au numéro atomique Z .

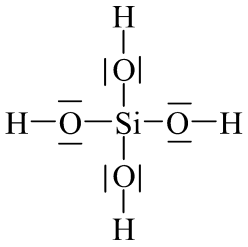
Période 2 : $1s^2 2s^2 2p^2$ donc $Z = 6$ (élément carbone)

Période 4 : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$ donc $Z = 32$ (élément germanium)

Q4 : Deux variétés polymorphiques sont deux solides caractérisés par la même formule chimique (ici SiO_2) mais par des arrangements des atomes différents au niveau microscopique (pour des cristaux, le réseau cristallin est différent ou le motif est différent si le réseau est le même). Au niveau macroscopique, elles possèdent des propriétés différentes (masse volumique, conductivité, propriétés optiques…).

Amorphe : par opposition à cristallisé, sans arrangement régulier des atomes au niveau microscopique ; toutes les propriétés physiques sont isotropes.

Q5 : Le silicium est tétravalent comme le carbone. Les hydrogènes, ayant un caractère acide, sont liés aux oxygènes, plus électronégatifs. D'où la formule de Lewis probable :



Q6 : Équilibre de dissolution du quartz : $SiO_{2(quartz)} \rightleftharpoons SiO_{2(aq)}$

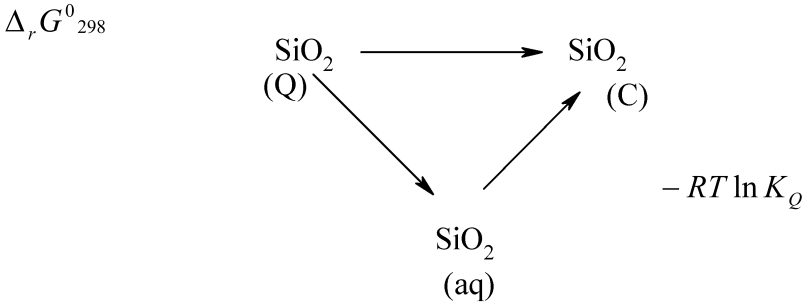
L'énoncé donne S_Q , la solubilité du quartz dans l'eau pure. Or $SiO_{2(aq)}$ est un acide très faible dans l'eau ; on prévoit donc qu'à l'équilibre de dissolution du quartz dans l'eau pure, $pH <\approx 7{,}0$.

Or $pK_1 = 9{,}6$, donc $\left[HSO_3^-\right] << \left[SiO_{2(aq)}\right]$.

On peut donc considérer que $S_Q \approx \left[SiO_{2(aq)}\right]$.

On en déduit la constante d'équilibre $K_Q \approx \frac{S_Q}{c^0} = 5{,}0.10^{-5}$ et l'enthalpie libre de dissolution du quartz $\Delta_r G^0{}_Q = -RT \ln K_Q$.

On procède de même pour la cristobalite : $K_C \approx \frac{S_C}{c^0}$ et on écrit le cycle d'équations suivant, dans lequel intervient la réaction de transition allotropique fournie dans l'énoncé :



On obtient donc $\Delta_r G^0{}_{298} = -RT\ln K_Q + RT\ln K_C$, soit $RT\ln K_C = \Delta_r G^0{}_{298} + RT\ln K_Q$.

Finalement $K_C = K_Q.e^{\frac{\Delta_r G^0{}_{298}}{RT}}$, soit $S_C = S_Q.e^{\frac{\Delta_r G^0{}_{298}}{RT}} = 2{,}2.10^{-4}$ mol.L^{-1}.

Q7 : $S_C > S_Q$ et la cristobalite est moins stable que le quartz.

Généralisation : « Lorsqu'un corps pur existe sous deux variétés polymorphiques, la plus soluble dans l'eau est la moins stable thermodynamiquement. »

Q8 : On écrit les réactions de formation correspondantes.

- $CaO_{(s)}$

$Ca_{(ESR)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CaO_{(s)}$, où $Ca_{(ESR)}$ désigne le calcium dans son ESR (État Standard de Référence), qui dépend de la température. La réaction de formation change donc selon l'état physique le plus stable du calcium, d'où l'existence de différentes portions et notamment la nette rupture de pente observée vers 1750 K (question suivante).

$\Delta_f G^0\left(CaO_{(s)}\right) = \Delta_f H^0\left(CaO_{(s)}\right) - T \times \Delta_f S^0\left(CaO_{(s)}\right)$

Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_f H^0$ et $\Delta_f S^0$ dépendent peu de la température, on peut donc considérer que $\Delta_f G^0 = f(T)$ est une droite pour un ESR donné du calcium.

La pente de la droite est $-\Delta_f S^0$. Ici, $\left(\sum_i \nu_i\right)_{gaz} = -\frac{1}{2}$ si Ca est condensé et $\left(\sum_i \nu_i\right)_{gaz} = -\frac{3}{2}$ si Ca est gazeux. Dans tous les cas, il y a diminution du nombre de gaz, donc $\Delta_f S^0 < 0$, d'où une pente positive $-\Delta_f S^0 > 0$.

- $CaCO_{3(s)}$

$Ca_{(ESR)} + C_{(gr)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow CaCO_{3(s)}$; les remarques sont identiques au cas précédent ; portions de droites avec rupture de pente lors du changement d'ESR du calcium.

Ici, $\left(\sum_i \nu_i\right)_{gaz} = -\frac{3}{2}$ si Ca est condensé et $\left(\sum_i \nu_i\right)_{gaz} = -\frac{5}{2}$ si Ca est gazeux. Dans tous les cas, il y a diminution du nombre de gaz, donc $\Delta_f S^0 < 0$, d'où une pente positive $-\Delta_f S^0 > 0$. On observe bien également des pentes plus fortes que pour le cas de $CaO_{(s)}$.

- $CO_{2(g)}$

$C_{(gr)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$: les ESR du carbone et de l'oxygène ne dépendent pas de la température, on n'observe donc pas de rupture de pente.

Ici, $\left(\sum_i \nu_i\right)_{gaz} = 0$, donc $\Delta_f S^0$ est faible par rapport aux deux cas précédents.

La pente n'est pas nulle mais vaut $-\Delta_f S^0 = S^0{}_{C_{(gr)}} + S^0{}_{O_{2(g)}} - S^0{}_{CO_{2(g)}}$ (quelques dizaines de $J.K^{-1}.mol^{-1}$ contre quelques centaines pour les autres pentes).

Q9 : Comme on l'a dit à la question précédente, seul le calcium a un état standard de référence (état standard le plus stable à la température considéré) qui dépend de la température. On change donc de réaction de formation quand le calcium change d'état le plus stable, c'est-à-dire pour le passage $Ca_{(s)} \rightarrow Ca_{(l)}$ et pour $Ca_{(l)} \rightarrow Ca_{(g)}$.

L'énoncé ne fournit pas les températures de fusion et d'ébullition du calcium, on ne peut donc pas *a priori* savoir laquelle de ces deux transitions a lieu à 1750 K.

Cependant, comme la rupture de pente est significative, c'est-à-dire $\Delta_f S^0$ change beaucoup, on a probablement changement de $\left(\sum_i \nu_i\right)_{gaz}$. Il s'agit donc de la transition $Ca_{(l)} \rightarrow Ca_{(g)}$.

Pour $T < 1750\ K$: $Ca_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CaO_{(s)}$ et $\left(\sum_i \nu_i\right)_{gaz} = -\frac{1}{2}$;

pour $T > 1750\ K$: $Ca_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CaO_{(s)}$ et $\left(\sum_i \nu_i\right)_{gaz} = -\frac{3}{2}$.

On a donc $\Delta_f S^0$ beaucoup plus négatif après 1750 K, soit une pente $-\Delta_f S^0$ plus grande.

Idem pour $CaCO_{3(s)}$ avec $\left(\sum_i \nu_i\right)_{gaz}$ qui passe de $-\frac{3}{2}$ à $-\frac{5}{2}$.

Remarque : On trouve dans la littérature pour le calcium : $T_{fus} = 1115\ K$ et $T_{eb} = 1757\ K$; il y a donc une rupture de pente à 1115 K, mais elle n'est pas perceptible sur le graphe fourni.

On pouvait aussi justifier la rupture de pente par un cycle à 1750 K et établir $\Delta_f S^0 après = \Delta_f S^0 avant - \Delta_{vap} S^0(Ca)$ avec $\Delta_{vap} S^0 > 0$.

Q10 : On peut écrire un unique équilibre chimique entre les trois constituants :

$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

Pour le système triphasé, il y a donc $3 - 1 = 2$ constituants indépendants et 3 phases.

Le théorème de Gibbs donne une variance de $v = 2 + 2 - 3 = 1$.

À chaque température T, la pression d'équilibre $P = P_{CO_2,e}$ est donc fixée par $P_{CO_2,e} = K^0(T) \times P^0$.

On cherche la température pour laquelle $P_{CO_2,e} = P^0 = 1\text{ bar}$, soit $K^0(T) = 1$, soit $\Delta_r G^0 = 0$.

Or $\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(CaO_{(s)}) + \Delta_f G^0(CO_{2(g)}) - \Delta_f G^0(CaCO_{3(s)}) = 0$, implique $\Delta_f G^0(CaO_{(s)}) + \Delta_f G^0(CO_{2(g)}) = \Delta_f G^0(CaCO_{3(s)})$

on trace cette droite en translatant de 4 carreaux vers le bas ($\Delta_f G^0(CO_{2(g)}) \approx -400\text{ kJ.mol}^{-1}$) la courbe de $CaO_{(s)}$; la droite obtenue coupe celle de $CaCO_{3(s)}$ en $T \approx 1350\text{ K}$ (peu précis…).

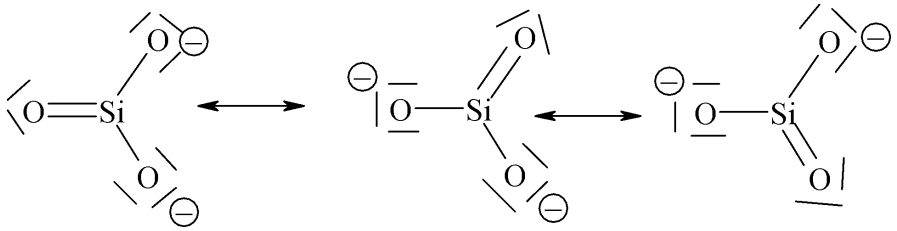
Q11 : Pour l'équilibre $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$, on a $\Delta_r G^0 < 0$ pour $T > 1350\text{ K}$ puisque la droite translatée est alors en-dessous de la droite de $CaCO_{3(s)}$, donc $A^0 > 0$.

Or l'affinité de la réaction s'exprime par $A = A^0 - RT\ln Q = A^0 - RT\ln\frac{P_{CO_2}}{P^0}$.

Comme le réacteur est ouvert à P_{atm}, la pression partielle peut augmenter localement, mais elle restera toujours bien inférieure à 1 bar. **On a donc toujours $A > 0$ pour $T > 1350\text{ K}$** : selon la thermodynamique, la réaction évolue donc jusqu'à transformation complète du calcaire en chaux.

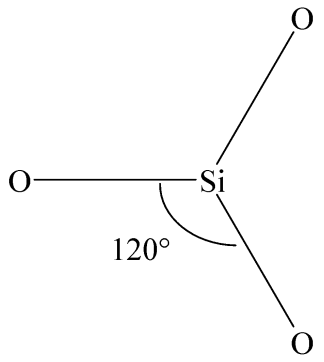
Le choix de 1500 K est dû à une optimisation tenant compte de la cinétique de la réaction, du coût et de la méthode de chauffage du four…

Q12 : Ion SiO_3^{2-} : ion ***métasilicate*** *ou* ***trioxosilicate***
Il faut écrire trois formules de Lewis mésomères équivalentes :



Type VSEPR : AX_3E_0

Il s'agit d'un triangle équilatéral. Les angles et les longueurs sont rigoureusement égaux en raison de l'équivalence des liaisons.



Q13 : $CaO_{(s)} + H_2O \rightleftharpoons CaOH^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

À l'équilibre (solution saturée), $\left[CaOH^+\right] = \left[OH^-\right] = S_{CaO}$; donc

$pH = 14 + \log 1{,}0.10^{-2} = 12{,}0$.

Q14 : $SiO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSiO_3^- + OH^-$

$K_b = \frac{K_e}{K_2} = 10^{-1,3}$

Q15 : L'énoncé guide en disant que le résultat à trouver est très inférieur à 12,0. On peut donc postuler qu'on sera à l'équilibre dans le domaine de prédominance de $HSiO_3^-$ et que les autres espèces acido-basiques du silicium seront négligables.
Par conséquent, la réaction de dissolution s'écrit :

$CaSiO_3 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + HSiO_3^- + OH^-$

À l'équilibre de dissolution, le bilan de matière donne immédiatement :

$\left[Ca^{2+}\right] = \left[HSiO_3^-\right] = \left[OH^-\right] = S_{CaSiO_3} = 3.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; dont on tire

$pH = 14 + \log 3.10^{-4} = 10{,}5$.

On vérifie que les autres espèces du silicium n'étaient pas à prendre en compte :

$\left[SiO_3^{2-}\right] = \frac{S_{CaSiO_3}^{\ 2}}{K_b} = 1{,}8.10^{-6}$ mol.L^{-1} $<< \left[HSiO_3^-\right]$ sans problème.

$\left[SiO_{2(aq)}\right] = \frac{h\left[HSiO_3^-\right]}{K_1} = 3{,}8.10^{-5}$ mol.L^{-1} $<< \left[HSiO_3^-\right]$ (mais tout juste…).

On trouve bien un pH très inférieur à 12,0 ; c'est donc la chaux qui est la principale responsable de la basicité de l'eau d'infiltration des bétons.

Remarque : l'énoncé attendait visiblement une autre méthode. « Utiliser ce résultat (…) en effectuant le calcul à partir de la constante d'équilibre déterminée à la question précédente ». Il semble que le raisonnement attendu était donc : la solubilité du silicate de calcium étant $S_{CaSiO_3} = 3.10^{-4}\ \text{molL}^{-1}$ *, il se dissout en libérant une concentration apportée de* 3.10^{-4} *en ions* SiO_3^{2-} *. Ceux-ci étant une base faible, ils réagissent avec l'eau selon l'équilibre écrit à la question Q13. Soit* x *l'avancement, on trouve* x *en résolvant* $K_b = \frac{x^2}{3.10^{-4} - x}$ *, qui donne* $x \approx 3.10^{-4}\ \text{mol.L}^{-1}$ *...*

Quant à la méthode « rapide » suggérée, il semble qu'il faille dire : une base faible très diluée se comporte comme une base forte, on peut donc supposer que la réaction de la question Q13 est quasi-totale et postuler sans calcul $x \approx 3.10^{-4}\ \text{mol.L}^{-1}$ *. Il faut alors vérifier l'hypothèse… Mais cette propriété n'est pas vraiment au programme de PSI.*

Q16 : Lorsque CO_2 est en défaut, il se dissout sous sa forme la plus basique, soit CO_3^{2-}, qui précipite avec les ions Ca^{2+} libérés par la chaux. On peut résumer cela en :
$CO_{2(aq)} + CaO_{(s)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)}$. C'est la **carbonatation du béton**.
Elle conduit à la consommation de la chaux.

Lorsque la chaux est épuisée, le pH de l'eau d'infiltration peut diminuer. Le calcaire est alors redissous en hydrogénocarbonate de calcium.
$CO_{2(aq)} + CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + 2\ HCO_3^-{}_{(aq)}$

Lors de cette acidification du béton due à l'acidité de CO_2, non seulement le calcaire est redissous, mais également la couche passivante des armatures en acier du béton armé. Celles-ci peuvent alors être corrodées : voir paragraphe suivant.

II. Les armatures en fer et leur corrosion

Q17 : Maille cubique avec un atome sur chaque sommet et un au centre du cube, soit $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes par maille.

Coordinence : $c = 8$

Compacité : $\gamma = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}$, où le paramètre a est lié au rayon R par la tangence sur la grande diagonale : $a\sqrt{3} = 4R$. Donc $\gamma = 2 \times \frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 = \pi\frac{\sqrt{3}}{8} = 68\%$.

Q18 : On classe les espèces par nombre d'oxydation, puis on identifie les couples acido-basiques.

- $n.o. = +\text{III}$ pour Fe^{3+} et $FeOOH$

$Fe^{3+} + 3\,OH^- \rightleftharpoons FeOOH + H_2O$ donc 1 = Fe^{3+} et 2 = $FeOOH$

- $n.o. = +\text{II}$ pour Fe^{2+}, $Fe(OH)_2$ et $HFeO_2^-$

$Fe^{2+} + 2\,OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons HFeO_2^- + H_2O$,

donc 3 = Fe^{2+}, 4 = $Fe(OH)_2$ et 5 = $HFeO_2^-$

- $n.o. = 0$ pour Fe = 6

Q19 : La courbe en pointillés supérieure est celle du couple O_2 / H_2O. Elle montre qu'une eau chargée en O_2 impose à $pH = 12$ un potentiel de l'ordre de $+0{,}5\text{V} / \text{ESH}$, zone où la forme stable du fer est $(FeOOH)_s$.

Le fer est donc oxydé selon : $4\,Fe + 3\,O_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons 4\,FeOOH$

Q20 : $FeOOH + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3$

Q21 : Un produit de corrosion solide est passivant s'il est ***adhérent***, ***étanche***, ***continu***, ***inerte***…

Q22 : Une protection cathodique consiste à maintenir le métal dans sa zone **d'immunité**.

Le diagramme montre que Fe est stable à $pH = 12$ pour $E <\approx -0{,}85\text{ V} / \text{ESH}$.

Avec la surtension souhaitée, il faut donc porter le fer à $E \approx -0{,}95\text{ V} / \text{ESH}$; on est alors largement dans le domaine d'existence du fer métallique.

Par rapport à l'ECS : $E = -0{,}95 - 0{,}25 = -1{,}20$ V

Q23 : On veut produire des ions OH^- par électrolyse de l'eau :

$2\,H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2 + 2\,OH^-$

C'est une réduction, il s'agit donc comme en Q22 d'une protection **cathodique**.
Étant donnée la forte surtension du couple de réduction de l'eau sur une électrode de fer, le potentiel à appliquer est beaucoup plus bas qu'en Q22 (« forte polarisation ») pour obtenir une cinétique significative. Mais ces fortes polarisations ne seraient qu' « épisodiques ».