

PARTIE A : Obtention d'un ciment

I. Elaboration à partir du calcaire

I.1. a. $\text{Ca } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

I.1. b. $\text{Sr } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$ $Z = 38$

I.1. c. Lewis CO_3^{2-}

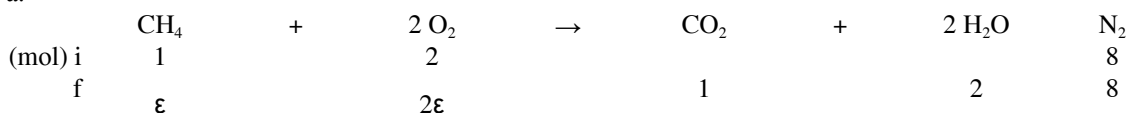
I.2. a. $\Delta_r H^\circ_1 = 419 \text{ kJ.mol}^{-1}$

I.2. b. $\Delta_r C_p^\circ_1 = 0$

I.3. a. $Q_p = \Delta_r H^\circ_1 (\xi_f - \xi_i)$

I.3. b. pour transformer une tonne de carbonate, $Q_p = 10000. (1/3) . \Delta_r H^\circ_1 = 1,4.10^9 \text{ J}$.

I.4. a.



I.4. b. $\Delta_r H^\circ_2 \times 1 + (T_F - 298) . [8 C_p^\circ(\text{N}_2) + 2 C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + C_p^\circ(\text{CO}_2)] = 0$ d'où $T_F = 2760 \text{ K}$

I.4. c. $Q_p - (1700 - 2760) . [8 C_p^\circ(\text{N}_2) + 2 C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + C_p^\circ(\text{CO}_2)] . x = 0$ d'où $x = 3918 \text{ mol}$ soit 62,7 tonnes

II. Elaboration à partir du gypse

II.1.a. $v = 6+2-4-2 = 2$

II.1.b. En partant uniquement de CaSO_4 et SiO_2 , SO_2 et O_2 sont créés par 4 en proportions stoechiométriques, ce qui impose une relation supplémentaire donc $v = 1$. En conséquence, il suffit de fixer T pour connaître toutes les pressions partielles.

II.1.c. $K^\circ_3 = P(\text{SO}_3)/P^\circ$

$P(\text{SO}_3) = K^\circ_3 P^\circ$

$K^\circ_4 = P(\text{O}_2) . P(\text{SO}_2)^2 / P(\text{SO}_3)^2 . P^\circ$ avec $P(\text{SO}_2) = 2 P(\text{O}_2)$

$P(\text{O}_2) = [K^\circ_4 . P^{\circ 3} . K^\circ_3^2 / 4]^{1/3}$

$P(\text{SO}_2) = 2 P^\circ [K^\circ_4 . K^\circ_3^2 / 4]^{1/3}$

II.1.d. $\text{AN} : P(\text{SO}_3) = 0,95 \text{ bar}$

$P(\text{O}_2) = 4,48 \text{ bar}$

$P(\text{SO}_2) = 8,96 \text{ bar}$

II.2.a. $n(\text{SO}_3) = 8,16.10^{-2} \text{ mol} = \xi_3 - 2\xi_4$ et $n(\text{O}_2) = 3,85.10^{-1} \text{ mol} = \xi_4$

donc $\xi_3 = 0,85 \text{ mol}$ et $\xi_4 = 0,38 \text{ mol}$ d'où $n(\text{CaSO}_4) = n(\text{SiO}_2) = 0,15 \text{ mol}$

II.2.b. pas d'effet de l'addition d'un solide sur la position de l'équilibre.

II.3. Rupture d'équilibre par augmentation du volume : $\xi_3 = 1 \text{ mol}$ donc $n(\text{SO}_3) = 1 - 2\xi_4$ et $n(\text{O}_2) = \xi_4$ donc

$V [P(\text{SO}_3) + 2 P(\text{O}_2)] = RT$ et $V = 11,7.10^{-3} \text{ m}^3$

II.4.a. $A_5 = RT \ln K^\circ_5 - RT \ln [P(\text{SO}_3)/P^\circ]$

II.4.b. $P(\text{SO}_3) = 0,95 \text{ bar}$ donc $A_5 = -137,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$: pas de CaO .

PARTIE B : Propriétés chimiques du ciment hydraté

I. Propriétés basiques

I.1. $K_s = 4s^3$ donc $s = 1,2 \cdot 10^{-2}$ M et $pH = 12,4$

I.2.a. $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

I.2.b. $[OH^-]_s = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}$ donc $C = 5 \cdot 0,012 = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$, soit un pH de $12,8 > 12,4$: une autre espèce doit contribuer à la basicité du milieu.

I.2.c. titrage BF par AF .

I.3.a. $Ca(OH)_2 + 2 H^+ \rightarrow Ca^{2+} + 2 H_2O$ avec une constante de $10^{22,8}$

I.3.b. Dissolution totale : $[Ca^{2+}] = 0,04$ M d'où $[OH^-] = 1,25 \cdot 10^{-2}$ M , $pH = 12,1$.

Par EN, $[Cl^-] = 0,07$ M

II. Le béton armé

II.1.a. A : Fe^{3+} B : Fe_2O_3 C : Fe^{2+} D : Fe

II.1.b. $3 H_2O + 2 Fe \rightarrow Fe_2O_3 + 3 H_2$

II.1.c. Corrosion peu probable car dégagement de H_2 difficile (milieu non poreux) et effet de passivation par Fe_2O_3

II.2. A partir de $pH = 9,6$, l'oxydation du fer conduit à l'ion fer (II), il y donc corrosion.

III. Le béton cellulaire

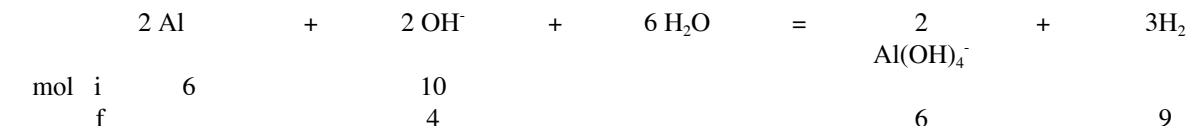
II.1. Passage du DO 0 au DO +III

III.2.a. Potentiel standard du couple H^+/H_2 plus élevé que celui du couple Al^{3+}/Al : oxydation de l'aluminium en solution acide.

III.2.b. $2 Al + 6 H_3O^+ \rightarrow 2 Al^{3+} + 3 H_2 + 6 H_2O$ $K = 10^{168}$

III.2.c. $K_6 = K \beta^2 K_e^6 = 10^{154}$ favorisée ...

III.3.a.



$V = 2,23 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$

III.3.b. $pH = 12,6$ et $[Al(OH)_4^-] = 0,06$ M

III.4.a. $[Al^{3+}] = 2,4 \cdot 10^{-31}$ M et $[OH^-] = 10^{-1,4}$ M donc $[Al^{3+}].[OH^-]^3 = 1,5 \cdot 10^{-35} < K_{s2}$

III.4.b. $pH = 10$